

УДК 548.31

## ФТОРООКСАЛАТОУРАНИЛАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ: СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. В. Н. Сerezькин<sup>a</sup>, \*, М. С. Григорьев<sup>b</sup>, М. В. Сукачева<sup>a</sup>,  
В. Ю. Лосев<sup>a</sup>, Л. Б. Сerezькина<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева,  
ул. Академика Павлова, 1, Самара, 443011 Россия

<sup>b</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр-т, 1, корп. 4, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: serezhkin@samsu.ru

Поступила в редакцию 16.08.2023 г.

После доработки 03.10.2023 г.

Принята к публикации 16.10.2023 г.

Методом рентгеноструктурного анализа впервые изучено строение кристаллов  $\text{Na}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (I),  $\text{K}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3]$  (II),  $\text{K}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (III) и  $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (IV). Урансодержащими структурными единицами являются комплексы  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3]^{3-}$  (для I и II),  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}]^{3-}$  (III) и  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}]^-$  (IV) с кристаллохимическими формулами  $\text{A}(\text{B}^{01})\text{M}_3^1$ ,  $\text{A}(\text{B}^{01})_2\text{M}^1$  и  $\text{A}(\text{Q}^{02})\text{M}^1$  ( $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$ ;  $\text{B}^{01}$  или  $\text{Q}^{02} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ;  $\text{M}^1 = \text{F}^-$ ) соответственно. Во всех соединениях атомы U(VI) реализуют пентагонально-бипирамидальную координацию, причем в I–III комплексы уранила имеют одноядерное строение, а в кристаллах IV – цепочечную структуру, аналогичную известной для  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Полученные результаты позволяют считать, что резкий рост растворимости тригидрата оксалата уранила в водных растворах при добавлении фторидов обусловлен эффектом структурной деполимеризации координационных полимеров в присутствии фторид-ионов. Выполнен полуэмпирический расчет и сопоставлены рассчитанные и экспериментальные частоты колебаний в ИК-спектрах II и IV.

**Ключевые слова:** комплексы уранила, фториды, оксалаты, кристаллическая структура, ИК-спектры

**DOI:** 10.31857/S0044457X24020054 **EDN:** ZHSYUR

### ВВЕДЕНИЕ

Как известно, фторсодержащие соединения урана образуются на некоторых стадиях химической переработки урансодержащих руд и материалов, в частности при растворении ТВЭЛ в смеси плавиковой и азотной кислот [1]. В отличие от “тяжелых” галогенид-ионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), фторид-ионы реализуют очень прочные связи с катионами  $\text{UO}_2^{2+}$  и поэтому занимают одно из первых мест в известном ряду взаимного замещения лигандов в координационной сфере ионов уранила [1–4]. Поскольку при гидротермальном синтезе кристаллов соединений U(VI) в последние десятилетия часто используют водные растворы HF, неудивительно, что фторид-ионы содержатся в структуре кристаллов разнообразных комплексов урана. В частности, в кристаллоструктурных базах данных [5, 6] в настоящее время имеются сведения для ~130 соединений U(VI), содержащих ~200 координационных полиэдров (КП) состава  $\text{UO}_b\text{F}_c$  при  $b \geq 2$  и  $c \neq 0$ .

Несмотря на значительный объем накопленной информации, исследование топологии структурных

группировок, образованных атомами U(VI), F и O, независимо от природы, состава и строения кислородсодержащих лигандов, было проведено только недавно [7]. Выяснилось, что в подавляющем большинстве известных комплексов  $\text{UO}_b\text{F}_c$  при  $b \geq 2$  и  $c \neq 0$  атомы U(VI) проявляют координационное число (КЧ) 7 и образуют КП в виде пентагональной бипирамиды, на главной оси которой находятся атомы кислорода почти линейного иона  $\text{UO}_2^{2+}$  с  $d(\text{U}=\text{O}) \sim 1.77 \text{ \AA}$ . В то же время альтернативное КЧ 8 и КП в форме гексагональной бипирамиды, считавшиеся некоторое время наиболее вероятными для фторсодержащих комплексов U(VI) [1], реализуются очень редко. Так, на сегодняшний день известны только три структуры такого рода:  $\text{UO}_2\text{F}_2$  {31630} [8],  $(\text{H}_3\text{O})[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  {UJUBEG} [9] и  $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2)_6[(\text{UO}_2)_5(\text{HPO}_4)_3(\text{PO}_4)\text{F}_4]_2$  {TONDAC} [10]. В фигурных скобках здесь и далее указан числовой или буквенный код соединения в базе кристаллоструктурных данных [5] или [6] соответственно.

Цель настоящей работы — исследование строения и некоторых свойств фторооксалатоура-

нилатов  $\text{Na}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (I),  $\text{K}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3]$  (II),  $\text{K}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (III) и  $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (IV). К настоящему времени рентгенографически охарактеризован только триклинный  $\text{Na}_3\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  {DIKKOX} (V) [11], который отличается от I не только степенью гидратации, но и симметрией кристаллов. Как известно, при аффинажных операциях в химии U(VI) иногда используют осаждение малорастворимого  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (VI), растворимость которого в присутствии фторида натрия из-за образования I (или V) увеличивается в ~1000 раз [1, 12]. К сожалению, из-за недостаточно высокого качества кристаллов V авторы [11] не смогли установить позиции атомов водорода, что осложняет понимание на атомарно-молекулярном уровне причины указанного резкого увеличения растворимости при переходе от VI к V или I. Отметим также, что в работе [11] указаны параметры ячейки триклинного III, который зарегистрирован в CSD с рефкодом {DIKLOY}, хотя для этих кристаллов не были определены пространственная группа симметрии и координаты каких-либо атомов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез I.** В работе [13] приведена методика синтеза кристаллов  $\text{Na}_3\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , которая заключается в предварительном растирании твердых  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и NaF, взятых в стехиометрических количествах, дальнейшем растворении сухой смеси в воде и испарении полученного раствора на воздухе до кристаллизации. Выделившиеся кристаллы быстро отфильтровывали под вакуумом, промывали водой, быстро спиртом и эфиром и помещали в плотно закрытые бьюксы (по данным авторов, хранение кристаллов на воздухе приводило к их выветриванию, помутнению и разрушению) [13]. Для синтеза фторооксалатоуранилата натрия нами была использована видоизмененная методика. К тригидрату оксалата уранила приливали при перемешивании водный раствор NaF (реагенты имели квалификацию “ч. д. а.”, мольное отношение  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O} : \text{NaF} = 3$ ). Полученный раствор подвергали медленному испарению на воздухе. Через 4–5 сут формировались желтые кристаллы, которые отфильтровывали, быстро промывали только холодной водой и высушивали выдерживанием на воздухе. В итоге вместо триклинного гексагидрата V был получен ромбический тетрагидрат  $\text{Na}_3\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (I). Структура соединения определена с помощью РСА и изучены некоторые свойства. Выход составил 71%. Ниже представлены результаты химического анализа.

Для I вычислено, %: U 42.81.

Найдено, %: U 41.9.

**Синтез II.** К предварительно полученному по методике [1]  $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  (0.200 г, 0.227 ммоль) добавляли  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ч. д. а., 0.213 г, 2.27 ммоль) в мольном соотношении 1 : 10. Реакционную смесь растворяли при перемешивании и нагревании до 80–90°C в минимальном количестве воды (рН раствора 4). Полученный раствор подвергали медленному испарению на воздухе. Через 8–10 сут выделялись желтые пластинчатые кристаллы. Выход ~64%. Ниже даны результаты химического анализа.

Для  $\text{K}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3]$  вычислено, %: U 44.74.

Найдено, %: U 44.1.

**Синтез III.**  $\text{K}_3\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F} \times 3\text{H}_2\text{O}$  получен по методике [13]. Результаты химического анализа показаны ниже.

Для III вычислено, %: U 37.42.

Найдено, %: U 37.9.

Отметим, что все линейные параметры триклинной элементарной ячейки III (табл. 1) оказались меньше указанных для {DIKLOY} [11] в среднем на ~1%, что и следовало ожидать, поскольку съемка дифракционной картины III была выполнена при температуре на 200 К ниже, чем для {DIKLOY}.

**Синтез IV.** В качестве исходных веществ в синтезе использовали  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и CsF, чистота которых отвечала квалификации “ч. д. а.”. К  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.2073 г, 0.503 ммоль) и CsF (0.2290 г, 1.508 ммоль) приливали 10 мл воды и нагревали полученную смесь на кипящей водяной бане до полного растворения. Исходное мольное соотношение реагентов составляло 1 : 3, рН раствора был равен 3. Полученный раствор подвергали медленному испарению на воздухе. Через 3–4 сут из раствора формировались игольчатые желтые кристаллы. Выход составил ~68%. Ниже представлены результаты химического анализа.

Для IV вычислено, %: U 45.08.

Найдено, %: U 44.3.

**Рентгенодифракционные эксперименты** проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Карра Арех II. Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных [14]. В экспериментально определенные значения интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [15] для кристаллов I, III, IV и TWINABS [16] для двойникового кристалла II. В кристалле II второй домен повернут

**Таблица 1.** Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур  $\text{Na}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (I),  $\text{K}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3]$  (II),  $\text{K}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (III) и  $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (IV)

| Параметр  | I                           | II                          | III                        | IV                         |
|---|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Сингония  | Ромбическая                 | Триклинная                  | Триклинная                 | Моноклинная                |
| Пр. гр., $Z$  | $R\bar{3}m$ , 4             | $P\bar{1}$ , 4              | $P\bar{1}$ , 2             | $P2_1$ , 4                 |
| $a$ , Å   | 7.9967(6)                   | 9.6816(14)                  | 6.6530(7)                  | 5.4954(4)                  |
| $b$ , Å   | 21.0920(15)                 | 10.2744(15)                 | 9.1049(10)                 | 16.2258(12)                |
| $c$ , Å   | 7.2524(5)                   | 10.6125(15)                 | 12.1197(13)                | 9.6277(6)                  |
| $\alpha$ , град   | 90                          | 104.008(5)                  | 96.372(4)                  | 90                         |
| $\beta$ , град  | 90                          | 97.041(5)                   | 90.714(4)                  | 98.509(2)                  |
| $\gamma$ , град   | 90                          | 108.774(5)                  | 93.193(4)                  | 90                         |
| $V$ , Å <sup>3</sup>  | 1223.24(15)                 | 946.4(2)                    | 728.35(14)                 | 849.03(10)                 |
| $\rho$ , г/см <sup>3</sup>  | 3.020                       | 3.736                       | 2.902                      | 4.130                      |
| Излучение ( $\lambda$ , Å)  | MoK $\alpha$ (0.71073)      |                             |                            |                            |
| $\mu$ , мм <sup>-1</sup>  | 13.458                      | 18.522                      | 12.075                     | 23.360                     |
| $T$ , К   | 100(2)                      |                             |                            |                            |
| Размеры кристалла, мм   | 0.40 × 0.08 × 0.06          | 0.18 × 0.14 × 0.04          | 0.30 × 0.16 × 0.01         | 0.14 × 0.06 × 0.04         |
| Метод уточнения   | Полноматричный МНК по $F^2$ |                             |                            |                            |
| $\theta_{\text{max}}$ , град  | 29.996                      | 29.999                      | 29.999                     | 29.992                     |
| Область $h, k, l$   | $-11 < h < 11$              | $-13 < h < 13$              | $-9 < h < 9$               | $-7 < h < 7$               |
|   | $-29 < k < 29$              | $-14 < k < 14$              | $-12 < k < 12$             | $-22 < k < 22$             |
|   | $-10 < l < 8$               | $-14 < l < 14$              | $-17 < l < 15$             | $-13 < l < 13$             |
| Число отражений:<br>измеренных/независимых ( $N_1$ ),<br>$R_{\text{int}}/c I > 1.96\sigma(I)$ ( $N_2$ ) | 20194/1913,<br>0.0621/1705  | 23086/13231,<br>0.0845/9991 | 12407/4226,<br>0.0786/3322 | 18570/4936,<br>0.0398/4645 |
| Число уточняемых параметров   | 112                         | 272                         | 199                        | 230                        |
| $R_1$ по $N_2$  | 0.0228                      | 0.0768                      | 0.0496                     | 0.0261                     |
| $wR_2$ по $N_1$   | 0.0481                      | 0.2202                      | 0.1060                     | 0.0447                     |
| $S$   | 1.117                       | 1.035                       | 0.999                      | 1.044                      |
| Остаточная электронная плотность<br>(min/max), e/Å <sup>3</sup>   | -2.499/1.613                | -7.929/6.607                | -3.030/2.966               | -1.245/1.304               |

относительно первого на  $180^\circ$  вокруг нормали к плоскости (100). Структура IV псевдоцентросимметрична, однако уточнение в центросимметричной пр. гр.  $P2_1/n$  не позволяет получить  $R_1$  ниже  $\sim 0.17$ . Структуры расшифрованы прямым методом SHELXS97 [17] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов SHELXL-2018/3 [18] по  $F^2$  по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы H в структурах I и IV локализованы из разностных Фурье-синтезов электронной плотности и уточнены с ограничением расстояний O–H. В структуре III атомы H не локализованы.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента и окончательные значения факторов недостоверности для кристаллов I–IV приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы КП атомов урана(VI) и параметры водородных связей в I и IV указаны в табл. 2. КЧ атомов в структурах рассчи-

таны с помощью метода пересекающихся сфер [19]. Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 2283794, 2283795, 2283796 и 2283797 для I, II, III и IV соответственно.

**ИК-спектры** записаны на ИК-Фурье-спектрометре ФТ-801 при комнатной температуре в области  $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили прессованием таблеток с KBr.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В структурах I и III содержится по одному, а в II и IV — по два кристаллографически независимых атома U(VI). В кристаллах I они занимают частные позиции с точечной симметрией  $C_5$ , а во всех остальных случаях находятся в общих позициях с симметрией  $C_1$ . По данным метода пересекающихся сфер, все атомы урана имеют КЧ = 7 и обра-

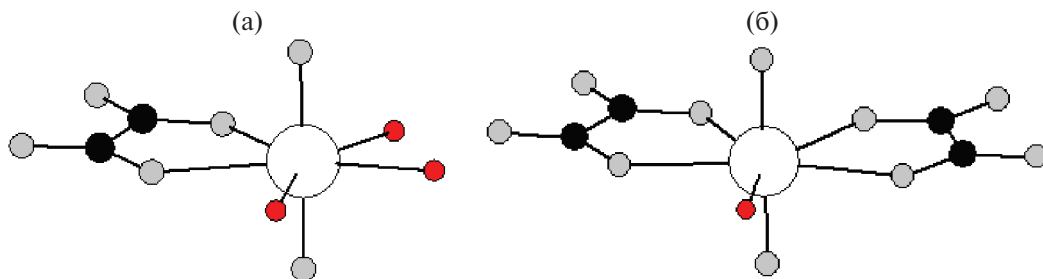


Рис. 1. Строение одноядерных комплексов  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3]^{3-}$  в структурах I или II (а) и  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}]^{3-}$  в структуре III (б).

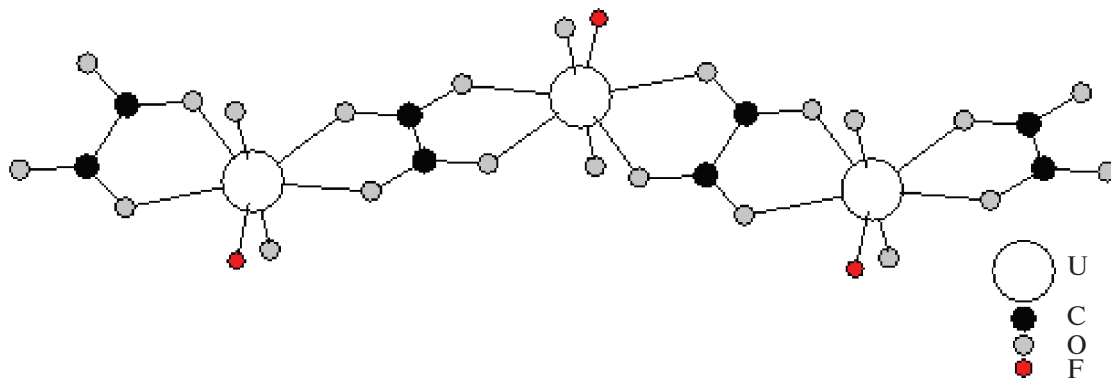


Рис. 2. Фрагмент цепи  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}]^-$  в структуре IV.

зуют КП в виде пентагональных бипирамид. На главной оси этих бипирамид находятся атомы кислорода ионов  $\text{UO}_2^{2+}$ , для которых  $d(\text{U}=\text{O})$  лежат в области 1.768–1.810 Å (табл. 2). Из пяти экваториальных атомов в структурах I, II (рис. 1а), III (рис. 1б) и IV (рис. 2) соответственно 3, 3, 1 и 1 являются фторид-ионами, а остальные представляют собой атомы кислорода оксалат-ионов. Все фторид-ионы по отношению к урану являются монодентатными концевыми лигандами и, согласно [20], имеют тип координации  $\text{M}^1$ . В кристаллах I–III оксалат-ионы проявляют наиболее характерный для них бидентатный тип координации  $\text{B}^{01-5}$  [20], при котором возникает пятичленный металлоцикл (рис. 1). И только в структуре IV оксалат-ионы реализуют мостиковый *бис*-бидентатный (или квадридентатный) тип координации  $\text{Q}^{02-55}$ , при котором одновременно образуются пятичленные металлоциклы с двумя атомами урана.

В структурах I–IV экваториальные связи  $\text{U}-\text{O}$  (2.35–2.48 Å) длиннее, чем связи  $\text{U}-\text{F}$  (2.19–2.30 Å, табл. 2). Объем полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов U(VI), которые имеют форму пентагональной призмы и в структурах I и II дуальны КП состава  $\text{UO}_2(\text{O}_2\text{F}_3)$ , лежит в области 8.76–8.80 Å<sup>3</sup> (среднее 8.77(2) Å<sup>3</sup>). Для КП  $\text{UO}_2(\text{O}_4\text{F})$  в структурах III и IV объем ПВД атомов урана находится в диа-

пазоне 9.02–9.21 Å<sup>3</sup> (в среднем 9.11(10) Å<sup>3</sup>). В пределах погрешности указанные объемы ПВД хорошо согласуются с известными средними значениями для атомов U(VI) в комплексах *цис*- $\text{UO}_2(\text{O}_2\text{F}_3)$  (8.79(13) Å<sup>3</sup>) и  $\text{UO}_2(\text{O}_4\text{F})$  (9.01(9) Å<sup>3</sup>) [7]. Данные для I–IV подтверждают, что для гетеролигандных комплексов  $\text{UO}_b\text{F}_c$  при  $b \geq 2$  и  $c \neq 0$  объем ПВД атомов U(VI) закономерно уменьшается с ростом параметра  $\lambda = c/(b + c)$  [7].

Уранилсодержащими группировками в изученных кристаллах являются одноядерные комплексы  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3]^{3-}$  (I и II) (рис. 1а),  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}]^{3-}$  (III) (рис. 1б) и цепи  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}]^-$  (IV) (рис. 2) с кристаллохимическими формулами  $\text{A}(\text{B}^{01})\text{M}^1_3$ ,  $\text{A}(\text{B}^{01})_2\text{M}^1$  и  $\text{A}(\text{Q}^{02})\text{M}^1$  соответственно, где  $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{B}^{01}$  или  $\text{Q}^{02} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , а  $\text{M}^1 = \text{F}^-$ . В структурах I–IV комплексные урансодержащие анионы связаны в трехмерный каркас электростатическими взаимодействиями с внешнесферными катионами R ( $\text{R} = \text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  или  $\text{Cs}^+$ ), а также совокупностью координационных связей  $\text{R}-\text{F}$  или  $\text{R}-\text{O}$ , в образовании которых участвуют фторид-ионы, а также атомы кислорода ионов уранила, оксалат-ионов или молекул воды.

Структуры I–IV содержат 3, 6, 3 и 2 кристаллографически независимых атома R соответственно. Каждый из них образует гетеролигандные КП со-



става  $\text{RF}_x\text{O}_y(\text{H}_2\text{O})_z$ , при этом сумма  $x + y + z$  определяет КЧ атомов R, которое лежит в диапазоне от 6 до 9. Как и следовало ожидать, объем ПВД атомов R в ряду Na–K–Cs закономерно увеличивается и, независимо от КЧ, в среднем равен 14.0(8), 19.6(1.0) и 26.4(2) Å<sup>3</sup>. За счет связей R–F и R–O в структуре I атомы Na образуют шестиядерные цепочечные centrosимметричные группировки состава  $\text{Na}_6\text{F}_6\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_8$  (рис. 3). В безводной структуре II атомы K и связанные с ними атомы O и F образуют 3D-каркас состава  $\text{K}_3\text{F}_3\text{O}_6$ , в пустотах которого размещаются атомы U и C. В то же время в родственном кристаллогидрате III атомы K и связанные с ними атомы O и F образуют 2D-слои состава  $\text{K}_3\text{FO}_{12}$ , перпендикулярные направлению [001]. В пустотах таких слоев находятся все атомы U и половина атомов C. Вторая половина атомов углерода располагается на поверхности указанных слоев и соединяет их в 3D-каркас за счет ковалентных связей C–O, поскольку два атома кислорода каждой карбоксильной группы поверхностных оксалат-ионов принадлежат разным соседним слоям. На поверхности слоев  $\text{K}_3\text{FO}_{12}$  находятся также и атомы кислорода молекул воды ( $\text{O}_w$ ), которые связаны с ионами калия. Отметим, что для III не удалось определить позиции атомов H. Однако

с учетом данных [21, 22] наличие граней ПВД, отвечающих межслоевым контактам с  $d(\text{O}_w - \text{O}_w) \sim 2.9$  Å с телесными углами в области 13–16% от полного телесного угла 4π стерадиан, дает основание считать, что соседние слои  $\text{K}_3\text{FO}_{12}$  в III соединены между собой также и за счет водородных связей с участием молекул воды.

В структуре IV атомы Cs содержатся в составе цепей  $\text{Cs}_2\text{F}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2$ , которые проходят параллельно направлению [001]. В этой же структуре ионы уранила и оксалат-ионы входят в состав цепей  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}]^-$  (рис. 2) с кристаллохимической формулой  $\text{A}(\text{Q}^{02})\text{M}^1$ , которые имеют такое же строение, как и цепи  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$  в тригидрате оксалата уранила. Благодаря принадлежности к той же самой кристаллохимической группе  $\text{A}(\text{Q}^{02})\text{M}^1$  период повторяемости для цепей  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$  (они распространяются параллельно направлению [101]) в охарактеризованных кристаллах  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [23–25] или дейтерированном аналоге  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{D}_2\text{O}$  [26] почти совпадает с установленным для фторидсодержащего комплекса IV. Так, для цепей  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}]^-$  (в IV они распространяются параллельно направлению [101]) период повторяемости равен 11.771 Å. В то же время в тригидрате оксалата

**Таблица 2.** Основные геометрические параметры полиэдров урана(VI) и параметры водородных связей в структурах фторооксалатоуранилатов

| Na <sub>3</sub> [UO <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )F <sub>3</sub> ] × 4H <sub>2</sub> O (I) |               |        |           |                     |           |           |
|---|---------------|--------|-----------|---------------------|-----------|-----------|
| Связь   | d, Å          | Ω, % * | Угол      | ω, град             |           |           |
| Пентагональные бипирамиды UO <sub>4</sub> F <sub>3</sub>  |               |        |           |                     |           |           |
| U–O1  | 1.789(3)      | 20.60  | O1UO2     | 178.48(17)          |           |           |
| U–O2  | 1.807(3)      | 20.76  | O3UO3     | 65.49(11)           |           |           |
| U–O3 × 2  | 2.416(2)      | 10.38  | O3UF2 × 2 | 71.64(8)            |           |           |
| U–F1  | 2.298(3)      | 12.19  | F1UF2 × 2 | 75.76(6)            |           |           |
| U–F2 × 2  | 2.240(2)      | 12.86  |           |                     |           |           |
| Параметры водородных связей (BC)**  |               |        |           |                     |           |           |
| D–H…A   | Расстояние, Å |        |           | Угол<br>D–H…A, град | Ω(D–H), % | Ω(H…A), % |
|   | D–H           | H…A    | D…A       |                     |           |           |
| O5–H1…O4  | 0.825         | 2.169  | 2.969     | 163.39              | 32.54     | 17.49     |
| O6–H2…F1  | 0.838         | 1.882  | 2.718     | 174.89              | 32.67     | 20.85     |
| O6–H3…F2  | 0.851         | 2.242  | 3.011     | 150.14              | 31.89     | 18.22     |
| O7–H4…O4  | 0.845         | 2.022  | 2.834     | 161.08              | 32.66     | 17.76     |
| K <sub>3</sub> [UO <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )F <sub>3</sub> ] (II)                     |               |        |           |                     |           |           |
| Связь   | d, Å          | Ω, % * | Угол      | ω, град             |           |           |
| Пентагональные бипирамиды UO <sub>4</sub> F <sub>3</sub>  |               |        |           |                     |           |           |
| U1–O1   | 1.805(11)     | 20.31  | O1U1O2    | 178.7(6)            |           |           |
| U1–O2   | 1.787(11)     | 20.73  | O3U1O5    | 65.1(4)             |           |           |
| U1–O3   | 2.481(14)     | 10.57  | O3U1F1    | 75.0(4)             |           |           |
| U1–O5   | 2.425(14)     | 9.89   | F1U1F2    | 75.8(4)             |           |           |
| U1–F1   | 2.204(10)     | 13.26  | F2U1F3    | 74.8(4)             |           |           |

| Связь   | $d, \text{Å}$          | $\Omega, \% ^*$ | Угол         | $\omega, \text{град}$        |                          |                                      |
|---|------------------------|-----------------|--------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| U1–F2   | 2.235(12)              | 12.35           | O5U1F3       | 72.8(4)                      |                          |                                      |
| U1–F3   | 2.226(9)               | 12.89           |              |                              |                          |                                      |
| U2–O7   | 1.804(11)              | 20.32           | O7U2O8       | 175.7(6)                     |                          |                                      |
| U2–O8   | 1.810(11)              | 20.69           | O9U2O11      | 64.5(4)                      |                          |                                      |
| U2–O9   | 2.463(13)              | 9.42            | O9U2F4       | 67.6(4)                      |                          |                                      |
| U2–O11  | 2.466(14)              | 9.57            | F4U2F5       | 82.2(4)                      |                          |                                      |
| U2–F4   | 2.201(9)               | 13.33           | F5U2F6       | 78.1(4)                      |                          |                                      |
| U2–F5   | 2.224(12)              | 13.63           | O11U2F6      | 67.7(4)                      |                          |                                      |
| U2–F6   | 2.229(9)               | 13.04           |              |                              |                          |                                      |
| $\text{K}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (III) |                        |                 |              |                              |                          |                                      |
| Связь   | $d, \text{Å}$          | $\Omega, \% ^*$ | Угол         | $\omega, \text{град}$        |                          |                                      |
| Пентагональные бипирамиды $\text{UO}_6\text{F}$   |                        |                 |              |                              |                          |                                      |
| U–O1  | 1.793(5)               | 20.96           | O1UO2        | 179.1(2)                     |                          |                                      |
| U–O2  | 1.788(5)               | 21.11           | O3UO5        | 66.4(2)                      |                          |                                      |
| U–O3  | 2.352(6)               | 11.79           | O5UO7        | 67.12(19)                    |                          |                                      |
| U–O5  | 2.419(6)               | 10.52           | O7UO9        | 66.6(2)                      |                          |                                      |
| U–O7  | 2.424(6)               | 10.45           | O3UF         | 81.2(2)                      |                          |                                      |
| U–O9  | 2.374(5)               | 11.30           | O9UF         | 78.7(2)                      |                          |                                      |
| U–F   | 2.209(5)               | 13.87           |              |                              |                          |                                      |
| $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IV)      |                        |                 |              |                              |                          |                                      |
| Связь   | $d, \text{Å}$          | $\Omega, \% ^*$ | Угол         | $\omega, \text{град}$        |                          |                                      |
| Пентагональные бипирамиды $\text{UO}_6\text{F}$   |                        |                 |              |                              |                          |                                      |
| U1–O1   | 1.777(7)               | 21.45           | O1U1O2       | 179.1(5)                     |                          |                                      |
| U1–O2   | 1.774(7)               | 21.14           | O5U1O7       | 66.3(3)                      |                          |                                      |
| U1–O5   | 2.411(7)               | 11.04           | O7U1O11      | 72.3(3)                      |                          |                                      |
| U1–O7   | 2.428(8)               | 10.66           | O9U1O11      | 66.9(3)                      |                          |                                      |
| U1–O9   | 2.434(7)               | 10.53           | O5U1F1       | 79.5(2)                      |                          |                                      |
| U1–O11  | 2.397(8)               | 11.09           | O9U1F1       | 76.4(2)                      |                          |                                      |
| U1–F1   | 2.191(6)               | 14.09           |              |                              |                          |                                      |
| U2–O3   | 1.780(7)               | 21.24           | O3U2O4       | 179.5(5)                     |                          |                                      |
| U2–O4   | 1.768(7)               | 21.66           | O6U2O8       | 66.2(3)                      |                          |                                      |
| U2–O6   | 2.441(7)               | 10.73           | O6U2O10      | 72.0(3)                      |                          |                                      |
| U2–O8   | 2.440(7)               | 10.85           | O10U2O12     | 66.7(2)                      |                          |                                      |
| U2–O10  | 2.442(7)               | 10.74           | O8U2F2       | 79.7(2)                      |                          |                                      |
| U2–O12  | 2.435(7)               | 10.68           | O12U2F2      | 76.8(2)                      |                          |                                      |
| U2–F2   | 2.195(8)               | 14.11           |              |                              |                          |                                      |
| Параметры водородных связей (ВС)**  |                        |                 |              |                              |                          |                                      |
| D–H $\cdots$ A  | Расстояние, $\text{Å}$ |                 |              | Угол<br>D–H $\cdots$ A, град | $\Omega(\text{D–H}), \%$ | $\Omega(\text{H}\cdots\text{A}), \%$ |
|   | D–H                    | H $\cdots$ A    | D $\cdots$ A |                              |                          |                                      |
| O13–H1 $\cdots$ O10   | 0.861                  | 2.847           | 3.472        | 130.85                       | 31.36                    | 12.83                                |
| O13–H2 $\cdots$ F2  | 0.858                  | 1.935           | 2.781        | 168.57                       | 31.51                    | 24.83                                |
| O14–H3 $\cdots$ F1  | 0.849                  | 1.970           | 2.753        | 152.83                       | 33.29                    | 24.88                                |
| O14–H4 $\cdots$ O4  | 0.842                  | 2.667           | 3.366        | 141.27                       | 33.02                    | 13.11                                |

\* $\Omega$  — телесный угол (выражен в процентах от 4 $\pi$  стерадиан), под которым общая грань ПВД соседних атомов видна из ядра любого из них.

\*\*Представлены ВС с  $d(\text{H}\cdots\text{A}) < 3 \text{Å}$ , углом  $\text{D–H}\cdots\text{A} > 130^\circ$  и  $\Omega > 10\%$ .

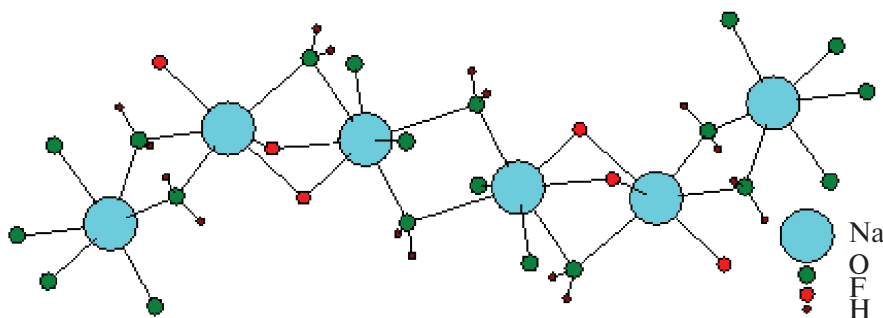


Рис. 3. Структура шестиядерной группировки  $\text{Na}_6\text{F}_6\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_8$  в структуре I.

Таблица 3. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах  $\text{Na}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (I),  $\text{K}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3]$  (II),  $\text{K}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (III) и  $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (IV)

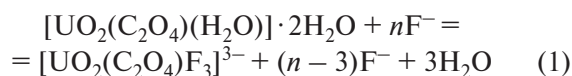
| Волновое число, $\text{cm}^{-1}$ *        |                                 |                      |                      |                                  |              | Отнесение   |
|---|---------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------------|--------------|---|
| I   | II                              |                      | III                  | IV                               |              |   |
| эксп.                                     | эксп.                           | расч.                | эксп.                | эксп.                            | расч.        |   |
| 3575 с.<br>3508 с.<br>3436 с.<br>3254 ср. |                                 |                      | 3543 ср.             | 3638 ср.<br>3464 ср.<br>3135 ср. | 3438<br>3436 | $\nu(\text{H}_2\text{O})$                                 |
| 1724 пл.<br>1714 пл.<br>1691 с.           | 1679 с.<br>1639 сл.<br>1610 сл. | 1681<br>1640<br>1614 | 1724 сл.<br>1711 сл. | 1680 ср.                         | 1684         | $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$                             |
| 1624 с.                                   |                                 |                      | 1663 с.              | 1625 с.<br>1594 с.               | 1627<br>1614 | $\nu_{\text{as}}(\text{COO}), \delta(\text{H}_2\text{O})$ |
| 1456 с.<br>1400 сл.                       | 1435 ср.<br>1401 сл.            | 1436<br>1424         | 1421 с.              | 1400 ср.<br>1359 сл.             | 1395<br>1351 | $\rho(\text{CO})_{\text{oop}}$                            |
| 1306 с.                                   | 1291 сл.<br>1280 сл.            | 1290<br>1280         | 1282 ср.             | 1316 ср.                         | 1326         | $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$                              |
| 908 с.                                    | 891 с.<br>874 ср.               | 891                  | 896 с.               | 920 с.                           | 924          | $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$                       |
| 836 сл.                                   |                                 |                      |                      | 848 сл.                          | 861          | $\nu_{\text{s}}(\text{UO}_2^{2+})$                        |
| 798 ср.                                   | 781 ср.<br>773 ср.              | 754<br>753           | 792 ср.              | 801 ср.                          | 801          | $\delta(\text{OCO}), \delta(\text{CCO})$                  |
|   |                                 |                      |                      | 740 сл.                          |              | $\delta(\text{OCO})$                                      |

\*Интенсивность полос: с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, пл. — плечо.

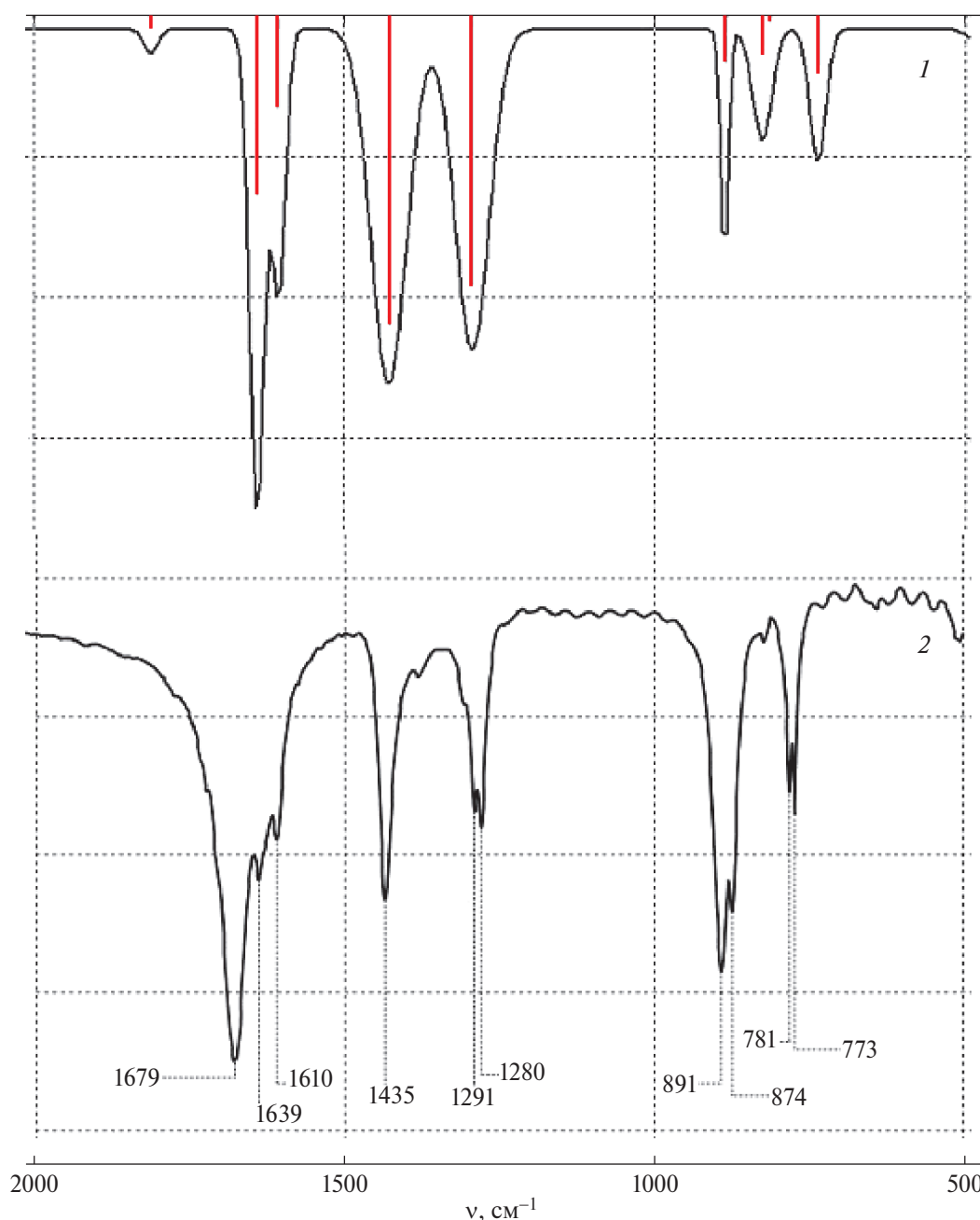
уранила период повторяемости для цепей  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$  равен  $11.709 \text{ \AA}$  {54788} [23],  $11.676 \text{ \AA}$  {109977} [24] или  $11.671 \text{ \AA}$  {172778} [25], а для дейтерированного аналога  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{D}_2\text{O})]$  —  $11.679 \text{ \AA}$  {СИКУЕВ} [26].

Полученные данные о структуре I дают основание считать, что упомянутый в начале статьи резкий рост растворимости кристаллов  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в присутствии NaF является следствием известного эффекта структурной деполимеризации координационных полимеров в присутствии фторид-ионов, которые выявлены в работах [27, 28]. Поскольку фторид-ионы в ряду замещения лигандов в координационной сфере ионов уранила [1–4] находятся

значительно левее оксалат-ионов или молекул воды, в водном растворе равновесие реакции



обязательно смещено вправо. В результате процесса (1) одномерный полимер  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ , имеющий строение, аналогичное таковому для цепей  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}]^-$  (рис. 2), распадается в водном растворе на одноядерные комплексы  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3]^{3-}$  (рис. 1a). Наличие в структуре I шестиядерных комплексов  $[\text{Na}_6\text{F}_6\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_8]$  не изменяет ситуацию. Так, если из состава этого гексамера исключить восемь молекул воды, которые играют роль мости-



**Рис. 4.** Теоретический (1) и экспериментальный (2) ИК-спектры  $K[UO_2(C_2O_4)F]$  (II). Красные отрезки отвечают рассчитанным частотам и интенсивностям колебаний.

ковых лигандов (рис. 3), то указанный гексамер превратится в два двухъядерных и два одноядерных комплекса.

Для интерпретации частот колебаний в ИК-спектрах соединений был проведен расчет спектров  $K_3[UO_2(C_2O_4)F_3]$  (II), который является одним из трех островных комплексов, и  $Cs[UO_2(C_2O_4)F] \cdot H_2O$  (IV), имеющего цепочечное строение. С помощью программы IR-spectr-3.1. [29], созданной авторами с использованием алгоритмов, описанных в [30], выполнен полуэмпирический расчет колебательных

спектров. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных частот колебаний в ИК-спектрах II и IV (табл. 3, рис. 4, 5) свидетельствует о приемлемом согласии имеющихся данных. Различия в значениях частот чаще всего не превышают нескольких обратных сантиметров, а в ряде случаев рассчитанные и экспериментальные значения совпадают. Интенсивности полос в экспериментальных спектрах близки к рассчитанным значениям интегральных интенсивностей. С учетом полученных результатов для II и IV проведено отнесение полос поглощения



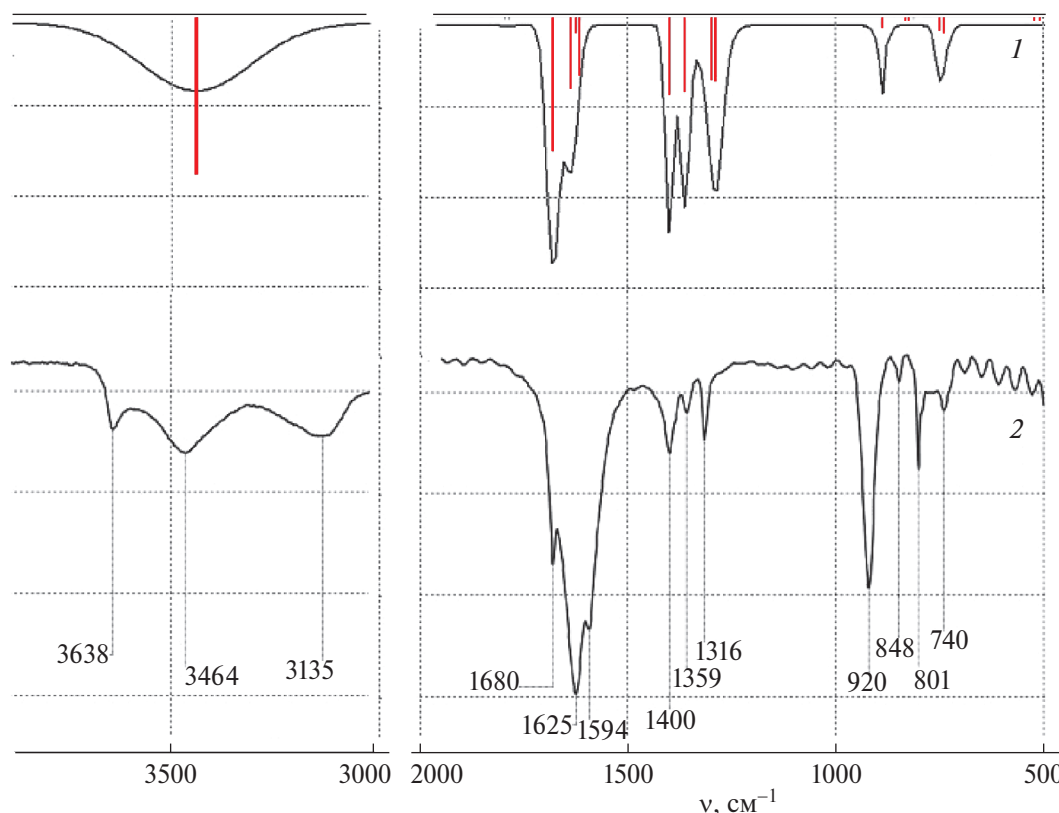


Рис. 5. Теоретический (1) и экспериментальный (2) ИК-спектры  $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (IV). Красные отрезки отвечают рассчитанным частотам и интенсивностям колебаний.

и в ИК-спектрах I, III (табл. 3). К асимметричным валентным колебаниям уранильной группы отнесены интенсивные полосы в интервале  $874\text{--}920\text{ см}^{-1}$ . Интересно отметить, что наблюдается понижение частот колебаний  $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$  в обсуждаемых комплексах уранила, в которых экваториальное окружение состоит из атомов фтора и кислорода, по сравнению с таковыми для комплексов уранила, экваториальное окружение в которых включает только атомы кислорода (значения частот обычно не выходят за диапазон  $910\text{--}950\text{ см}^{-1}$ ). Этот факт согласуется с установленной в работе [1] зависимостью частот валентных колебаний  $\text{UO}_2$ -группы от свойств лигандов, а именно: понижением частот при усилении донорных свойств лигандов. Волновые числа максимумов основных полос поглощения, отвечающих валентным и деформационным колебаниям оксалагруппы (табл. 3), лежат в областях их характеристических частот [31]. Результаты ИК-спектроскопического исследования I–IV согласуются с данными РСА.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгеноструктурный анализ соединений выполнен с использованием оборудования ЦКП ФМИ

ИФХЭ РАН при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 122011300061-3).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chernyaev I.I. Complex Compounds of Uranium. New York: Daniel Devy and Co. Inc., 1966.
2. Щелоков Р.Н. // Химия платиновых и тяжелых металлов / Под ред. Щелокова Р.Н. М.: Наука, 1975. С. 110.
3. Михайлов Ю.Н. // Химия платиновых и тяжелых металлов / Под ред. Щелокова Р.Н. М.: Наука, 1975. С. 127.
4. Давидович Р.Л. // Вестник ДВО РАН. 2022. № 6. С. 5.
5. Inorganic crystal structure database. Gmelin-institut fur Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe, 2022.
6. Cambridge structural database system. Cambridge Crystallographic Data Centre, 2022.
7. Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Radiochemistry. 2022. V. 64. № 4. P. 491.
8. Zachariasen W.H. // Acta Crystallogr. 1948. V. 1. P. 277.

9. Kim J.-Y., Norquist A.J., O'Hare D. // Dalton Trans. 2003. P. 2813. <https://doi.org/10.1039/B30673>
10. Deifel N.P., Holman K.T., Cahill C.L. // Chem. Commun. 2008. P. 6037.
11. Nguyen Quy Dao, Bkouche-Waksman I., Walewski M., Saceres D. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1984. P. 129.
12. Матюха В.А., Матюха С.В. Оксалаты редкоземельных элементов и актиноидов. М.: Энергоатомиздат, 2004. 408 с.
13. Черняев И.И., Головня В.А., Щелоков Р.Н. // Журн. неорган. химии. 1961. Т. 6. С. 557.
14. SAINT-Plus (Version 7.68). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2007.
15. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. Part 1. P. 3.
16. TWINABS (Version 2012/1). Madison: Bruker AXS Inc., 2012.
17. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2008. V. 64A. № 1. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
18. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2015. V. 71C. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
19. Серезжкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
20. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. // Acta Crystallogr. 2009. V. 65B. Part 1. P. 45. <https://doi.org/10.1107/S0108768108038846>
21. Serezhkin V.N., Verevkin A.G., Smirnov O.P., Plakh-tii V.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 10. P. 1600.
22. Serezhkin V.N., Neklyudova N.A., Smirnov O.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 6. P. 864.
23. Jayadevan N.C., Chackraburty D.M. // Acta Crystallogr. 1972. V. 28 B. P. 3178.
24. Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Шишкина О.В. и др. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 9. С. 1448.
25. Giesting O.A., Porter N.J., Burns P.C. // Z. Kristallogr. 2006. V. 221. № 4. P. 252.
26. Артемьева М.Ю., Серезжкин В.Н., Смирнов О.Н., Плахтий В.П. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 8. С. 1392.
27. Давидович Р.Л. // Коорд. химия. 1986. Т. 12. № 2. С. 281.
28. Давидович Р.Л. // Вестник ДВО РАН. 2022. № 2. С. 49. [https://doi.org/10.37102/0869-7698\\_2022\\_222\\_02\\_4](https://doi.org/10.37102/0869-7698_2022_222_02_4)
29. Серезжкина Л.Б., Серезжкин В.Н., Пушкин Д.В., Лосев В.Ю. Колебательная спектроскопия неорганических соединений. Самара: Самарский университет, 2009. 132 с.
30. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981. 356 с.
31. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New Jersey: John Wiley & Sons. Inc., 2009. Part B. 419 p.

## ALKALINE METAL FLUOROXALATOURANYLATES: STRUCTURE AND SOME PROPERTIES

V. N. Serezhkin<sup>a, \*</sup>, M. S. Grigoriev<sup>b</sup>, M. V. Sukacheva<sup>a</sup>, V. Y. Losev<sup>a</sup>, L. B. Serezhkina<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Samara National Research University, Samara, 443011 Russia

<sup>b</sup>Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia

\* e-mail: serezhkin@samsu.ru

Crystal structure Na<sub>3</sub>[UO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)F<sub>3</sub>]·4H<sub>2</sub>O (**I**), K<sub>3</sub>[UO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)F<sub>3</sub>] (**II**), K<sub>3</sub>[UO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F]·3H<sub>2</sub>O (**III**) and Cs[UO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)F]·H<sub>2</sub>O (**IV**) first studied by X-ray diffraction. Uranium-containing structural units are complexes [UO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)F<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> (for **I** and **II**), [UO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F]<sup>3-</sup> (**III**) and [UO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)F]<sup>-</sup> (**IV**), accordingly with crystal chemical formulas A(B<sup>01</sup>)M<sup>1</sup><sub>3</sub>, A(B<sup>01</sup>)<sub>2</sub>M<sup>1</sup> and A(Q<sup>02</sup>)M<sup>1</sup>, where A = UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, B<sup>01</sup> or Q<sup>02</sup> = C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, and M<sup>1</sup> = F<sup>-</sup>. In all compounds U(VI) atoms implement pentagonal-bipyramidal coordination, at that in **I**–**III** uranyl complexes have single-core structure, and in **IV** crystals—chain structure which is similar for the well-known for [UO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O. The obtained results suggest that a sharp increase in the solubility of uranyl oxalate trihydrate in aqueous solutions with the addition of fluorides is due to the well-known effect of structural depolymerization of coordination polymers of d- or f-metals in the presence of fluoride ions. Semi-empirical calculation and comparison of calculated and experimental oscillation frequencies in IR spectra **II** and **IV** are carried out.

**Keywords:** uranyl complexes, fluorides, oxalates, crystal structure, IR spectra