
**КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**

УДК 548.736

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ $\text{PbUO}_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_4$ © 2019 г. Л. Б. Серезкина^{1, *}, М. С. Григорьев², Н. А. Шимин¹, В. Н. Серезкин¹¹Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева,
Россия, 443086 Самара, Московское шоссе, 34²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Россия, 119071 Москва, Ленинский пр-т, 31, корп. 4

*e-mail: lserezkh@samsu.ru

Поступила в редакцию 12.03.2018 г.

После доработки 06.08.2018 г.

Принята к публикации 15.08.2018 г.

Синтезировано, рентгеноструктурно и ИК-спектроскопически исследовано новое соединение $\text{PbUO}_2(\text{mac})_4$, где mac – метакрилат-ион $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$. В экваториальной плоскости пентагональных бипирамид UO_7 содержатся атомы кислорода четырех анионов, три из которых координированы к ионам уранила монодентатно, а один – бидентатно, образуя одноядерные комплексы $[\text{UO}_2(\text{mac})_4]^{2-}$. Каждый ион свинца связан с 8 атомами кислорода пяти метакрилат-ионов из трех таких комплексов. В результате ионы свинца соединяют урансодержащие комплексы в электронейтральные цепочки $[\text{PbUO}_2(\text{mac})_4]$, которые являются основной структурной единицей кристаллов. Разная кристаллоструктурная роль четырех кристаллографически неэквивалентных метакрилат-ионов определяет кристаллохимическую формулу цепочек как $\text{A}'\text{AB}^{\text{O}1}\text{B}^{\text{O}11}(\text{B}^{\text{O}21})_2$, где $\text{A}' = \text{Pb}^{2+}$, $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{B}^{\text{O}1}$, $\text{B}^{\text{O}11}$ и $\text{B}^{\text{O}21} = \text{mac}$. Связывание цепочек в каркас происходит за счет системы водородных связей. Рассмотрено влияние природы катионов R^{2+} на строение метакрилатоуранилатов.

Ключевые слова: соединения уранила, метакрилаты, рентгеноструктурный анализ**DOI:** 10.1134/S0044457X19030176**ВВЕДЕНИЕ**

Одноядерные комплексы $[\text{UO}_2(\text{L})_3]^-$, где L^- – анион одноосновной карбоновой кислоты, являются одним из наиболее известных типов комплексов $\text{U}(\text{VI})$ [1, 2]. В таких комплексах атомы урана, входящие в состав практически линейных ионов уранила (UO_2^{2+}), связаны в экваториальной плоскости с атомами кислорода трех бидентатных карбоксилат-ионов L и образуют координационные полиэдры в виде гексагональной бипирамиды UO_2O_6 . В структурах большинства кристаллов, содержащих комплексы $[\text{UO}_2(\text{L})_3]^-$, в качестве L выступают анионы насыщенных алифатических карбоновых кислот (уксусной, пропионовой и др.), а роль противоионов R^{Z+} обычно играют одно- или двухзарядные органические или неорганические катионы. Отметим, что указанные комплексы $[\text{UO}_2(\text{L})_3]^-$ присутствуют в структурах кристаллов даже в тех случаях, когда в составе соединений отношение $\text{L} : \text{UO}_2^{2+} > 3$. Примерами такого рода могут служить $\text{PbUO}_2(\text{L})_4$

· $3\text{H}_2\text{O}$ [3] и $\text{Cr}_3\text{UO}_2(\text{L})_9\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где L – ацетат-ион [4].

Комплексы уранила с анионами ненасыщенных алифатических одноосновных карбоновых кислот (акриловой и метакриловой) стали изучаться только в последние годы [5–10]. Во всех охарактеризованных к настоящему времени структурах кристаллов акрилатоуранилатов или метакрилатоуранилатов с одно- или двухзарядными катионами металлов [8, 9] также содержатся комплексы состава $[\text{UO}_2(\text{L})_3]^-$ с гексагонально-бипирамидальным окружением атома урана и кристаллохимической формулой $\text{AB}_3^{\text{O}1}$. При исследовании системы $\text{Pb}^{2+}-\text{UO}_2^{2+}-\text{mac}^--\text{H}_2\text{O}$ (Hmac – метакриловая кислота, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$) нами было синтезировано соединение $\text{PbUO}_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_4$ (I), в котором на один ион уранила приходится четыре метакрилат-иона. Цель данной работы – исследование особенностей строения I методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры $\text{PbUO}_2(\text{мас})_4$

Сингония, пр. гр., Z	Триклинная, $P1, 2$
$a, \text{Å}$	8.8492(2)
$b, \text{Å}$	11.0952(3)
$c, \text{Å}$	11.9392(3)
$\alpha, \text{град}$	85.480(1)
$\beta, \text{град}$	74.844(1)
$\gamma, \text{град}$	69.905(1)
$V, \text{Å}^3$	1062.50(5)
$\rho_x, \text{г/см}^3$	2.555
$\mu, \text{мм}^{-1}$	15.571
Температура, К	100(2)
Излучение, $\lambda, \text{Å}$	$\text{MoK}\alpha, 0.71073$
Размер кристалла, мм	$0.32 \times 0.28 \times 0.18$
$\theta_{\text{max}}, \text{град}$	35.00
Область h, k, l	$-14 \leq h \leq 13,$ $-17 \leq k \leq 17,$ $-19 \leq l \leq 18$
Число отражений:	
измеренных/независимых (N_1),	22483/9270,
$R_{\text{int}}/c I > 1.96 \sigma(I) (N_2)$	0.0358/7108
Число уточняемых параметров	275
R_1 по N_2	0.0319
wR_2 по N_1	0.0650
S	0.991
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	-3.897/1.549

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Трудности синтеза метакрилатных комплексов обусловлены склонностью метакриловой кислоты к быстрой и необратимой полимеризации, которую инициируют дневной свет и присутствие катиона уранила [11]. Поэтому синтез соединения проводили в сосудах, окрашенных в черный цвет. Навеску оксида свинца(II) (0.32 г, 0.7 ммоль) растворяли в водном растворе Hмас (0.96 г, 5.6 ммоль), к которому затем добавляли навеску $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.22 г, 0.35 ммоль). Исходные мольные соотношения $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{PbO} : \text{Hмас}$ равны 1 : 2 : 16. Водородный показатель полученного раствора составил 4. Раствор оставляли при комнатной температуре для изотермического испарения. Через 4–5 сут выпадали желтые кристаллы состава $\text{PbUO}_2(\text{мас})_4$ (I) (найдено, %: U – 28.8; вычислено – 28.57, выход 54%). По данным рентгенофазового анализа (ДРОН-3, $\text{Cu-K}\alpha$ -излучение), продукт прокаливания I до 850°C представлял собой PbUO_4 , кристаллографиче-

ские характеристики которого практически совпадали с данными [12]. Экспериментально установленная потеря массы (39.2%), отвечающая превращению $\text{I} \rightarrow \text{PbUO}_4$, хорошо согласуется с теоретическим значением (38.90%).

Рентгенодифракционный эксперимент проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II. Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных [13]. В экспериментально определенных значения интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [14]. Структура расшифрована прямым методом (SHELXS97 [15]) и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2014 [16]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов, кроме атомов C(17)–C(20) второй ориентации (с заселенностью 0.309) одного разупорядоченного метакрилат-иона. На рисунках и в таблицах приведены данные только для атомов C(13)–C(16) такого метакрилат-иона с большей заселенностью (0.691). Атомы H метакрилат-ионов размещены в геометрически вычисленных позициях с изотропными температурными параметрами, равными $1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$ для групп CH_2 и $1.5U_{\text{экв}}(\text{C})$ для групп CH_3 .

Параметры эксперимента и окончательные значения фактора недостоверности приведены в табл. 1, основные геометрические параметры структуры – в табл. 2. Координационные числа атомов рассчитаны с помощью метода пересекающихся сфер [17]. Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных CCDC № 1818937.

ИК-спектр был записан при комнатной температуре в диапазоне $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ на ИК-Фурье-спектрометре ФТ-801. Образцы готовили прессованием таблеток с KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Координационный полиэдр (**КП**) атома урана – пентагональная бипирамида UO_2O_5 (рис. 1), в аксиальных позициях которой находятся два атома кислорода, образующих с атомом урана практически линейную и равноплечную уранильную группировку (угол OUO равен 178.13° , расстояния $\text{U–O} = 1.766(3) \text{ Å}$). В экваториальной плоскости находятся пять атомов кислорода, два из которых принадлежат одному метакрилат-иону, координированному к урану бидентатно (тип координации V^{01} , обозначения приведены в соответствии с [18]). Три других атома кислорода принадлежат трем метакрилат-ионам, связанным с атомом урана монодентатно (тип координации M^1).

Таблица 2. Основные геометрические параметры структуры $\text{PbUO}_2(\text{мас})_4$

Связь *	$d, \text{Å}$	$\Omega, \%^{**}$	Угол	$\omega, \text{град}$
Пентагональная бипирамида UO_7				
U–O(1)	1.766(3)	21.4	O(1)UO(2)	178.13(13)
U–O(2)	1.766(3)	21.7	O(1)UO(3)	91.40(13)
U–O(3)	2.405(3)	10.6	O(1)UO(4)	91.57(12)
U–O(4)	2.414(3)	10.2	O(1)UO(5)	87.56(13)
U–O(5)	2.337(3)	12.1	O(1)UO(7)	88.01(12)
U–O(7)	2.381(3)	11.4	O(1)UO(9)	89.18(13)
U–O(9)	2.338(3)	12.6		
КП PbO_8				
Pb–O(5)	2.795(3)	7.6	O(5)Pb(1)O(6)	49.85(9)
Pb–O(6)	2.371(3)	13.4	O(7)Pb(1)O(8)	47.60(9)
Pb–O(7 ^a)	2.946(3)	5.6	O(7)Pb(1)O(9)	58.09(9)
Pb–O(7)	2.926(3)	8.6	O(9)Pb(1)O(10)	45.78(9)
Pb–O(8)	2.391(3)	13.6	O(5)Pb(1)O(8)	73.99(9)
Pb–O(9)	3.074(3)	4.1	O(6)Pb(1)O(10)	80.37(10)
Pb–O(10 ^a)	2.363(3)	10.2	O(8)Pb(1)O(10)	81.75(9)
Pb–O(10 ^b)	2.761(3)	14.3	O(6)Pb(1)O(8)	80.74(10)
Метакрилат-ионы				
O(3)–C1	1.274(5)	29.2	O(3)C(1)O(4)	118.7(4)
O(4)–C1	1.266(5)	29.9	O(3)C(1)C(2)	119.9(4)
C(1)–C(2)	1.489(6)	26.0	C(1)C(2)C(4)	116.5(5)
C(2)–C(3)	1.344(7)	26.5	C(3)C(2)C(4)	124.7(5)
C(2)–C(4)	1.451(8)	19.6		
O(5)–C(5)	1.281(4)	29.4	O(5)C(5)O(6)	120.4(4)
O(6)–C(5)	1.266(5)	29.7	O(5)C(5)C(6)	119.8(4)
C(5)–C(6)	1.487(6)	25.8	C(5)C(6)C(8)	117.7(4)
C(6)–C(7)	1.379(6)	26.4	C(7)C(6)C(8)	124.4(5)
C(6)–C(8)	1.441(8)	19.8		
O(7)–C(9)	1.285(5)	29.7	O(7)C(9)O(8)	121.8(3)
O(8)–C(9)	1.248(4)	30.0	O(7)C(9)C(10)	118.8(3)
C(9)–C(10)	1.485(5)	26.0	C(9)C(10)C(11)	119.6(4)
C(10)–C(11)	1.338(5)	26.9	C(11)C(10)C(12)	123.7(4)
C(10)–C(12)	1.492(6)	19.3		
O(9)–C(13)	1.256(5)	20.2	O(9)C(13)O(10)	121.5(5)
O(10)–C(13)	1.281(6)	18.7	O(9)C(13)C(14)	120.4(5)
C(13)–C(14)	1.488(7)	19.5	C(13)C(14)C(15)	118.8(6)
C(14)–C(15)	1.325(8)	23.2	C(15)C(14)C(16)	124.3(5)
C(14)–C(16)	1.499(9)	19.2		

* Преобразования симметрии: ^a $(1-x, 1-y, 1-z)$, ^b $(x-1, y, z)$.

** Ω – телесный угол, отвечающий общей грани ПВД указанных атомов, % от величины общего телесного угла 4π стерадиан.

Атом свинца окружен восемью атомами кислорода, два из которых принадлежат двум разным монодентатным метакрилат-ионам, а шесть атомов попарно принадлежат трем бидентатным метакрилат-ионам (рис. 1). В структуре кристаллов один из четырех кристаллографически неэквивалентных метакрилат-ионов (включает атом C(1))

связан только с атомом урана (тип координации V^{01}), а три других координированы одновременно и атомом урана, и атомами свинца. Метакрилат-ион, включающий атом C(5), координирован атомом свинца бидентатно, а атомом урана – монодентатно, реализуя тип координации V^{11} . Метакрилат-ионы, содержащие атомы C(9) и C(13),

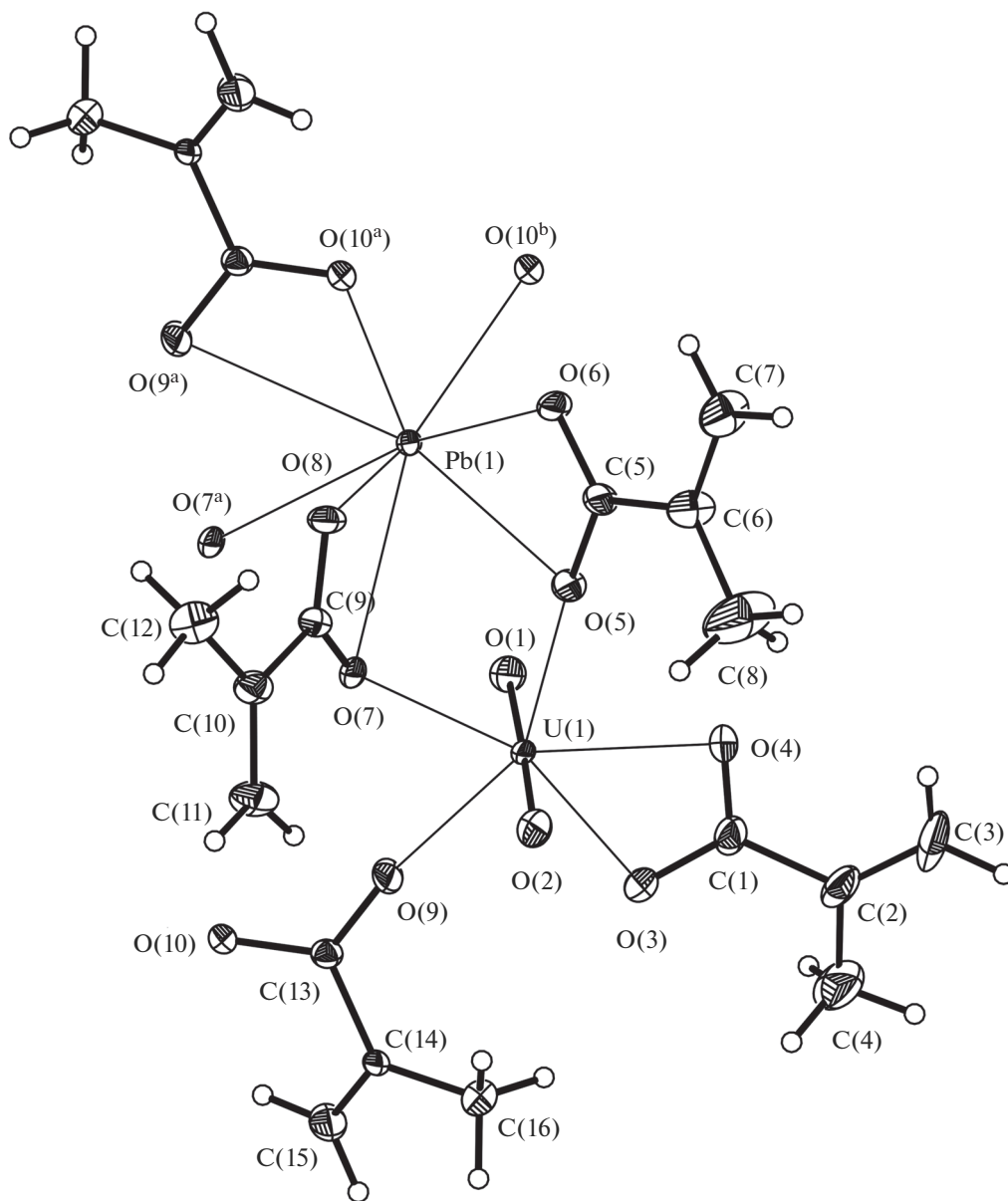


Рис. 1. Фрагмент структуры I. Эллипсоиды температурных смещений представлены с вероятностью 50%. Атомы H изображены сферами произвольного радиуса. Для двух монодентатных по отношению к атому свинца метакрилат-ионов показаны только координированные атомы кислорода (O(7^a) и O(10^b)). Преобразования симметрии: ^a (1 - x, 1 - y, 1 - z), ^b (x - 1, y, z).

связаны с одним атомом свинца бидентатно, а с другим атомом свинца и одним атомом урана — монодентатно. В итоге таким метакрилат-ионам отвечает тип координации B^{21} . Типы координации B^{11} и изомерные B^{21} (рис. 2) обнаружены в структуре метакрилатоуранилатов впервые. Основными структурными единицами кристаллов являются цепочки $[\text{PbUO}_2(\text{mac})_4]$, распространяющиеся вдоль направления $[100]$ (рис. 3). Разная кристаллоструктурная роль четырех кристаллографически неэквивалентных метакрилат-ионов

определяет кристаллохимическую формулу (КХФ) гетероатомных цепочек как $A^i A^j B^{01} B^{11} (B^{21})_2$, где $A^i = \text{Pb}^{2+}$, $A^j = \text{UO}_2^{2+}$, а B^{01} , B^{11} и B^{21} = мас. Ортогональные проекции цепочки представлены на рис. 3. Связывание цепочек в каркас происходит за счет системы водородных связей (табл. 3).

Объем полиэдра Вороного–Дирихле (ПВД) атома урана в структуре составляет 9.1 \AA^3 и в пределах погрешности совпадает с установленным ($9.3(2) \text{ \AA}^3$ [19]) для КП UO_n при n от 5 до 9. Объем

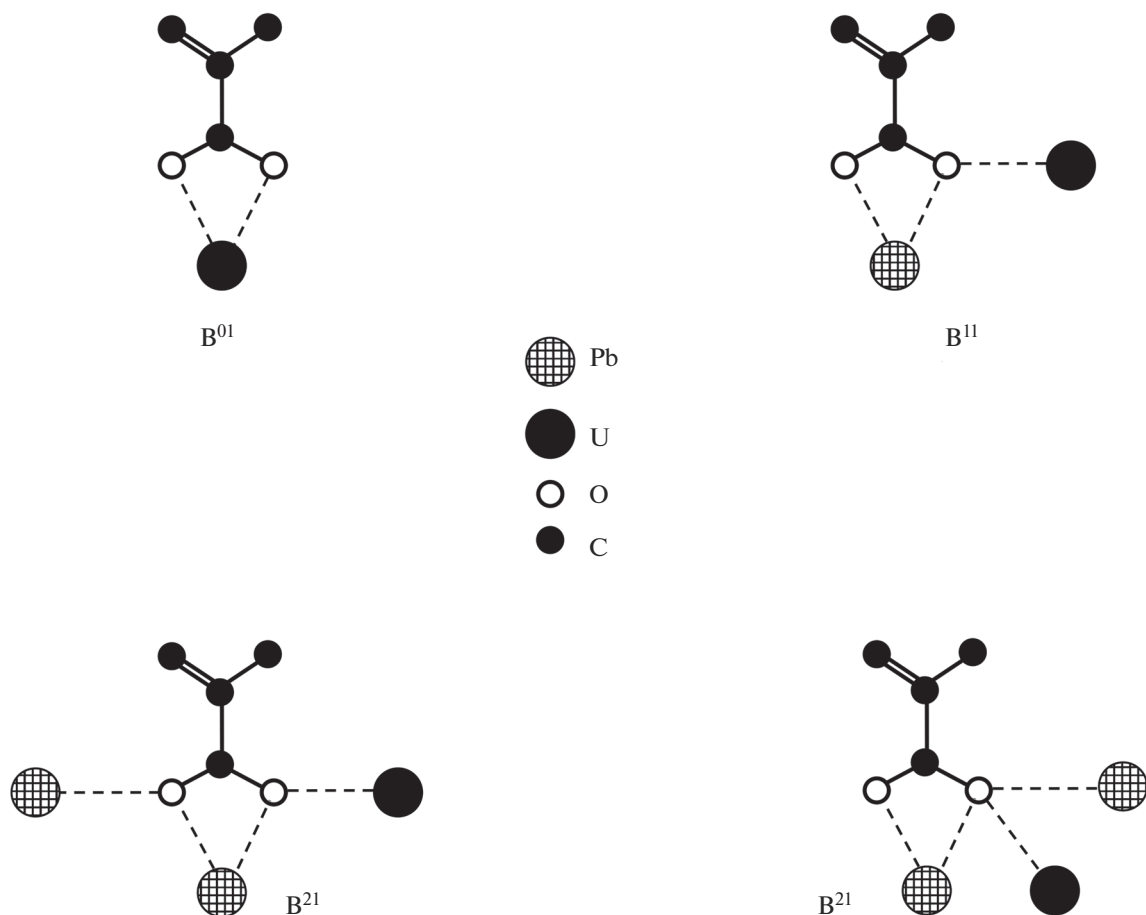


Рис. 2. Схематическое изображение типов координации метакрилат-ионов, атомы H ионов mas^- не показаны.

ПВД атома Pb(II) равен 16.4 \AA^3 и согласуется с установленным для КП PbO_8 значением $17(1) \text{ \AA}^3$ [20]. ПВД атома свинца имеет 17 граней и сложный вид из-за наличия граней, отвечающих невалентным взаимодействиям с атомами H, O и C.

С учетом I в настоящее время установлены состав и строение пяти метакрилатоуранилатов, содержащих в своем составе катионы двухвалентных металлов R^{2+} [7, 10]. Как видно из табл. 4, в зависимости от природы атомов R кристаллы

Таблица 3. Параметры водородных связей в структуре I*

Связь D—H...A	$d(\text{D}\cdots\text{A})$, Å	$d(\text{D—H})$, Å	$d(\text{H}\cdots\text{A})$, Å	Угол (D—H...A), град	$\Omega(\text{H}\cdots\text{A})$, %	РГ**
C(3)—H(1)...O(2) (2 - x, -y, -z)	3.558(6)	0.95	2.75	143	11.5	0
C(8)—H(10)...O(4)	3.458(8)	0.98	2.67	137	11.7	6
C(12)—H(15)...O(1)	3.457(6)	0.98	2.68	137	15.1	8
C(16)—H(19)...O(3) (1 - x, 1 - y, 1 - z)	3.224(6)	0.98	2.59	122	14.6	6

* Учтены контакты с $d(\text{H}\cdots\text{A}) < 2.8 \text{ \AA}$, $\Omega(\text{H}\cdots\text{A}) > 10\%$ и углом (D—H...A) $> 120^\circ$. Для донорных атомов приведены преобразования симметрии.

** Межмолекулярным взаимодействиям отвечает ранг грани (РГ), равный 0, внутримолекулярным — РГ > 1 . Численное значение РГ указывает минимальное число химических связей, соединяющих атомы, ПВД которых имеют общую грань.

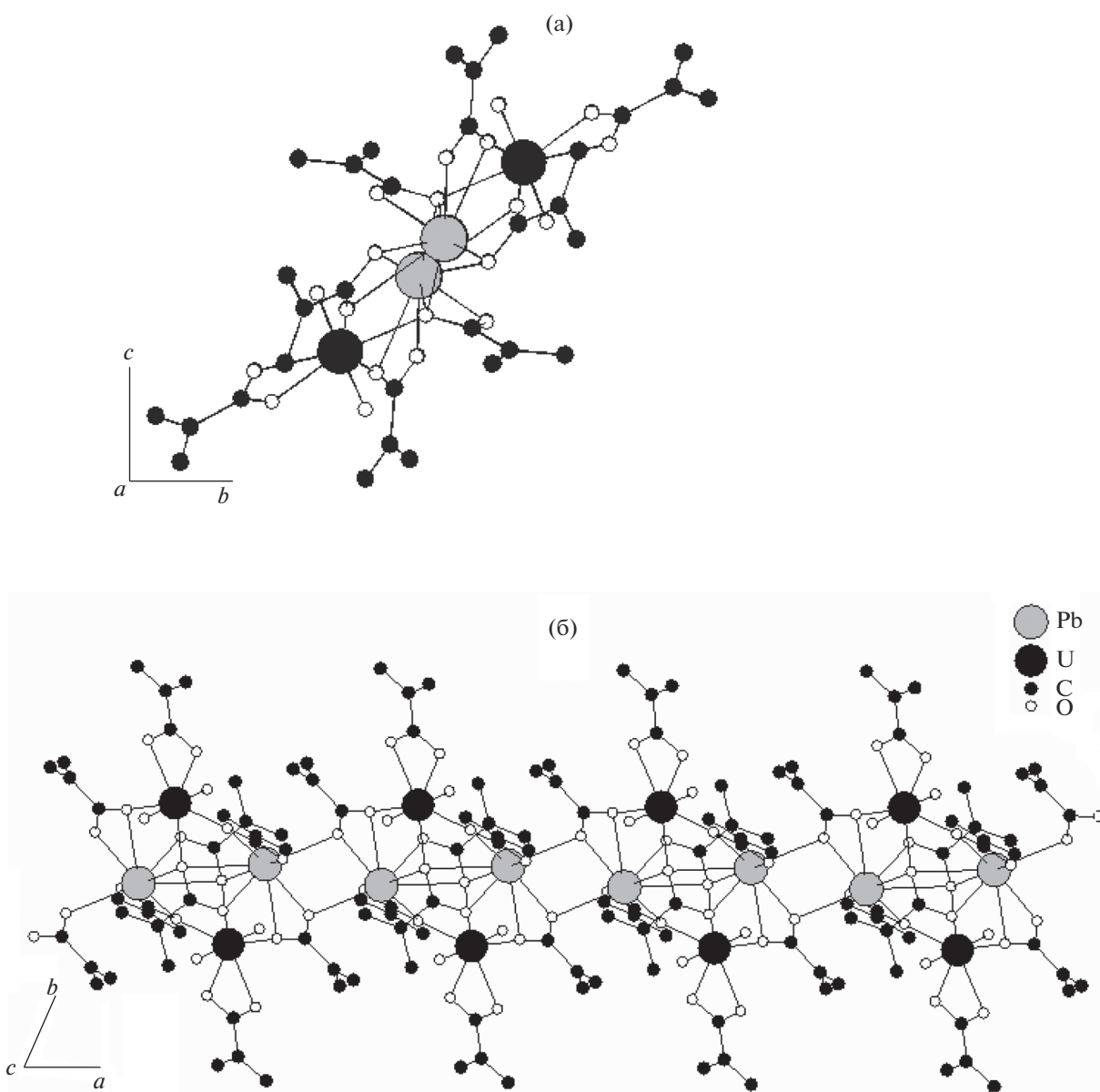


Рис. 3. Две проекции цепочки $\text{PbUO}_2(\text{mac})_4$: вдоль направления $[100]$ (а) и $[001]$ (б), для упрощения атомы Н не показаны.

этих веществ принадлежат к триклинной или моноклинной сингонии. Хотя синтез всех соединений проводился в однотипных условиях из водных растворов, содержащих значительный избыток метакриловой кислоты HL (отношения HL : R и HL : U в исходных растворах равнялись 8 или 16), в кристаллах четырех полученных соединений отношение R : U : L совпадает и равно 1 : 2 : 6. Единственным исключением является комплекс I, в котором отношение R : U : L равно 1 : 1 : 4, несмотря на то, что исходное соотношение компо-

нентов в I совпадает с использованным при синтезе II и III. Еще одной особенностью соединения I является отсутствие воды в его составе, при этом в остальных метакрилатах содержится 13 (II, III) или 14 (IV, V) молекул воды в расчете на один атом R. Следствием уникального соотношения R : U : L в I является и его необычное строение. Так, в соединениях II–V образуются характерные для атомов U(VI) одноядерные комплексы $[\text{UO}_2\text{L}_3]^-$ (L^- – метакрилат-ион) с КХФ $\text{AB}_3^{\text{O}1}$ ($\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{B}^{\text{O}1} = \text{L}$).

Таблица 4. Некоторые характеристики метакрилатоуранилатов двухвалентных металлов*

Соединение	Состав соединения	Пр. гр.	КХФ комплекса уранила	Отношение R : U : L	
				при синтезе	в кристаллах
I	Pb[UO ₂ (CH ₂ C(CH ₃)COO) ₄]	P1	AB ⁰¹ M ₃ ¹	2 : 1 : 16	1 : 1 : 4
II	Sr[UO ₂ (CH ₂ C(CH ₃)COO) ₃] ₂ · 13H ₂ O	P2 ₁ /c	AB ₃ ⁰¹	2 : 1 : 16	1 : 2 : 6
III	Ba[UO ₂ (CH ₂ C(CH ₃)COO) ₃] ₂ · 13H ₂ O	P1	AB ₃ ⁰¹	2 : 1 : 16	1 : 2 : 6
IV	Mg[UO ₂ (CH ₂ C(CH ₃)COO) ₃] ₂ · 14H ₂ O	P2 ₁ /n	AB ₃ ⁰¹	1 : 2 : 16	1 : 2 : 6
V	Zn[UO ₂ (CH ₂ C(CH ₃)COO) ₃] ₂ · 14H ₂ O	P2 ₁ /n	AB ₃ ⁰¹	1 : 2 : 16	1 : 2 : 6

* L – метакрилат-ион.

Таблица 5. Некоторые параметры ионов R²⁺ в структурах метакрилатоуранилатов*

R ²⁺	R _{sd} , Å	R _{ион} , Å [21]	D _A , Å	КЧ атомов R	Число координированных атомов кислорода		Тип координации метакрилат-иона к атомам	
					молекул H ₂ O	O ^L	U	R
Mg	1.164	0.86	0	6	6	0	B ⁰¹	–
Zn	1.181	0.88	0	6	6	0	B ⁰¹	–
Sr(1)	1.538	1.40	0.048	8	6	2	B ⁰¹	M ¹
Sr(2)	1.575	1.35	0.119	7	7	0	B ⁰¹	–
Ba(1)	1.621	1.56	0.068	8	6	2	B ⁰¹	M ¹
Ba(2)	1.676	1.56	0.026	8	8	0	B ⁰¹	–
Pb	1.575	1.37	0.251	8	0	8	B ⁰¹ M ¹ M ¹ M ¹	– B ⁰¹ B ¹¹ B ¹¹

* D_A – смещение ядра атома R из центра тяжести его ПВД. O^L – атом кислорода метакрилат-иона.

Только в структуре кристаллов I образуются комплексы [UO₂L₄]²⁻ с КХФ AB⁰¹M₃¹, где A = UO₂²⁺, B⁰¹ или M¹ = L⁻ (рис. 1), в которых из четырех анионов, связанных с атомом урана, только один является бидентатным B⁰¹, тогда как остальные три играют очень редкую для анионов одноосновных карбоновых кислот роль монодентатных лигандов M¹.

Имеющиеся данные позволяют считать, что особенности строения кристаллов I обусловлены природой двухвалентного катиона. Как видно из табл. 5, в зависимости от размера иона R²⁺ (ионного радиуса R_{ион} [21] или радиуса сферического домена R_{sd}, объем которого совпадает с объемом соответствующего ПВД [17]) в структурах метакрилатоуранилатов атомы R могут проявлять координационные числа (КЧ) 6, 7 или 8. Ионы с не-

большими радиусами (Mg, Zn) реализуют КЧ 6, а более крупные ионы (Sr, Ba, Pb) проявляют КЧ 7 или 8. При этом если не учитывать структуру I, содержащую ионы Pb²⁺, то независимо от размера ионы R²⁺ координируют от 6 до 8 молекул воды. По-видимому, отсутствие в структуре кристаллов I молекул воды в координационной сфере ионов Pb²⁺ обусловлено тем, что в их валентной оболочке имеется неподеленная электронная E-пара.

Как известно [20, 22, 23], надежным и убедительным кристаллохимическим признаком присутствия стереохимически активной E-пары в валентной оболочке некоторого атома является большое (выше 0.1 Å) смещение ядра этого атома из центра тяжести его ПВД (параметр D_A). В связи с этим отметим, что установленные для ионов Pb²⁺ в структуре I значения R_{sd} и D_A (соответ-

Таблица 6. Отнесение полос поглощения в ИК-спектре $\text{PbUO}_2(\text{мас})_4$

Волновые числа, см^{-1} *	Отнесение
555 сл	$\omega(\text{COO})$
607 ср	$\rho(\text{COO})$
668 сл	$\delta(\text{COO})$
833 сл	$\nu_s(\text{UO}_2^{2+})$
862 ср	$\nu(\text{C}-\text{C})$
923 с	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$
945 ср	
1012 сл	$\delta(\text{CH}_3)$
1237 с	$\delta(\text{C}-\text{H})$
1372 с	$\delta(\text{CH}_2)$
1415–1494 ш, с	$\nu_s(\text{COO})$
1551 с	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1640 ср	$\nu(\text{C}=\text{C})$
2929 сл	$\nu(\text{CH})$
2962 сл	
2983 сл	

* Примечание. с – сильная, ср – средняя, сл – слабая, ш – широкая.

ственно 1.575 и 0.25 Å) хорошо согласуются с аналогичными среднестатистическими параметрами ($R_{\text{sd}} = 1.62(7) \text{ \AA}$, $D_A = 0.3(2) \text{ \AA}$), которые были установлены для 683 атомов Pb(II) в координационных полиэдрах PbO_n при n от 3 до 12 [20]. Не обладая из-за E -пары склонностью к координации атомов кислорода молекул воды, ионы Pb^{2+} в кристаллах I выступают в роли дополнительных координационных центров, успешно конкурирующих с ионами UO_2^{2+} за связывание атомов кислорода метакрилат-ионов. Из табл. 5 видно, что в метакрилатоуранилатах Mg и Zn все ионы R^{2+} образуют аквакомплексы $\text{R}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и не связаны с атомами кислорода (O^{L}) метакрилат-ионов. В комплексах, содержащих ионы Sr^{2+} или Ba^{2+} , половина катионов образует аквакомплексы $\text{R}(\text{H}_2\text{O})_7^{2+}$ или $\text{R}(\text{H}_2\text{O})_8^{2+}$, тогда как другая половина катионов одновременно монодентатно координирует шесть атомов кислорода молекул воды и два атома O^{L} разных метакрилат-ионов. И только в метакрилатоуранилате свинца все восемь атомов кислорода координационного полиэдра PbO_8 являются атомами O^{L} , которые входят в состав пяти анионов. Полиэдры PbO_8 соединены между собой двумя общими ребрами в бесконечные цепочки $\text{PbO}_{4/2}\text{O}_{4/1}$, распространяющиеся вдоль направления [100]. В отличие от кристаллов I, в

структурах всех остальных метакрилатоуранилатов координационные полиэдры RO_n ($\text{R} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Sr}, \text{Ba}$) не связаны друг с другом.

ИК-спектр соединения согласуется с данными РСА. В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения, отвечающие характеристическим колебаниям уранильной группировки и метакрилат-ионов (табл. 6). Отнесение полос колебаний проведено на основании литературных данных [24–26]. Валентное антисимметричное колебание уранильной группы проявляется в виде дублета при 923 и 945 см^{-1} . Поглощение при 1551 см^{-1} и широкая полоса при 1494–1415 см^{-1} отвечают антисимметричным и симметричным колебаниям метакрилатной группы соответственно. Полосы средней интенсивности при 1640 и 862 см^{-1} обусловлены колебаниями $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{C}$ связей. В области 1372–1012 см^{-1} проявляются деформационные колебания углерод-водородсодержащих группировок, а в интервале 668–555 см^{-1} – деформационные колебания группы COO .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изученная структура $\text{PbUO}_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_4$ (I) является первым охарактеризованным примером соединения, в структуре которого метакрилат-ионы проявляют по отношению к ионам уранила сравнительно редкий для карбоксилат-ионов монодентатный тип координации M^1 . С учетом сведений о структурах кристаллов II–V и $\text{PbUO}_2(\text{L})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (L – ацетат-ион) [3] полученные для I данные свидетельствуют о том, что выбор типа координации карбоксилат-ионов L атомами U(VI) из спектра теоретически возможных ($\text{V}^{\text{O1}}, \text{V}^{\text{O11}}, \text{V}^{\text{O2}}, \text{V}^{\text{O21}}, \text{V}^{\text{O3}}, \text{M}^1$ или M^2 [2]) зависит также от свойств внешнесферных катионов R, компенсирующих заряд урансодержащих ацидокомплексов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России по проекту 4.5037.2017/8.9. Рентгенодифракционный эксперимент проведен в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Loiseau T., Mihalcea I., Henry N., Volkringer C. // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 266–267. P. 69. <http://dx.org/10.1016/j.ccr.2013.08.038>.
- Savchenkov A.V., Vologzhanina A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 2018. № 18. P. 1869. doi 10.1002/ejic.201701318
- Сережкина Л.Б., Вологжанина А.В., Клепов В.В., Селезкин В.Н. // *Кристаллография.* 2011. Т. 56. № 1. С. 138.

4. Клепов В.В., Пересыпкина Е.В., Сережкина Л.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 10. С. 1426.
5. Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S., Shimin N.A., et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 6. P. 672. doi 10.1134/S0036023615060121 [Сережкина Л.Б., Григорьев М.С., Шимин Н.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 6. С. 746. doi 10.7868/S0044457X15060124].
6. Klepov V.V., Vologzhanina A.V., Alekseev E.V. et al. // Cryst. Eng. Comm. 2016. V. 18. P. 1723. doi 10.1039/C5CE01957E
7. Klepov V.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 2016. P. 118. doi 10.1002/ejic.201501035
8. Klepov V.V., Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2014. V. 46. P. 5.
9. Klepov V.V., Serezhkina L.B., Grigoriev M.S. et al. // Polyhedron. 2017. V. 133. P. 40.
10. Сережкина Л.Б., Григорьев М.С., Клепов В.В. и др. // Кристаллография. 2019. № 2.
11. White R.B., Melvill H.W. // J. Soc. Dyers Colourists. 1949. V. 65. № 12. P. 703. doi 10.1111/j.1478-4408.1949.tb02548.x
12. Cremers T.L., Eller P.G., Larson E.M. // Acta Crystallogr. 1986. V. C42. № 12. P. 1684. doi 10.1107/S0108270186090947
13. SAINT-Plus (Version 7.68) // Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2007.
14. SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
15. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2008. V. 64A. № 1. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
16. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2015. V. 71C. № 1. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
17. Serezhkin V.N., Mikhailov Yu.N., Buslaev Yu.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 1997. V. 42. № 12. P. 1871.
18. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. // Acta Crystallogr. 2009. V. 65B. № 1. P. 45. doi 10.1107/S0108768108038846
19. Serezhkin V.N., Karasev M.O., Serezhkina L.B. // Radiochem. 2013. V. 55. № 2. P. 137. [Сережкин В.Н., Карасев М.О., Сережкина Л.Б. // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 2. С. 97.] doi 10.1134/S106636221302001X
20. Pushkin D.V., Marukhnov A.V., Serezhkin V.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 1. P. 99. [Пушкин Д.В., Марухнов А.В., Сережкин В.Н. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 1. С. 107.] doi 10.1134/S0036023606010165
21. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Современная кристаллография (в 4-х томах). Структура кристаллов. М.: Наука, 1979. Т. 2. С. 75.
22. Сережкин В.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1178.
23. Marukhnov A.V., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. // Russ. J. Coord. Chem. 2008. V. 34. № 8. P. 570. [Марухнов А.В., Пушкин Д.В., Сережкин В.Н. // Коорд. химия. 2008. Т. 34. № 8. С. 577.] doi 10.1134/S1070328408080034
24. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A. Theory and Applications in Inorganic Chemistry. Wiley, 2009 [Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.]
25. Wu B., Lu W., Zheng X. // J. Coord. Chem. 2003. V. 56. P. 65. doi 10.1080/0095897031000065368
26. Zhu Y., Lu W., Chen F. // Acta Crystallogr. 2004. V. 60E. P. m1459. doi 10.1107/S1600536804022779