

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АДДУКТОВ МЕТАКРИЛАТА УРАНИЛА
С ДИЭТИЛАЦЕТАМИДОМ И ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ© 2022 г. В. Н. Серезжкин^{а,*}, Н. А. Шимин^а, М. С. Григорьев^б, Л. Б. Серезжкина^а^аСамарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: serezhkin@samsu.ru

Поступила в редакцию 23.04.2022 г.

После доработки 26.05.2022 г.

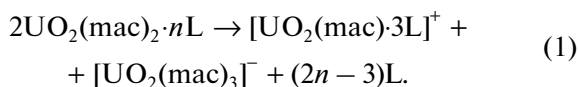
Принята к публикации 30.05.2022 г.

Осуществлены синтез, ИК-спектроскопическое и рентгеноструктурное исследование кристаллов $UO_2(mac)_2 \cdot L$, где mac – метакрилат-ион $C_3H_5COO^-$, L – диэтилацетамид (DEA) или диметилформамид (DMF). Установлено, что структура кристаллов полученных аддуктов имеет однотипное строение и содержит димеры $[UO_2(mac)_2 \cdot L]_2$, относящиеся к кристаллохимической группе $AB^2V^{01}M^1$ ($A = UO_2^{2+}$, V^2 и $V^{01} = mac^-$, $M^1 = DEA$ или DMF) комплексов уранила. Обсуждено влияние природы амидов на особенности состава и строения аддуктов, образующихся в системах $UO_2(mac)_2 - L - H_2O$.

Ключевые слова: уранил, метакрилат, диэтилацетамид, диметилформамид, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0044453722120238

К настоящему времени изучено строение четырех аддуктов метакрилата уранила $UO_2(mac)_2$ (mac – метакрилат-ион $C_3H_5COO^-$) с амидами [1, 2]. Без учета внешнесферных молекул воды три из них имеют одинаковый стехиометрический состав $[UO_2(mac)_2 \cdot 1.5L]$, где L – карбамид, метилкарбамид или диметилкарбамид. По данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов, для этих аддуктов характерно диспропорционирование по схеме:



Следствием указанного диспропорционирования является сосуществование в кристаллах аддуктов одноядерных катионных и анионных комплексов соответственно с координационным числом (КЧ) атомов урана 7 или 8 и кристаллохимическими формулами (КХФ) $AB^{01}M_3^1$ или AB_3^{01} , где $A = UO_2^{2+}$, $V^{01} = mac$, $M^1 = L$. Параметры КХФ и указанные в них типы координации лигандов здесь и далее даны в соответствии с [3–5]. Поскольку диспропорционирование по схеме (1) теоретически возможно только при $n \geq 1.5$, то неудивительно, что еще один известный аддукт $[UO_2(mac)_2 \cdot Tmur]$ ($L = Tmur$ – тетраметилкарба-

мид [1]), для которого $n = 1$, имеет другое строение, а именно, содержит димеры с кристаллохимической формулой $AB^2V^{01}M^1$ ($A = UO_2^{2+}$, V^2 и $V^{01} = mac^-$, $M^1 = L$) и $KЧ_U = 7$.

Имеющиеся данные позволили предположить, что строение аддуктов метакрилата уранила зависит от состава амидов. Так, в случае амидов, имеющих атомы Н, которые способны образовывать прочные водородные связи (карбамид, метилкарбамид или диметилкарбамид), происходит диспропорционирование по схеме (1). Если же такие атомы Н отсутствуют (как в случае $Tmur$), то образуются электронейтральные димеры. Для проверки указанной гипотезы нами были получены и охарактеризованы два новых аддукта $[UO_2(mac)_2 \cdot L]$, в которых молекулы амидов, подобно $Tmur$, не содержат активных атомов Н. Результаты исследования этих аддуктов, где L – диэтилацетамид (DEA) (I) или диметилформамид (DMF) (II), представлены в данной работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез кристаллов I. К водно-спиртовому (1 : 1 по объему) раствору дигидрата метакрилата уранила (0.22 ммоль, 0.10 г), полученного взаимодействием оксида урана(VI) с метакриловой

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

Координационная формула	[UO ₂ (mac) ₂ ·DEA]	[UO ₂ (mac) ₂ ·DMF]
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Моноклинная, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , 2	Моноклинная, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> , 2
<i>a</i> , Å	11.4316(11)	11.6275(3)
<i>b</i> , Å	10.3327(9)	11.2770(3)
<i>c</i> , Å	16.2797(13)	12.2629(3)
β, град	99.246(6)	91.843(1)
<i>V</i> , Å ³	1898.0(3)	1607.12(7)
ρ _x , г/см ³	1.944	2.121
μ, мм ⁻¹	8.582	10.126
<i>T</i> , К	100(2)	296(2)
Излучение, λ, Å	MoK _α , 0.71073	
Размер кристалла, мм	0.14 × 0.34 × 0.36	0.12 × 0.16 × 0.22
θ _{max} , град	27.50	29.99
Область <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Число отражений: измеренных/независимых (<i>N</i> ₁), <i>R</i> _{int} / <i>c I</i> > 1.96 σ(<i>I</i>) (<i>N</i> ₂)	17753/4337 0.1481/2299	40 134/4675 0.0321/3632
Число уточняемых параметров	209	185
<i>R</i> ₁ по <i>N</i> ₂	0.0741	0.0269
w <i>R</i> ₂ по <i>N</i> ₁	0.1760	0.0619
<i>S</i>	1.033	1.021
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-2.069/2.773	-1.471/2.831

кислотой, добавляли диэтилацетамид (DEA) (1.10 ммоль, 0.13 г). Полученный раствор оставляли для изотермического испарения при комнатной температуре в затемненном месте, поскольку на свету метакриловая кислота и ее производные склонны к полимеризации с образованием гелеобразного осадка. Через 3–4 дня формировались желтые кристаллы состава UO₂(mac)₂·DEA (I) (найденно (%): U, 42.6; вычислено (%): U, 42.9), выход – 72%.

Синтез кристаллов II. К водно-спиртовому (1 : 1 по объему) раствору, содержащему метакриловую кислоту (3.50 ммоль, 0.300 г) и диметилформамид (DMF) (5.25 ммоль, 0.383 г), добавляли UO₃ (0.35 ммоль, 0.150 г) и оставляли в затемненном месте до полного растворения. Из полученного раствора через 4–5 суток выделялись желтые кристаллы состава UO₂(mac)₂·DMF (II) (найденно (%): U, 46.0; вычислено (%): U, 46.4), выход – 67%.

ИК-спектроскопия. ИК-спектры исследуемых веществ в виде таблеток с KBr были записаны на фурье-спектрометре ФТ-801 в области волновых чисел 4000–500 см⁻¹.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker

KAPPA APEX II. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных [6]. В экспериментальные интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программ *SADABS* [7]. Структуры расшифрованы прямым методом (*SHELXS97* [8]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (*SHELXL-2018* [9]) по *F*² по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов.

Атомы водорода размещены в геометрически вычисленных позициях с *U*_{iso} = 1.2*U*_{equ}(C) для групп CH и CH₂ и *U*_{iso} = 1.5*U*_{equ}(C) для групп CH₃, при этом ориентацию части групп CH₃ в структуре I и всех в структуре II уточняли. В структуре I положения групп CH₂ и CH₃ в одном из метакрилат-ионов разупорядочены.

Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1, а основные геометрические параметры полиэдров атомов урана – в табл. 2. КЧ всех атомов рассчитывали по методу пересекающихся сфер [10]. Координаты атомов и величины температурных параметров в структурах I и II депони-

Таблица 2. Основные геометрические параметры полиэдра UO_7 в структурах $UO_2(mac)_2 \cdot DEA$ (I) и $UO_2(mac)_2 \cdot DMF$ (II)

Связь	$d, \text{Å}$	$\Omega, \%$	Угол	$\omega, \text{град}$
Структура I				
Пентагональная бипирамида UO_7				
U–O(1)	1.680(13)	22.58	O(1)UO(2)	179.2(5)
U–O(2)	1.735(10)	21.71	O(3)UO(5)	71.4(4)
U–O(3)	2.357(10)	11.76	O(5)UO(4)	53.3(4)
U–O(4)	2.432(12)	9.71	O(4)UO(7)	75.8(4)
U–O(5)	2.459(9)	9.24	O(7)UO(6)	81.9(4)
U–O(6)	2.315(11)	12.49	O(6)UO(3)	77.5(4)
U–O(7)	2.310(10)	12.51		
Структура II				
Пентагональная бипирамида UO_7				
U–O(1)	1.760(3)	21.65	O(1)UO(2)	179.42(16)
U–O(2)	1.755(3)	21.65	O(3)UO(4)	52.58(11)
U–O(3)	2.383(3)	11.80	O(4)UO(5)	73.70(11)
U–O(4)	2.466(3)	9.27	O(6)UO(5)	84.05(12)
U–O(5)	2.423(3)	9.79	O(7)UO(6)	77.94(12)
U–O(6)	2.314(3)	12.81	O(3)UO(7)	71.78(11)
U–O(7)	2.315(3)	13.04		

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

рованы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 2144780 и 2144779.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ИК-спектрах I и II присутствуют характеристические полосы поглощения, соответствующие колебаниям ионов UO_2^{2+} , $C_3H_5COO^-$, а также мо-

лекул DEA (в спектре I) и DMF (в спектре II) (табл. 3) [11–14]. В свободных DEA и DMF частота валентных колебаний группы C=O составляет 1635 и 1685 см^{-1} соответственно, в то время как в ИК-спектре полученных комплексов она понижена до 1598 и 1649 см^{-1} в спектрах I и II, что свидетельствует о координации молекул амида катионом уранила через атом кислорода. Антисимметричные и симметричные валентные колебания метакрилат-ионов проявляются в областях, отвечающих их характеристическим колебаниям (табл. 3). Полоса поглощения характеристического антисимметричного валентного колебания иона уранила наблюдается при 925 (I) и 924 см^{-1} (II).

Кристаллы I и II имеют однотипное строение. В обеих структурах координационным полиэдром (КП) единственного независимого атома урана является пентагональная бипирамида UO_7 , на главной оси которой находятся атомы кислорода ионов UO_2^{2+} . Из пяти атомов кислорода экваториальной плоскости два принадлежат двум бидентатно-мостиковым метакрилат-ионам (тип координации B^2), два входят в состав бидентатно-циклического метакрилат-иона (тип координации B^{01}) и один – в состав молекулы амида (DEA или DMF) с монодентатным типом координации M^1 . Основная структурная группировка – димеры $[UO_2(mac)_2 \cdot L]_2$ (рис. 1), относится к кристаллохимической группе $AB^2B^{01}M^1$ ($A = UO_2^{2+}$, B^2 и $B^{01} = mac^-$, $M^1 = DEA$ или DMF) комплексов уранила. Диоксокатионы UO_2^{2+} в структурах почти линейны (угол $O=U=O$ равен $179.2(5)^\circ$ (I) и $179.42(16)^\circ$ (II)). Уранильная группа в структуре II симметрична (расстояния $U=O$ равны $1.760(3)$ и $1.755(3) \text{ Å}$), в структуре I для UO_2^{2+} наблюдается заметная неравноплечность: $d(U=O) = 1.680(13)$ и $1.735(10) \text{ Å}$. Объем полиэдра Вороного–Дирихле (ПВД) атома урана, имеющего форму пентагональной призмы, в структурах I и II равен соответственно 8.78 и 9.09 Å^3 и приемлемо согласуется со средним значением $9.2(2) \text{ Å}^3$, установленным

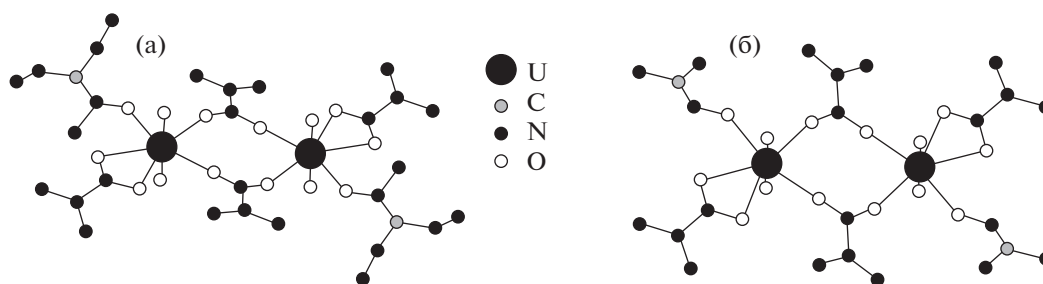


Рис. 1. Строение димеров $[UO_2(mac)_2 \cdot L]_2$ в структурах кристаллов I (а) и II (б). Для упрощения рисунков атомы водорода метакрилат-ионов и молекул амида L (DEA и DMF соответственно для I и II) не указаны.

Таблица 3. Предположительное отнесение полос поглощения в ИК-спектрах $\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{DEA}$ (I) и $\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{DMF}$ (II)

I		II	
ν, cm^{-1}	Отнесение	ν, cm^{-1}	Отнесение
2980 сл. 2950 сл.	$\nu(\text{CH}_3)$	2959 сл. 2930 сл.	$\nu(\text{CH}_3)$
1643 ср.	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1649 с.	$\nu(\text{CO})_{\text{amid}}, \nu(\text{C}=\text{C})$
1598 с.	$\nu(\text{CO})_{\text{amid}}$	1561 с. 1497 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1564 с. 1515 с. 1496 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1458 с. 1438 с. 1412 с.	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
1459 с. 1438 с. 1419 с.	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1376 с.	$\delta(\text{CH}_2)$
1374 ср. 1362 ср. 1348 сл. 1289 сл. 1243 ср.	$\delta(\text{CH}_2)$	1243 ср.	$\delta(\text{CH}_2), \nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{CH}_3)$
1044 сл.	$\omega(\text{C}-\text{CH}_3)$	1115 сл.	$\gamma(\text{N}-\text{CH}_3)$
1005 сл.	$\tau(\text{C}-\text{CH}_3)$		
951 ср.	$\nu(\text{CC})_{\text{mac}}$	951 ср.	$\nu(\text{CC})$
925 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$	924 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$
830 сл.	$\nu_{\text{s}}(\text{UO}_2^{2+})$	866 ср.	$\nu_{\text{s}}(\text{N}-\text{CH}_3)$
660 сл.	$\delta(\text{O}=\text{C}-\text{N})$	828 сл.	$\nu_{\text{s}}(\text{UO}_2^{2+})$
625 ср.	$\rho(\text{COO})$	682 сл.	$\delta(\text{O}=\text{C}-\text{N})$
579 ср.	$\delta(\text{OCO})$	627 ср.	$\rho(\text{COO})$
		577 сл.	$\delta(\text{OCO})$

Примечание. Интенсивность полос: с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая.

для атомов U(VI) в составе КП UO_n при n в диапазоне от 5 до 9 [15].

Анализ невалентных взаимодействий в кристаллах I и II был проведен с помощью метода молекулярных ПВД (ММПВД) [16, 17], в рамках которого учитываются все возможные невалентные контакты, а не только те, которые принято считать значимыми. Как известно [16, 17], важной характеристикой любой грани ПВД является ее ранг, целочисленное значение которого указывает минимальное число химических связей, соединяющих два атома, ПВД которых имеют общую грань. Именно ранг граней (РГ) позволяет легко и однозначно различать химические связи (для них всегда $\text{РГ} = 1$), внутримолекулярные ($\text{РГ} > 1$) и

межмолекулярные ($\text{РГ} = 0$) невалентные взаимодействия. Согласно полученным данным, в обсуждаемых кристаллах, которые содержат в своем составе атомы пяти элементов, реализуется по 8 из 15 теоретически возможных типов межмолекулярных контактов с $\text{РГ} = 0$ (табл. 4). Взаимное связывание урансодержащих комплексов в обеих структурах осуществляется в основном за счет дисперсионных взаимодействий (контакты Н/Н и Н/С), которым отвечает суммарный парциальный вклад ≈ 68 (I) или 55% (II), а также водородных связей Н/О, парциальный вклад которых в площадь поверхности молекулярных ПВД составляет ≈ 31 (I) и 42% (II). Парциальные вклады всех остальных межмолекулярных контактов (О/О, N/O, С/О, Н/Н, С/Н и С/С) незначительны и в сумме не превышают 3%. Наблюдающиеся отличия, в частности, отсутствие контактов типа С/С в структуре I или N/O в II (табл. 4, рис. 2) являются следствием особенностей супрамолекулярной структуры обсуждаемых аддуктов. Характеристики наиболее прочных водородных связей (включая внутримолекулярные) в структурах I и II указаны в табл. 5.

Для сравнения на рис. 2 указаны также характеристики межмолекулярных взаимодействий А/З в кристаллах ранее изученных $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{Tmur}]$ (III) и $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{Dmur}]$ (IV) [1], для которых также установлены координаты всех атомов. К сожалению, для упоминавшихся $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{L}]$, где L – метилкарбамид(V) или карбамид (VI), из-за отсутствия сведений о позициях части атомов Н анализ по ММПВД невозможен.

Отметим, что все аддукты I–VI были получены в однотипных условиях при кристаллизации водных растворов, в которых отношение $\text{L} : \text{U} \geq 5$. Поэтому возникает вопрос, почему кристаллы аддуктов I–III построены из электронейтральных димеров $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{L}]_2$, тогда как аддукты IV–VI имеют состав $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{L}]$ и содержат в структурах кристаллов одноядерные катионные $[\text{UO}_2(\text{mac}) \cdot 3\text{L}]^+$ и анионные $[\text{UO}_2(\text{mac})_3]^-$ комплексы?

Заметим, что в известных одноядерных катионах $[\text{UO}_2(\text{mac}) \cdot 3\text{L}]^+$ присутствуют амиды L, каждая молекула которых содержит соответственно две (IV), три (V) или четыре (VI) связи N–H. В то же время в димерах $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{L}]_2$ содержатся амиды L, в которых связи N–H отсутствуют, поскольку все атомы водорода аминогрупп замещены этильными (I) или метильными (II и III) группами. Чтобы отличать два указанных типа амидов, обозначим первые как L_H , а алкилированные как L_C . На наш взгляд, можно предположить, что разный состав и строение “димерных” (I–III) и “мономерных” (IV–VI) аддуктов обусловлены

Таблица 4. Характеристики межмолекулярных взаимодействий в структурах $\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{DEA}$ (I) и $\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{DMF}$ (II) с позиций ММПВД

Тип контакта A/Z	I				II			
	k_{AZ}	$D, \text{Å}$	$S_{AZ}, \text{Å}^2$	$\Delta_{AZ}, \%$	k_{AZ}	$d, \text{Å}$	$S_{AZ}, \text{Å}^2$	$\Delta_{AZ}, \%$
O/O	2	3.65–3.65	0.51	0.12	2	3.69–3.69	0.76	0.20
N/O	2	3.48–3.48	1.35	0.33	–	–	–	–
C/O	4	3.25–3.57	2.94	0.72	4	3.36–3.66	2.21	0.59
H/O	84	2.60–4.27	125.71	30.67	84	2.60–4.44	159.08	42.37
H/N	4	4.11–4.35	0.02	0.004	4	3.73–3.73	0.24	0.06
C/N	2	4.15–4.15	0.13	0.03	12	3.71–4.08	3.78	1.01
C/C	–	–	–	–	12	3.51–3.93	3.37	0.90
H/C	78	2.92–5.75	51.39	12.54	70	3.10–4.17	41.22	10.98
H/H	143	2.24–5.75	227.87	55.59	95	2.70–4.73	164.82	43.90
Сумма	319	2.24–5.75	409.91	100	283	2.60–4.73	375.49	100

Обозначения: k_{AZ} – общее число всех граней с $\text{PG} = 0$, d – диапазон соответствующих межатомных расстояний A–Z, S_{AZ} – общая площадь всех граней указанного типа у ПВД-атомов, содержащихся в одной формульной единице вещества, Δ_{AZ} – парциальный вклад (в процентах) соответствующих невалентных контактов A/Z в величину интегрального параметра ${}^0S = \Sigma S_{AZ}$ (указан в нижней строке) молекулярного ПВД.

разной природой важнейших межмолекулярных водородных связей. Так, связи $\text{N–H}\cdots\text{O}$ возможны только в кристаллах IV–VI, которые содержат L_H , тогда как связи $\text{C–H}\cdots\text{O}$ теоретически могут возникать во всех кристаллах I–VI благодаря наличию метакрилат-ионов в их составе.

К сожалению, интегральные характеристики межмолекулярных взаимодействий H/O, которые указаны в табл. 4 и на рис. 2, не принимают во внимание природу донорных атомов D (N или C) в связях $\text{D–H}\cdots\text{O}$. Учесть природу доноров D поз-

воляют двухмерные распределения $\text{PG} = f(d)$, которые характеризуют длину межатомных контактов A/Z в зависимости от ранга соответствующих им граней ПВД [18]. Поэтому для ответа на поставленный выше вопрос, на наш взгляд, удобно использовать данные для аддуктов II и IV, содержащих амиды $\text{R–C(O)N(CH}_3)_2$, которые отличаются только природой группы R. Так, в структуре II: $\text{R} = \text{H}$ ($L = \text{DMF}$), тогда как в IV: $\text{R} = \text{NH}_2$ ($L = \text{Dmur}$).

По имеющимся данным, взаимодействиям C–H/O в кристаллах II отвечают грани ПВД с рангом 0, 2, 4 и 6 (рис. 3а), тогда как в аддукте IV им соответствуют контакты H/O с $\text{PG} = 0, 4$ и 6 (рис. 3б). Существенно, что при $\text{PG} = 0$ в кристаллах II и IV самые короткие контакты C–H/O имеют $d(\text{H/O}) \geq 2.47 \text{Å}$ (рис. 3а, 3б) и, согласно [19], все они являются слабыми водородными связями (ВС). В то же время в отличие от II, в структуре IV имеются межмолекулярные контакты $\text{N–H}\cdots\text{O}$ с $d(\text{H/O}) = 2.16\text{–}2.22 \text{Å}$ (рис. 3в), которые, в соответствии с [19], являются средними по силе ВС. Эти связи с $\text{PG} = 0$ образуются в структуре IV именно благодаря наличию групп $-\text{NH}_2$, с участием которых одновременно возникают и еще более короткие внутримолекулярные контакты $\text{N–H}\cdots\text{O}$ с $\text{PG} = 5$ и $d(\text{H/O}) = 2.07\text{–}2.09 \text{Å}$ (рис. 3в), способствующие устойчивости катионных комплексов $[\text{UO}_2(\text{mac}) \cdot 3\text{Dmur}]^+$ [1].

Поскольку в обсуждаемых аддуктах, содержащих алкилированные амиды L_C , контакты $\text{N–H}\cdots\text{O}$ невозможны, то данные рис. 3 подтвержда-

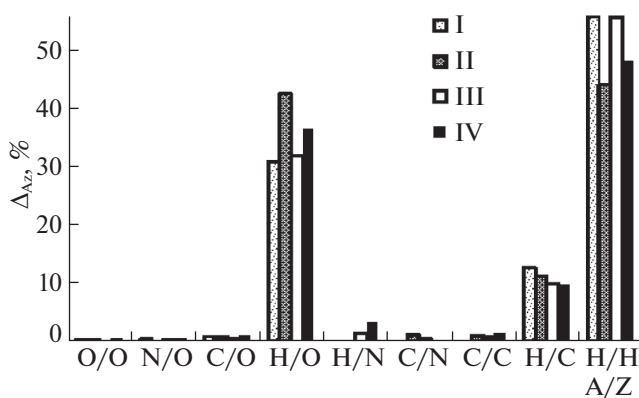


Рис. 2. Гистограмма, отображающая парциальные вклады межмолекулярных взаимодействий A/Z в величину 0S в структурах кристаллов $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{L}]$ при $L = \text{DEA}$ (I), DMF (II), Tmur (III) и $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{Dmur}]$ (IV). Значения Δ_{AZ} для III и IV взяты из работы [1].

Таблица 5. Параметры водородных связей в структурах I и II

D–H...A	Расстояния, Å			Угол D–H...A, град.	$\Omega(D-H)$, %	$\Omega(H...A)$, %	Ранг грани
	D–H	H...A	D...A				
Структура I							
C5–H9...O2	0.990	2.728	3.508	135.91	27.78	10.38	0
C11–H14...O5	0.978	2.284	2.786	137.14	13.61	13.67	4
C10–H17...O2	0.950	2.603	3.520	162.21	14.37	12.85	0
C15–H24...O4	0.981	2.416	3.369	163.71	26.62	14.94	0
C16–H28...O3	0.948	2.608	3.519	161.13	33.23	13.26	0
Структура II							
C3–H1...O2	0.930	2.596	3.460	154.68	33.00	13.95	0
C4–H5...O1	0.960	2.796	3.609	142.98	26.68	13.20	0
C8–H9...O4	0.960	2.473	3.314	146.25	26.73	12.56	6
C9–H11...O1	0.930	2.794	3.652	153.97	33.39	10.19	0
C11–H15...O1	0.959	2.608	3.543	164.79	26.85	12.75	0
C11–H16...O2	0.960	2.625	3.465	146.29	26.66	13.73	0

Примечание. Представлены ВС с $H...A < 3 \text{ \AA}$, углом $D-H...A > 130 \text{ град.}$ и $\Omega(H...A) > 10\%$.

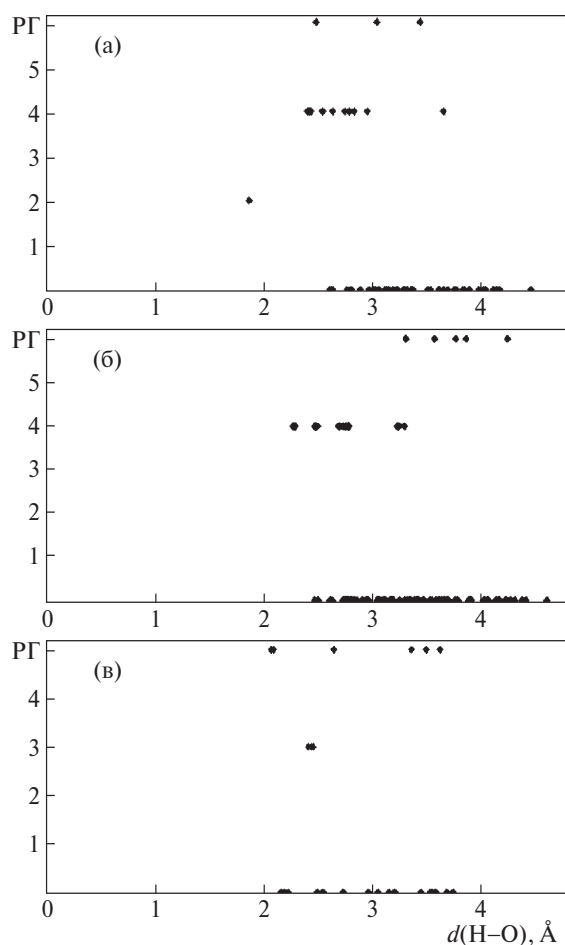


Рис. 3. Распределения $PG = f(d(H/O))$ для контактов C–H/O в структурах кристаллов $[UO_2(mac)_2 \cdot DMF]$ (II) (а) или $[UO_2(mac)_2 \cdot 1.5Dmug]$ (IV) (б), а также контактов N–H/O в структуре $[UO_2(mac)_2 \cdot 1.5Dmug]$ (IV) (в).

ют, на наш взгляд, мнение о влиянии внутримолекулярных контактов $N-H...O$ на образование катионов $[UO_2(mac) \cdot 3L]^+$, которые в конечном итоге обуславливают появление устойчивых противоионов $[UO_2(mac)_3]^-$ [1].

Отметим также, что помимо IV–VI к настоящему времени изучены еще три карбоксилатсодержащих аддукта уранила, а именно: $[UO_2(ac)(urea)_3]$ $[UO_2(ac)_3]$ (VII) [20], $[UO_2(prop)(meur)_3][UO_2(prop)_3]$ (VIII) и $[UO_2(prop)(s-dmug)_3][UO_2(prop)_3]$ (IX) [21], где ac и prop – ацетат- или пропионат-анионы, а urea, meur и s-dmug – соответственно карбамид, метилкарбамид и N,N'-диметилкарбамид. В полном согласии с данными для IV–VI, строение VII–IX также подтверждает указанное заключение о том, что наличие у молекулы амида связей $N-H$ обуславливает диспропорционирование аддуктов по схеме (1) с образованием одноядерных катионных и анионных комплексов.

Следует также отметить, что наличие или отсутствие взаимодействий $N-H...O$ влияет не только на состав и строение рассмотренных аддуктов метакрилата уранила с амидами, но и на свойства самих амидов. Так, все упоминавшиеся амиды типа L_H в структурах IV–IX (диметилкарбамид, метилкарбамид или карбамид) благодаря взаимодействиям $N-H...O$ при стандартных условиях являются твердыми веществами с температурами плавления в области $103-133^\circ C$, тогда как амиды типа L_C в структурах I–III (диэтилacetамид, диметилформамид и тетраметилкарбамид), в которых взаимодействия $N-H...O$ отсутствуют, – жидкие вещества, температуры плавления которых лежат в области от -1 до $-61^\circ C$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгенодифракционные эксперименты проведены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования РФ (тема N 122011300061-3). Один из соавторов – Н.А. Шимин – благодарен Российскому научному фонду за финансовую поддержку (проект № 20-73-10250).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сережкина Л.Б., Григорьев М.С., Шимин Н.А. и др.* // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 6. С. 746. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15060124>
2. *Клепов В.В., Сережкина Л.Б., Григорьев М.С. и др.* // Там же. 2018. Т. 63. № 8. С. 982. <https://doi.org/10.1134/S0044457X18080111>
3. *Сережкин В.Н., Медведков Я.А., Сережкина Л.Б., Пушкин Д.В.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 6. С. 978. <https://doi.org/10.1134/S0036024415060254>
4. *Сережкин В.Н., Польнова Т.Н., Порай-Кошиц М.А.* // Коорд. химия. 1995. Т. 21. № 4. С. 253.
5. *Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al.* // Acta Crystallogr. B. 2009. V. 65. № 1. P. 45. <https://doi.org/10.1107/S0108768108038846>
6. SAINT-Plus (Version 7.68). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2007.
7. *Sheldrick G.M.* SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (2008).
8. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. 2008. V. A64. № 1. P. 112.
9. *Sheldrick G.M.* // Ibid. 2015. V. C71. № 1. P. 3.
10. *Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А.* // Журн. неорганической химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
11. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
12. *Allan J.R., Beaumont P.C., Milburn G.H.W., Wood I.J.* // Thermochimica Acta. 1993. V. 230. P. 123. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80353-C](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)80353-C)
13. *Badawi H.M., Al-Khalidi M.A.A., Al-Abbad S.S.A., Al-Sunaidi Z.H.A.* // Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2007. V. 68. Iss. 3. P. 432. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.11.048>
14. *Venkata Chalapathi V., Venkata Ramiah K.* // Proc. Ind. Ar Sci. 1968. A. V. LXVIII. Pt. V. P. 109–123.
15. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B.* // Applied Solid State Chem. 2018. № 2. P. 2.
16. *Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 39. <https://doi.org/10.1134/S1063774511030291>
17. *Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V.* // Acta Cryst. B. 2012. V. 68. № 3. P. 305.
18. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V.* // CrystEngComm. 2021. V. 23. P. 562. <https://doi.org/10.1039/d0ce01535k>
19. *Steiner T.* // Angew. Chem. 2002. V. 41. № 1. P. 48.
20. *Мистрюков В.Е., Михайлов Ю.Н., Юранов И.А.* // Коорд. химия. 1983. Т. 9. № 2. С. 272.
21. *Сережкин В.Н., Григорьев М.С., Абдульмянов А.Р., Сережкина Л.Б.* // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 2. С. 103. <https://doi.org/10.1134/S1066362216020028>