

УДК 548.31

## МЕТАКРИЛАТОУРАНИЛАТЫ КОБАЛЬТА И КАЛЬЦИЯ – СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2022 г. В. Н. Серезжин<sup>1</sup>, \*, Н. А. Шимин<sup>1</sup>, М. С. Григорьев<sup>2</sup>, Л. Б. Серезжина<sup>1</sup>, \*\*

<sup>1</sup>Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

\*e-mail: serezhkin@samsu.ru

\*\*e-mail: lserezh@samsu.ru

Поступила в редакцию 04.02.2022 г.

После доработки 15.03.2022 г.

Принята к публикации 16.03.2022 г.

Проведены синтез, рентгеноструктурное (CCDC № 2124087 (I), 2124088 (II)) и ИК-спектроскопическое исследование кристаллов двух новых комплексов уранила:  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{Mac})_3]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (I) и  $\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{UO}_2(\text{Mac})_3]_2\}$  (II) (Mac = метакрилат-ион  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$ ). Урансодержащими структурными единицами кристаллов I и II являются одноядерные комплексы  $[\text{UO}_2(\text{Mac})_3]^-$  с кристаллохимической формулой  $\text{AV}_3^{01}$  ( $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{V}^{01} = \text{Mac}$ ). В кристаллах I комплексы  $[\text{UO}_2(\text{Mac})_3]^-$  сосуществуют с октаэдрическими аквакомплексами  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и внешнесферными молекулами воды. В кристаллах II каждый ион кальция связывает две молекулы воды и два аниона  $[\text{UO}_2(\text{Mac})_3]^-$ , образуя трехядерные электронейтральные комплексы  $\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{Mac})_6\}$  с кристаллохимической формулой  $\text{A}'\text{M}_2^1\text{A}_2\text{B}_2^{01}\text{B}_4^{11}$  ( $\text{A}' = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{V}^{01}$  и  $\text{V}^{11} = \text{Mac}$ ,  $\text{M}^1 = \text{H}_2\text{O}$ ). С помощью метода молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле охарактеризованы межмолекулярные контакты, которые связывают в II урансодержащие комплексы в 3D-каркас.

**Ключевые слова:** комплексы уранила, метакрилат-ионы, кристаллическая структура, полиэдры Вороного–Дирихле

**DOI:** 10.31857/S0132344X22090043

К настоящему времени охарактеризовано около 20 метакрилатсодержащих соединений уранила, сведения о составе и строении которых были получены лишь в последние годы. Кроме дигидрата метакрилата уранила  $\text{UO}_2(\text{Mac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [1], где Mac – анион метакриловой кислоты  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$ , изучено несколько аддуктов  $\text{UO}_2(\text{Mac})_2 \cdot n\text{L} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , где L – карбамид или его производные [1, 2]. Установлена также структура кристаллов метакрилатоуранилатов некоторых одно- (Li, Na, Rb, Cs, Tl [3]) и двухвалентных (Mg, Zn, Sr, Ba, Pb [4–6]) металлов. В охарактеризованных соединениях отношение  $r_m = \text{Mac} : \text{U}$  равно 2, 3 или 4. Имеющиеся данные показывают, что наиболее часто встречается  $r_m = 3$ , при котором образуются гексагонально-бипирамидальные комплексы  $[\text{UO}_2(\text{Mac})_3]^-$  с кристаллохимической формулой (КХФ)  $\text{AV}_3^{01}$  ( $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{V}^{01} = \text{Mac}$ ). Параметры КХФ и входящие в них типы координации лигандов записаны в соответствии с [7]. В таких комплексах атомы U(VI) проявляют координацион-

ное число (КЧ) 8, а каждый метакрилат-ион выступает в роли бидентатно-хелатного лиганда  $\text{V}^{01}$ . При  $r_m = 2$  метакрилат-ионы также обычно координированы по типу  $\text{V}^{01}$ . Однако состав и строение возникающих комплексов зависит от природы электронейтральных солигандов L, присутствующих в кристаллизующейся системе. В простейшем случае (солиганд – вода [1]) образуются centrosymmetric нейтральные комплексы  $[\text{UO}_2(\text{Mac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  с КЧ(U) 8 и КХФ  $\text{AV}_2^{01}\text{M}_2^1$ . Если же при образовании аддуктов в роли L выступают молекулы амидов, то строение возникающих комплексов зависит от отношения  $r_L = \text{L} : \text{U}$  в составе кристаллов. Так, при  $r_L = 1.5$ , которому отвечает состав  $(\text{UO}_2)_2(\text{Mac})_4(\text{L})_3$ , происходит диспропорционирование веществ на уже рассмотренный анионный комплекс  $[\text{UO}_2(\text{Mac})_3]^-$  с КЧ(U) 8 и катионный комплекс  $[\text{UO}_2(\text{Mac})(\text{L})_3]^+$  с КХФ  $\text{AV}^{01}\text{M}_3^1$  и КЧ(U) 7. Если же  $r_L = 1.0$ , то аддукт состоит из димеров  $[\text{UO}_2(\text{Mac})_2(\text{L})_2]$  с КЧ(U) 7 и КХФ

$AV^2V^{01}M^1$  ( $A = UO_2^{2+}$ ,  $V^2$  и  $V^{01} = Mac$ ,  $M^1 =$  тетраметилкарбамид [1]). Как видно из КХФ, в указанном аддукте анионы  $Mac$  проявляют разный тип координации, а именно бидентатно-мостиковый  $V^2$  и бидентатно-циклический  $V^{01}$ . Другим известным примером соединений, содержащих ионы  $Mac$  с разной кристаллоструктурной ролью, является структура  $Pb[UO_2(Mac)_4]$ , для которой  $r_m = 4$  и КХФ имеет вид  $AV^{01}M_3^1$  [6].

Цель настоящей работы – изучение строения и некоторых свойств новых метакрилатных комплексов уранила: триметакрилатоуранилата гексааквакобальта(II)октагидрата  $[Co(H_2O)_6][UO_2(Mac)_3]_2 \cdot 8H_2O$  (I) и триметакрилатоуранилата диаквакальция  $\{Ca(H_2O)_2[UO_2(Mac)_3]_2\}$  (II), в которых роль двухвалентных катионов играют Ca и Co.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение метакрилатоуранилатов затруднено предрасположенностью метакриловой кислоты к быстрой и необратимой полимеризации, которая проявляется в помутнении водного раствора и сопровождается образованием гелеобразного продукта, поэтому синтез проводили в сосудах, окрашенных в черный цвет. Оксид урана(VI) получали термическим ( $350^\circ C$ ) разложением гексагидрата нитрата уранила.

**Синтез кристаллов I.** В водном растворе метакриловой кислоты (8.40 ммоль, 0.723 г) растворяли  $CoCO_3$  (1.575 ммоль, 0.1875 г) при нагревании на водяной бане до полного прекращения выделения углекислого газа. К раствору добавляли  $UO_3$  (0.525 ммоль, 0.150 г). Исходное мольное соотношение реагентов  $CoCO_3 : UO_3 : HMac$  составляло 3 : 1 : 16. Изотермическое испарение при комнатной температуре полученного раствора в течение 4–5 сут приводило к образованию бордовых призматических кристаллов. Выход 75%. По результатам химического анализа: найдено, %: U 34.3. Для  $Co(UO_2(CH_2C(CH_3)COO)_3)_2 \cdot 14H_2O$  вычислено, %: U 34.97.

**Синтез кристаллов II.** К водно-спиртовому раствору метакриловой кислоты (8.40 ммоль, 0.723 г) добавляли навеску  $CaCO_3$  (1.05 ммоль, 0.105 г) и нагревали до полного прекращения выделения углекислого газа, после чего добавляли  $UO_3$  (0.525 ммоль, 0.150 г). Полученный раствор подвергали изотермическому испарению при комнатной температуре. Мольное соотношение исходных реагентов  $CaCO_3 : UO_3 : HMac$  составляло 2 : 1 : 16. Через примерно 5 сут формировались желтые кристаллы. Выход около 60%. По результатам химического анализа: найдено, %: U 41.9. Для  $Ca(UO_2)_2(CH_2C(CH_3)COO)_6 \cdot 2H_2O$  вычислено, %: U 42.27.

**РСА** проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II. Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных [8]. В экспериментально определенные значения интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [9]. Структуры расшифрованы прямым методом SHELXS97 [10] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов SHELXL-2014 [11] по  $F^2$  по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов кроме атомов O разупорядоченных молекул воды в I. Атомы H метакрилат-анионов размещены в геометрически вычисленных позициях с  $U_{изо} = 1.2U_{экр}(C)$  для групп  $CH_2$  и  $U_{изо} = 1.5U_{экр}(C)$  для групп  $CH_3$ , при этом в структуре II уточнена ориентация групп  $CH_3$ . В структуре I положения групп  $CH_2$  и  $CH_3$  разупорядочены. Атомы H молекул воды в структуре I не локализованы. Координаты атомов H молекулы воды в структуре II найдены с помощью процедуры CALC\_OH [12] в программном комплексе WinGX [13]. После одного цикла уточнения этих атомов с  $U_{изо} = 1.5U_{экр}(O)$  их координаты зафиксированы. Структура I уточнена как псевдомероздрический двойник с вкладом второго домена 0.4190(13). Параметр Флэка  $x$  [14] (табл. 1) показывает правильность определения абсолютной структуры для II.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента и окончательные значения факторов недоверности для кристаллов I и II приведены в табл. 1, характеристики основных длин связей и валентных углов полиэдров  $UO_8$  и параметры водородных связей – в табл. 2, 3. Координационные числа атомов в структурах рассчитаны с помощью метода пересекающихся сфер [15, 16].

Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2124087 (I) и 2124088 (II); <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>).

ИК-спектры записывали на ИК Фурье-спектрометре ФТ-801 при комнатной температуре в области  $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили прессованием таблеток с КВг. Отнесение полос поглощения проводили с использованием литературных данных [17–19].

ИК-спектр I ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3418 ш  $\nu(H_2O)$ ; 2991 сл, 2967 сл, 2928 сл  $\nu(CH_3)$ ; 1644 ср.  $\delta(H_2O)$ ,  $\nu(C=C)$ ; 1503 о.с  $\nu_{ас}(COO)$ ; 1461 о.с, 1440 о.с  $\nu_s(COO)$ ; 1376 ср  $\delta(CH_3)$ ; 1238 ср  $\delta(CH)$ ; 1009 сл  $\omega(CH_2)$ ; 931 о.с  $\nu_{ас}(UO_2)$ ; 867 с, 832 ср  $\nu(C-C)$ ; 620 с  $\delta(OCO)$ .

ИК-спектр II ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3447 ш  $\nu(H_2O)$ ; 2928 сл  $\nu(CH_3)$ ; 1636 ср  $\delta(H_2O)$ ,  $\nu(C=C)$ ; 1507 сл  $\nu_{ас}(COO)$ ; 1458 ср, 1438 ср  $\nu_s(COO)$ ; 1374 сл  $\delta(CH_3)$ ; 1238 сл

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

Параметр	Значение	
	I	II
Сингония	Моноклинная	Ромбическая
Пр. группа, $Z$	$P2_1/n, 2$	$P2_12_12, 2$
$a, \text{Å}$	6.8455(2)	8.9635(3)
$b, \text{Å}$	24.0652(8)	23.8200(7)
$c, \text{Å}$	14.0593(6)	8.0466(2)
$\beta$ , град	90.078(2)	90
$V, \text{Å}^3$	2316.10(14)	1718.03(9)
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1.953	2.178
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	7.417	9.636
$T$ , К	100(2)	100(2)
Размеры кристалла, мм	0.40 × 0.10 × 0.08	0.36 × 0.18 × 0.12
$\theta_{\text{max}}$ , град	29.999	34.996
Область $h, k, l$	$-9 \leq h \leq 9,$ $-33 \leq k \leq 33,$ $-19 \leq l \leq 19$	$-13 \leq h \leq 14,$ $-38 \leq k \leq 38,$ $-12 \leq l \leq 12$
Число отражений измеренных/независимых ( $N_1$ ), ( $R_{\text{int}}$ )	32498/6654 (0.0393)	46252/7533 (0.0392)
Число отражений с $I > 1.96\sigma(I)$ ( $N_2$ )	5660	7153
Число уточняемых параметров	256	213
$R_1$ по $N_2$	0.0297	0.0170
$wR_2$ по $N_1$	0.0641	0.0344
$S$	1.082	1.002
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å <sup>3</sup>	-2.386/2.046	-1.392/1.013

$\delta(\text{CH})$ ; 930 ср  $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2)$ ; 866 сл, 831 сл  $\nu(\text{C}-\text{C})$ ; 620 с  $\delta(\text{OCO})$ .

Результаты ИК-спектроскопии для I и II согласуются с указанными далее данными РСА. В обоих спектрах наиболее интенсивные полосы поглощения отвечают колебаниям иона уранила и карбоксилатных групп.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В структурах I и II содержится по одному кристаллографическому сорту атомов урана, которые занимают позиции с точечной симметрией  $C_1$ . Координационным полиэдром (КП) атомов U(VI) в обеих структурах является гексагональная бипирамида  $\text{UO}_8$ , в аксиальных позициях которой находятся атомы кислорода практически линейной (угол  $\text{OUO}$   $179.26^\circ$ – $179.93^\circ$ ) и равноплечной уранильной группы, а в экваториальной плоскости находятся шесть атомов кислорода трех бидентатно-циклических метакрилат-ионов

(рис. 1). Урансодержащим комплексам  $[\text{UO}_2(\text{Mac})_3]^-$  в I и II отвечает одинаковая КХФ  $\text{AB}_3^{01}$  ( $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{B}^{01} = \text{Mac}$ ). Объем полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов урана составляет 9.45 и 9.43 Å<sup>3</sup> для I и II соответственно, что в пределах погрешности совпадает со средним значением 9.3(2) Å<sup>3</sup>, установленным для КП  $\text{UO}_n$  при  $n = 5$ – $9$  [20].

Изученные структуры I и II отличаются кристаллоструктурной ролью двухвалентных катионов (Со в I и Са в II), которые компенсируют заряд урансодержащих ацидокомплексов. Так, I оказался изоструктурным с метакрилатоуранилатами магния и цинка, описанными в [3]. Атомы Со занимают центросимметричные позиции, молекулы воды вокруг них разупорядочены, образуя две ориентации незначительно искаженного октаэдрического комплекса  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Поэтому координационную формулу для I можно записать как  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{Mac})_3]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Расстояния

**Таблица 2.** Основные геометрические параметры полиэдра урана(VI) и параметры водородных связей (ВС) в структуре I

Связь	<i>d</i> , Å	Ω, % *	Угол	ω, град
Гексагональная бипирамида UO <sub>8</sub>				
U–O(1)	1.762(4)	21.95	O(1)UO(2)	179.94(17)
U–O(2)	1.770(4)	21.92	O(3)UO(4)	52.19(11)
U–O(3)	2.483(3)	9.26	O(4)UO(5)	68.37(10)
U–O(4)	2.465(3)	9.54	O(5)UO(6)	52.09(10)
U–O(5)	2.486(3)	9.27	O(6)UO(7)	67.68(10)
U–O(6)	2.470(3)	9.46	O(7)UO(8)	51.85(11)
U–O(7)	2.487(3)	9.22	O(8)UO(3)	67.81(11)
U–O(8)	2.476(3)	9.39		

Параметры ВС\*\*

D–H...A	Расстояния, Å			Угол D–H...A, град	Ω(D–H), %	Ω(H...A), %	Ранг грани
	D–H	H...A	D...A				
C(4)H(3)...O(12)	0.980	2.781	3.752	171.16	26.64	14.36	0
C(4)H(4)...O(6)	0.981	2.652	3.520	147.61	26.55	11.10	0
C(4)H(5)...O(6)	0.979	2.619	3.499	149.75	26.64	11.54	0
C(7)H(6)...O(14)	0.978	2.822	3.794	172.69	26.71	11.04	0
C(7)H(7)...O(4)	0.981	2.622	3.517	151.80	26.55	11.05	0
C(7)H(8)...O(4)	0.981	2.647	3.496	145.02	26.56	11.40	0
C(7)H(8)...O(2)	0.981	2.759	3.570	140.42	26.56	10.91	0
C(11)H(11)...O(14)	0.979	2.834	3.806	172.01	26.64	13.57	0
C(11)H(12)...O(8)	0.978	2.684	3.541	146.48	26.63	11.56	0
C(11)H(13)...O(8)	0.982	2.609	3.495	150.25	26.51	11.48	0
C(12)H(15)...O(13)	0.951	2.843	3.738	157.29	33.02	13.73	0

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

\*\* Здесь и далее представлены ВС с H...A < 3 Å и углом D–H...A > 130 град.

Со–О лежат в диапазоне 2.066–2.122 Å. Выявленные катионные [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> и анионные комплексы [UO<sub>2</sub>(Mac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> в I связаны между собой и расположенными между ними внешнесферными молекулами воды системой водородных связей и совокупностью электростатических взаимодействий. Из-за недостаточно высокого качества кристаллов I в их структуре не удалось определить позиции атомов водорода молекул воды и выявить все возможные Н-связи, поэтому в табл. 2 указаны только некоторые из них.

В отличие от I, при исследовании кристаллов II были установлены координаты всех атомов, включая атомы Н. Выяснилось, что атомы Са, которые находятся на осях C<sub>2</sub>, подобно атомам Со в I проявляют КЧ 6 и образуют искаженные октаэдры СаО<sub>6</sub> (расстояния Са–О лежат в диапазоне

2.324–2.349 Å). Однако в этих октаэдрах только два атома кислорода (оба О(9)), которые находятся на одном из ребер октаэдра, входят в состав молекул воды. Остальные же атомы (две пары О(6) и О(7)) являются атомами кислорода четырех разных метакрилат-ионов, которые содержатся в составе двух соседних комплексов [UO<sub>2</sub>(Mac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. Поэтому супрамолекулярной структурной единицей кристаллов II можно считать трехъядерные электронейтральные комплексы {Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>[UO<sub>2</sub>(Mac)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>} с КХФ A'M<sub>2</sub>A<sub>2</sub>B<sub>2</sub><sup>01</sup>B<sub>4</sub><sup>11</sup>, (A' = Ca<sup>2+</sup>, A = UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, B<sup>01</sup> и B<sup>11</sup> = Mac, M<sup>1</sup> = H<sub>2</sub>O), которые образованы одним катионным и двумя анионными комплексами (Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>2+</sup> и UO<sub>2</sub>(Mac)<sub>3</sub><sup>-</sup> соответственно; рис. 2). Угол UCaU в таких тримерах, которые водород-

**Таблица 3.** Основные геометрические параметры полиэдра урана(VI) и параметры ВС в структуре II

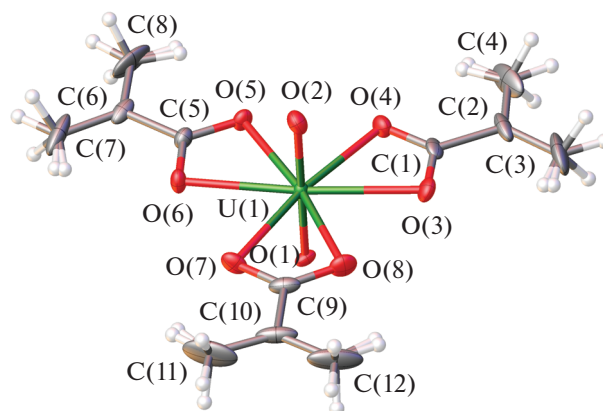
Связь	$d, \text{Å}$	$\Omega, \%$	Угол	$\omega, \text{град}$			
Гексагональная бипирамида $\text{UO}_8$							
U–O(1)	1.767(2)	21.80	O(1)UO(2)	179.26(10)			
U–O(2)	1.778(2)	21.82	O(3)UO(4)	53.24(7)			
U–O(3)	2.450(2)	9.54	O(4)UO(5)	70.4 (7)			
U–O(4)	2.427(2)	9.96	O(5)UO(6)	52.26(6)			
U–O(5)	2.443(2)	9.97	O(6)UO(7)	64.12(6)			
U–O(6)	2.535(2)	8.56	O(7)UO(8)	51.96(7)			
U–O(7)	2.511(2)	8.86	O(8)UO(3)	68.19(7)			
U–O(8)	2.467(2)	9.49					
Параметры ВС							
D–H...A	Расстояния, $\text{Å}$			Угол D–H...A, град	$\Omega(\text{D–H}), \%$	$\Omega(\text{H...A}), \%$	Ранг грани
	D–H	H...A	D...A				
O(9)–H(2)...O(3)	0.961	1.866	2.826	176.56	33.70	22.59	0
C(4)–H(6)...O(5)	0.950	2.731	3.585	150.02	32.67	11.18	0
C(7)–H(10)...O(4)	0.980	2.531	3.405	148.45	26.76	12.97	0
C(12)–H(17)...O(8)	0.980	2.571	3.345	135.88	26.80	14.12	0

ными связями объединены в цепи, распространяющиеся вдоль [001], составляет  $\approx 86^\circ$ .

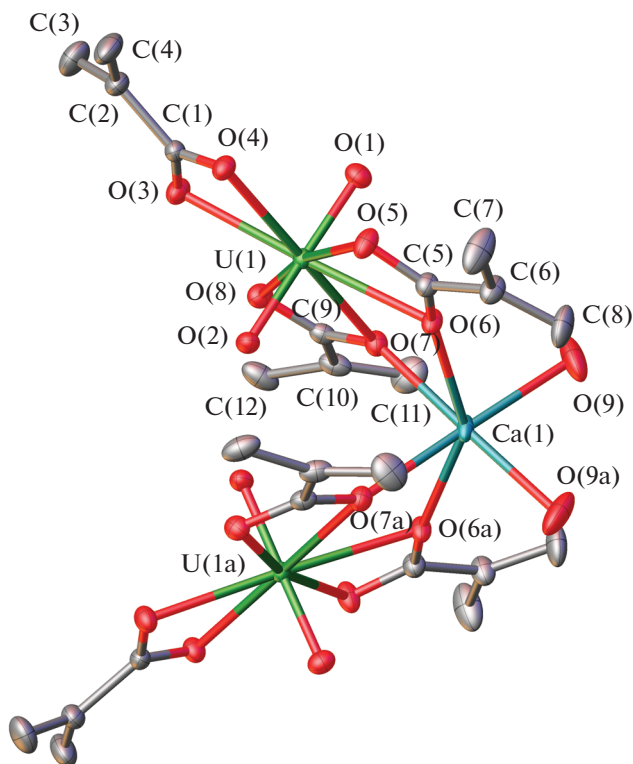
Отсутствие статистического размещения каких-либо атомов в II позволяет охарактеризовать невалентные взаимодействия в этой структуре с помощью метода молекулярных ПВД (МПВД). Этот метод дает возможность оценить реализующиеся межмолекулярные контакты на основе характеристик МПВД, рассчитанных как сумма параметров ПВД-атомов, входящих в одну молекулу [21–23]. С позиций метода МПВД любым межмолекулярным контактам отвечают грани нулевого ранга. Как известно [21–23], ранг грани (РГ), определяющийся в процессе расчета КЧ атомов по методу пересекающихся сфер, указывает на минимальное число химических связей, которые связывают атомы с общей гранью ПВД. В кристаллах II содержатся атомы пяти химических элементов, поэтому теоретически возможно 15 типов межмолекулярных контактов. Однако реально в структуре II содержится лишь семь типов межмолекулярных контактов с РГ = 0 (табл. 4). Связывание комплексов  $\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{UO}_2(\text{Mac})_3]_2\}$  в 3D-каркас происходит в основном за счет дисперсионных взаимодействий Н/Н и водородных связей Н/О, которым отвечают, соответственно, парциальные вклады  $\Delta_{AZ} \approx 48$  и 42.3% (табл. 4). Отметим, что табл. 3 детализирует некоторые

данные табл. 4. Например, самый короткий межмолекулярный контакт Н/О в структуре II с расстоянием Н–О 1.866  $\text{Å}$ , который указан в строке Н/О в табл. 4, реально отвечает взаимодействию O(9)–H(2)...O(3) (4-я строка снизу в табл. 3).

Согласно табл. 4 в кристаллах II присутствуют межмолекулярные взаимодействия С/С, для которых расстояние С–С изменяется от 3.39 до 4.29  $\text{Å}$ . Дополнительный анализ показал, что расстояния



**Рис. 1.** Строение комплекса  $[\text{UO}_2(\text{Mac})_3]^-$  в структуре кристаллов I. Эллипсоиды температурных смещений показаны с вероятностью 50%.

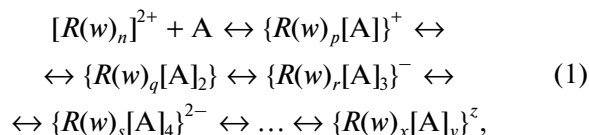


**Рис. 2.** Строение трехъядерного комплекса  $\{Ca(H_2O)_2[UO_2(Mac)_3]_2\}$  в структуре II. Эллипсоиды температурных смещений показаны с вероятностью 50%. Преобразование симметрии: (а)  $1-x, 1-y, z$ . Для упрощения рисунка атомы водорода не показаны.

между центрами ближайших связей C=C в структуре составляют от 3.84 до 3.95 Å и удовлетворяют одному из топохимических критериев Шмидта [24], необходимых для протекания твердофазной реакции [2+2]-циклоприсоединения. Однако вто-

рое обязательное условие для фотоциклодимеризации, а именно параллельное расположение двойных связей в кристаллической решетке [24], не выполняется. По-видимому, по этой причине полученные кристаллы метакрилатоуранилата II устойчивы при длительном хранении, в том числе при солнечном освещении.

В заключение отметим, что данные о структуре II являются еще одним подтверждением мнения [25] о существовании динамического равновесия между одно- и трехъядерными комплексами в водно-солевых системах, содержащих карбоксилат-ионы и катионы уранила. В концентрированных водных растворах в присутствии гидратированных катионов  $R^{2+}$  и комплексных анионов  $[UO_2(L)_3]^-$  существует совокупность взаимосвязанных взаимодействий между гетероядерными комплексами разного состава и строения. Основные стадии указанного равновесия, на наш взгляд, схематически можно описать уравнением (1):



где  $w - H_2O$ ;  $A - [UO_2(L)_3]^-$ ;  $\{R(w)_x[A]_y\}^z -$  комплекс с зарядом  $z$ , который образовался на некоторой из стадий (1, 2, 3, 4, ...,  $y$ );  $n, p, q, r, s, y -$  стехиометрические индексы. Судя по имеющимся данным, состав и структура кристаллов, возникающих при изотермическом испарении указанных растворов, зависит от природы как катионов  $R^{2+}$ , так и карбоксилат-ионов  $L^-$ . В частности, для ионов  $R^{2+}$  при  $L =$  ацетат равновесие (1) обычно смещено влево, поэтому чаще всего кристаллизуются ацетатоуранилаты, в структурах которых существуют только одноядерные комплексы  $[R(H_2O)_n]^{2+}$  и  $[UO_2(L)_3]^-$  (в соотношении 1 : 2). Примером могут служить ацетатоуранилаты с  $R^{2+} =$

**Таблица 4.** Характеристики межмолекулярных взаимодействий в структуре II с позиций метода МПВД\*

Контакт A/Z	$k_{AZ}$	$d, \text{Å}$	$S_{AZ}, \text{Å}^2$	$\Delta_{AZ}, \%$
H/U	4	3.303	0.02	<0.01
O/O	8	2.873–4.273	0.69	0.09
C/O	36	3.280–4.349	3.57	0.49
H/O	168	1.866–4.843	310.22	42.32
C/C	40	3.390–4.286	19.82	2.70
H/C	100	2.925–4.138	46.72	6.37
H/H	204	2.425–5.375	351.96	48.02
Сумма	560	1.866–5.375	733.00	100

\*  $k_{AZ}$  – общее число граней с  $PG = 0$  у МПВД состава  $Ca[UO_2(Mac)_3]_2 \cdot 2H_2O$ ;  $d$  – диапазон соответствующих межатомных расстояний A/Z;  $S_{AZ}$  – общая площадь граней указанного типа у ПВД атомов, содержащихся в одной формульной единице вещества;  $\Delta_{AZ}$  – парциальный вклад (в процентах) соответствующих невалентных контактов A/Z в величину интегрального параметра  $^0S = \sum S_{AZ}$  МПВД (указан в нижней строке).

= Be ( $n = 4$ ) [26], а также Mg, Co, Zn, Ni ( $n = 6$ ) [27, 28] или Ba ( $n = 0$ ) [29]. В то же время в кристаллах ацетатоуранилата стронция обнаружены трехъядерные комплексы  $\{\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{UO}_2(\text{L})_3]_2\}$  в смеси (1 : 1) с одноядерными  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $[\text{UO}_2(\text{L})_3]^-$  [25]. В присутствии ионов цезия в похожей системе выявлены и пятиядерные ацетатоуранилатионы состава  $\{\text{Sr}[\text{UO}_2(\text{L})_3]_4\}^{2-}$  [25] (аналог комплекса  $\{R(w)_s[A]_4\}^{2-}$  в (1) при  $s = 0$ ). Сходная ситуация наблюдается и в системе, содержащей  $n$ -бутиратоуранилаты стронция и уранила, в которой тоже образуются кристаллы  $\{\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{UO}_2(\text{L})_3]_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , содержащие трехъядерные комплексы [25].

Охарактеризованный в данной работе  $\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{UO}_2(\text{Mac})_3]_2\}$  (II) является первым примером трехъядерного комплекса при  $L = \text{Mac}$ . Отметим, что из водно-солевых систем, содержащих ионы  $\text{Sr}^{2+}$  (или  $\text{Ba}^{2+}$ ),  $\text{UO}_2^{2+}$  и Mac, согласно [5], кристаллизуются стехиометрически идентичные  $R[\text{UO}_2(\text{Mac})_3]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (моноклинные при  $R = \text{Sr}$  и триклинные при  $R = \text{Ba}$ ). Эти метакрилатоуранилаты содержат по четыре кристаллографически разных комплекса  $[\text{UO}_2(\text{Mac})_3]^-$ , причем только один из них (включает атомы U(4)) входит в состав двухъядерных комплексов  $[R(\text{H}_2\text{O})_6]^-[\text{UO}_2(\text{Mac})_3]^+$  (аналог комплекса  $\{R(w)_p[A]\}^+$  в (1) при  $p = 6$ ). Учитывая имеющиеся результаты, можно предположить, что одним из факторов, способствующих смещению равновесия (1) вправо, является рост гидрофобности карбоксилат-ионов L при увеличении числа атомов углерода в их составе.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Рентгенодифракционные эксперименты проведены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования РФ (тема № 122011300061-3). Один из соавторов, Н.А. Шимин, благодарит Российский научный фонд за финансовую поддержку (проект № 20-73-10250).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серезжкина Л.Б., Григорьев М.С., Шимин Н.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 6. С. 746 (Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S., Shimin N.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 6. P. 672). <https://doi.org/10.1134/S0036023615060121>
2. Клепов В.В., Серезжкина Л.Б., Григорьев М.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 982 (Klepov V.V., Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 8. P. 1019). <https://doi.org/10.1134/S0036023618080119>
3. Klepov V.V., Serezhkina L.B., Grigoriev M.S. et al. // Polyhedron. 2017. V. 133. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.04.041>
4. Klepov V.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. № 1. P. 118. <https://doi.org/10.1002/ejic.201501035>
5. Серезжкина Л.Б., Григорьев М.С., Клепов В.В. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 252 (Serezhkina L.B., Grigoriev M.S., Klepov V.V. et al. // Crystallography Reports. 2019. V. 64. № 2. P. 270). <https://doi.org/10.1134/S1063774519020251>
6. Серезжкина Л.Б., Григорьев М.С., Шимин Н.А., Серезжкин В.Н. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 3. С. 272 (Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S., Shimin N.A., Serezhkin V.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 3. P. 342). <https://doi.org/10.1134/S0036023619030173>
7. 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>
8. SAINT-Plus (version 7.68). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2007.
9. SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2014.
10. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
11. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
12. Nardelli M. // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 563.
13. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 2012. V. 45. P. 849.
14. Parsons S., Flack H.D., Wagner T. // Acta Crystallogr. 2013. B. V. 69. P. 249.
15. Серезжкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
16. Serezhkin V.N. Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds / Eds. Krivovichev S., Burns P., Tanaev I. Amsterdam: Elsevier. 2007. P. 31.
17. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.
18. Zhu Y., Lu W., Chen F. // Acta Crystallogr. E. 2004. V. 60. P. m1459.
19. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. М.: Физматлит, 2009. 400 с.
20. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Appl. Solid State Chem. 2018. № 2. P. 2.
21. Серезжкин В.Н., Серезжкина Л.Б. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 39 (Serezhkin V.N., Serezhkina L.B. // Crystallography Reports. 2012. V. 57. № 1. P. 33). <https://doi.org/10.1134/S1063774511030291>
22. Серезжкин В.Н., Пушкин Д.В., Серезжкина Л.Б. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 597 (Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Crystallography Reports. 2010. V. 55. № 4. P. 554). <https://doi.org/10.1134/S1063774510040048>
23. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. P. 1997. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01645>

24. *Schmidt G.M.J.* // Pure Appl. Chem. 1971. V. 27. P. 647.  
<https://doi.org/10.1351/pac197127040647>
25. *Savchenkov A.V., Klepov V.V., Vologzhanina A.V. et al.* // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 740.  
<https://doi.org/10.1039/c4ce02103g>
26. *Клепов В.В., Вологжанина А.В., Сerezкина Л.Б., Сerezжин В.Н.* // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 6. С. 500 (*Klepov V.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N.* // Radiochemistry. 2013. V. 55. № 1. P. 36).  
<https://doi.org/10.1134/S1066362213010074>
27. *Klepov V.V., Peresypkina E.V., Serezhkina L.B. et al.* // Polyhedron. 2013. V. 61. P. 137.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.05.048>
28. *Zalkin A., Ruben H., Templeton D.H.* // Acta Crystallogr. B. 1982. V. 38. P. 610.
29. *Сerezкина Л.Б., Вологжанина А.В., Клепов В.В., Сerezжин В.Н.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 2. С. 290 (*Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Klepov V.V., Serezhkin V.N.* // Crystallography Reports. 2011. V. 56. № 2. P. 265).