

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

МЕТАКРИЛАТОУРАНИЛАТЫ СТРОНЦИЯ
И БАРИЯ – СИНТЕЗ И СТРУКТУРА© 2019 г. Л. Б. Сerezкина^{1,*}, М. С. Григорьев², В. В. Клепов¹, Н. А. Шимин¹, В. Н. Сerezжин¹¹Самарский национальный исследовательский университет, Самара, Россия²Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва, Россия

*E-mail: Lserezh@samsu.ru

Поступила в редакцию 10.11.2017 г.

После доработки 09.01.2018 г.

Принята к публикации 12.01.2018 г.

Осуществлен синтез, проведено рентгеноструктурное и ИК-спектроскопическое исследование кристаллов $\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_3]_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (I) и $\text{Ba}_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_3]_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (II), где $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$ – метакрилат-ион. Урансодержащими структурными единицами I и II являются одноядерные комплексы $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_3]^-$, относящиеся к кристаллохимической группе AB_3^{01} ($A = \text{UO}_2^{2+}$, $B^{01} = \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$) комплексов уранила. Установлено, что важную структурообразующую роль в кристаллах I и II играет параллельная ориентация метакрилат-анионов соседних урансодержащих комплексов. Образованные за счет взаимодействий метакрилат-анионов объемные слои содержат пустоты, занятые катионами Sr или Ba. Связывание структурных фрагментов в каркас происходит за счет образования системы водородных связей, электростатических и ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

DOI: 10.1134/S0023476119020255

ВВЕДЕНИЕ

Координационные полимеры переходных металлов, в которых роль линкеров играют непределенные карбоксилаты, привлекают особый интерес своими необычными физическими и физико-химическими свойствами: способность к ионному обмену [1], протонная проводимость [2], фотокаталитическая активность [3] и некоторые другие. Однако направленный синтез указанных координационных полимеров затруднен из-за ограниченного числа полученных и изученных соединений. Первые сведения, в частности, о метакрилатах уранила появились совсем недавно – в 2015 г. [4] – и касались синтеза и кристаллоструктурных данных соединений состава $\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot nL$, в которых роль электронейтральных лигандов L играют молекулы воды ($n = 2$), N,N-диметилкарбамида ($n = 1.5$) или тетраметилкарбамида ($n = 1$). Список изученных метакрилатов уранила пополнился данными о координационных полимерах состава $[\text{R}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_3]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($R = \text{Mg}$ или Zn) [5]. Развитие работ в этом направлении в экспериментальном плане затруднено: при солнечном освещении в присутствии ионов уранила происходит фотохимическая реакция быстрой и необратимой полимеризации метакриловой кислоты, которая проявляется в помут-

нении водного раствора и последующем образовании гелеобразного продукта [6]. Поэтому исследование метакрилатов уранила остаются пока немногочисленными.

В настоящей работе приводятся сведения о синтезе и кристаллической структуре двух новых комплексов уранила с метакрилат-анионами – $\text{R}_2[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3]_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, где $R = \text{Sr}$ (I) или Ba (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. В качестве исходных веществ использовали оксид урана(VI), метакриловую кислоту и оксиды стронция или бария. Оксид стронция (0.073 г, 0.70 ммоль) растворяли в 10 мл водного раствора метакриловой кислоты (0.48 г, 5.6 ммоль). В раствор добавляли оксид урана(VI) (0.100 г, 0.35 ммоль) и нагревали на водяной бане до полного растворения. Мольное соотношение реагентов составило 2 : 16 : 1. Для предотвращения процесса полимеризации все синтезы проводили в сосудах, окрашенных в черный цвет. Полученный желтый раствор оставляли в темном месте для медленной кристаллизации на воздухе при комнатной температуре. Через 6–7 дней образовывались желтые призматические кристаллы, которые по данным химического анализа имели со-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур $Sr_2[UO_2(C_3H_5COO)_3]_4 \cdot 26H_2O$ (I) и $Ba_2[UO_2(C_3H_5COO)_3]_4 \cdot 26H_2O$ (II)

Соединение	I	II
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $P2_1/c$, 4	Триклинная, $P\bar{1}$, 2
$a, b, c, \text{Å}$	24.2909(8), 13.7497(4), 26.7629(8)	13.8887(7), 14.1874(7), 24.4512(11)
α, β, γ , град	90, 100.680(1), 90	100.326(1), 91.511(1), 109.307(1)
$V, \text{Å}^3$	8783.8(5)	4454.3(4)
D_x , г/см ³	2.076	2.140
μ , мм ⁻¹	8.657	8.218
T, К		100(2)
Излучение; λ , Å		MoK α , 0.71073
Размер образца, мм	0.32 × 0.20 × 0.18	0.18 × 0.08 × 0.06
Дифрактометр		Bruker KAPPA APEX II
Тип сканирования		ϕ и ω
T_{\min}, T_{\max}	0.168, 0.305	0.319, 0.638
θ_{\max} , град	30.00	24.41
Пределы h, k, l	-33 ≤ h ≤ 34, -19 ≤ k ≤ 19, -37 ≤ l ≤ 37	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 13, -28 ≤ l ≤ 28
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{int}/c I > 1.96 \sigma(I)$ (N_2)	89034/25523, 0.0696/16079	29731/14080, 0.0413/9984
Метод уточнения		Полноматричный МНК по F^2
Число уточняемых параметров	1000	996
wR_2 по N_1	0.0901	0.0972
R_1 по N_2	0.0421	0.0401
S	1.002	1.049
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, э/Å ³	-2.749/3.295	-1.123/3.749
Программы	SAINT-Plus [7], SADABS [8], SHELXS97 [9], SHELXL-2014 [10]	

став $Sr_2[UO_2(CH_2C(CH_3)COO)_3]_4 \cdot 26H_2O$ (I) (най-дено, %: U – 34.4; вычислено – 34.69).

При замене оксида стронция на оксид бария (0.107 г, 0.7 ммоль) был получен $Ba_2[UO_2(CH_2C(CH_3)COO)_3]_4 \cdot 26H_2O$ (II) (най-дено, %: U – 33.2; вычислено – 33.50).

Рентгеноструктурное исследование. Параметры рентгенодифракционного эксперимента и окончательные значения факторов недостоверности приведены в табл. 1. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы H групп CH_2 и CH_3 размещены в геометрически вычисленных позициях с изотропными температурными параметрами. Поскольку группы CH_2 и CH_3 в метакрилат-ионах имеют близкие размеры, в обеих структурах наблюдается их частичное разупорядочение (для двух и одного из 12 кристаллографически разных анионов соответственно в I и II), при котором одна и та же позиция может быть занята как метиль-

ной группой CH_3 , так и метиленовой CH_2 . При уточнении этим группам была приписана заселенность 0.5, при этом метакрилат-анион становится квазисимметричным относительно зеркальной плоскости, проходящей перпендикулярно плоскости молекулы вдоль линии связи $>C-C<$. Атомы H молекул воды в обеих структурах не были локализованы.

Характеристики основных связей и валентных углов приведены в табл. 2. Определение координационных чисел (КЧ) всех атомов в изученных кристаллах проводили с помощью метода пересекающихся сфер [11].

Координаты атомов и величины тепловых параметров депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1577352 и 1577353 для I и II соответственно).

ИК-спектры записаны при комнатной температуре в диапазоне 400–4000 см⁻¹ на ИК-фурье-спектрометре Spectrum 100. Образцы готовили прессованием таблеток с KBr.

Таблица 2. Длины связей d (Å) и валентные углы ω (град) в структурах I и II

Связь	d	Угол	ω	Связь	d	Угол	ω
I				II			
Гексагональная бипирамида UO_8							
U1–O1	1.788(4)	O1–U1–O2	179.63(19)	U1–O1	1.777(6)	O1–U1–O2	179.4(3)
U1–O2	1.764(4)	O3–U1–O4	52.16(14)	U1–O2	1.763(6)	O3–U1–O4	52.1(2)
U1–O3	2.478(4)	O4–U1–O5	67.67(14)	U1–O3	2.463(6)	O4–U1–O5	68.5(2)
U1–O4	2.470(4)	O5–U1–O6	52.90(14)	U1–O4	2.488(6)	O5–U1–O6	52.7(2)
U1–O5	2.447(4)	O6–U1–O7	66.60(14)	U1–O5	2.463(6)	O6–U1–O7	67.3(2)
U1–O6	2.457(4)	O7–U1–O8	52.90(14)	U1–O6	2.468(6)	O7–U1–O8	52.5(2)
U1–O7	2.456(4)	O3–U1–O8	67.76(14)	U1–O7	2.478(6)	O3–U1–O8	67.0(2)
U1–O8	2.442(4)			U1–O8	2.460(6)		
U2–O9	1.775(4)	O9–U2–O10	179.8(2)	U2–O9	1.780(6)	O9–U2–O10	179.3(3)
U2–O10	1.765(4)	O11–U2–O12	52.57(14)	U2–O10	1.757(6)	O11–U2–O12	53.1(2)
U2–O11	2.453(4)	O12–U2–O13	66.37(14)	U2–O11	2.461(6)	O12–U2–O13	67.1(2)
U2–O12	2.479(4)	O13–U2–O14	52.47(13)	U2–O12	2.454(6)	O13–U2–O14	52.5(2)
U2–O13	2.464(4)	O14–U2–O15	68.98(13)	U2–O13	2.471(6)	O14–U2–O15	68.1(2)
U2–O14	2.464(4)	O15–U2–O16	52.25(13)	U2–O14	2.457(6)	O15–U2–O16	52.1(2)
U2–O15	2.487(4)	O11–U2–O16	67.41(14)	U2–O15	2.455(6)	O11–U2–O16	67.1(2)
U2–O16	2.471(4)			U2–O16	2.473(7)		
U3–O17	1.771(4)	O17–U3–O18	179.60(18)	U3–O17	1.770(6)	O17–U3–O18	179.5(3)
U3–O18	1.776(4)	O19–U3–O20	52.53(13)	U3–O18	1.772(6)	O19–U3–O20	52.2(2)
U3–O19	2.460(4)	O20–U3–O21	67.75(13)	U3–O19	2.470(6)	O20–U3–O21	67.0(2)
U3–O20	2.467(4)	O21–U3–O22	51.96(13)	U3–O20	2.471(6)	O21–U3–O22	52.2(2)
U3–O21	2.485(4)	O22–U3–O23	67.97(13)	U3–O21	2.470(6)	O22–U3–O23	68.0(2)
U3–O22	2.461(4)	O23–U3–O24	52.33(13)	U3–O22	2.477(6)	O23–U3–O24	52.1(2)
U3–O23	2.481(4)	O19–U3–O24	67.48(13)	U3–O23	2.469(6)	O19–U3–O24	68.6(2)
U3–O24	2.459(4)			U3–O24	2.473(6)		
U4–O25	1.766(4)	O25–U4–O26	179.35(19)	U4–O25	1.764(6)	O25–U4–O26	178.3(3)
U4–O26	1.766(4)	O27–U4–O28	53.16(13)	U4–O26	1.764(6)	O27–U4–O28	52.7(2)
U4–O27	2.423(4)	O28–U4–O29	65.90(13)	U4–O27	2.489(6)	O28–U4–O29	66.9(2)
U4–O28	2.481(4)	O29–U4–O30	52.36(14)	U4–O28	2.441(6)	O29–U4–O30	52.7(2)
U4–O29	2.498(4)	O30–U4–O31	68.92(14)	U4–O29	2.471(6)	O30–U4–O31	68.5(2)
U4–O30	2.456(4)	O31–U4–O32	52.53(14)	U4–O30	2.456(7)	O31–U4–O32	52.2(2)
U4–O31	2.450(4)	O32–U4–O27	67.16(14)	U4–O31	2.472(6)	O32–U4–O27	67.0(2)
U4–O32	2.470(4)			U4–O32	2.507(6)		
Средние характеристики 12 метакрилат-ионов				Средние характеристики 12 метакрилат-ионов			
C=CH ₂	1.36(2)	C=C–CH ₃	124.0(8)	C=CH ₂	1.36(2)	C=C–CH ₃	124(1)
C–CH ₃	1.44(2)	O ₂ C–C–CH ₃	118.7(7)	C–CH ₃	1.45(3)	O ₂ C–C–CH ₃	119(1)
C–CO ₂	1.490(9)	O ₂ C–C=CH ₂	117.3(7)	C–CO ₂	1.49(1)	O ₂ C–C=CH ₂	117.5(8)
C–O	1.270(9)	C–C–O	121(1)	C–O	1.268(9)	C–C–O	121(1)
		O–C–O	118.3(6)			O–C–O	118.6(7)

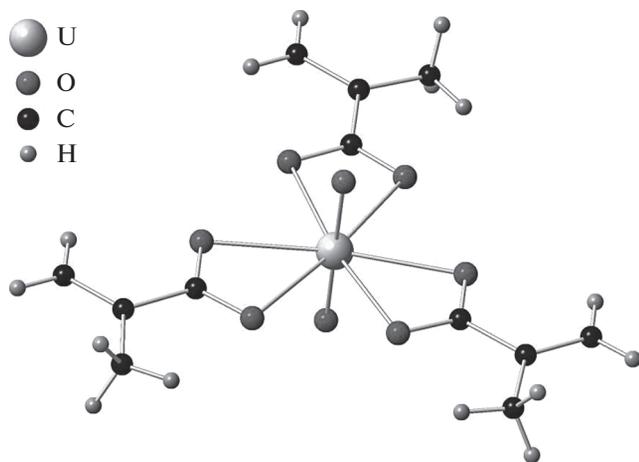


Рис. 1. Строение триметакрилатоуранилатных комплексов в структурах I и II.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В структурах I и II содержится по четыре кристаллографически неэквивалентных атома U(VI). Координационными полиэдрами (КП) всех атомов урана являются гексагональные бипирамиды UO_8 , аксиальные позиции которых занимают атомы кислорода уранильной группы. В обеих структурах ионы уранила имеют практически линейное (угол $O=U=O$ 178.4° – 179.8° (I) и 178.3° – 179.5° (II)) и симметричное строение (расстояние $U=O$ 1.764 – 1.788 Å (I) и 1.757 – 1.780 Å (II)). В экваториальной плоскости гексагональных бипирамид UO_8 шесть атомов кислорода принадлежат трем бидентатно-циклическим метакрилат-ионам (тип координации B^{01} , рис. 1). Типы координации лигандов и кристаллохимические формулы записаны по методике [12, 13]. В I и II содержится по 12 кристаллографически разных метакрилат-ионов. Двугранные углы между экваториальной плоскостью ионов уранила и плоскостями, проходящими через атомы углерода практически плоских (без учета атомов H) метакрилат-ионов, не превышают 10° и в среднем равны $4(3)^\circ$ и $5(2)^\circ$ для I и II соответственно. Отметим, что в экваториальной плоскости бипирамид UO_8 внутрixelатные углы $O-U-O$ в I и II равны соответственно $52.5(3)^\circ$ и $52.4(3)^\circ$, тогда как межхелатные углы $O-U-O$ увеличены до $67.5(9)^\circ$ и $67.6(7)^\circ$.

Основной структурной единицей кристаллов I и II являются одноядерные комплексы $[UO_2(CH_2C(CH_3)COO)_3]^-$, которые относятся к кристаллохимической группе AB_3^{01} ($A = UO_2^{2+}$, $B^{01} = CH_2C(CH_3)COO^-$) комплексов уранила. Заметим, что с позиции правила 18 электронов [13–15] именно $[UO_2(CH_2C(CH_3)COO)_3]^-$ является одним из 14 наиболее стабильных типов мета-

крилатсодержащих комплексов уранила, которые теоретически могут существовать в водном растворе.

В изученных структурах объем полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов урана (9.33 – 9.42 Å³ (I) и 9.33 – 9.43 Å³ (II)) в пределах погрешности совпадает со средним значением $9.3(2)$ Å³, установленным для ПВД атомов U(VI) с КЧ от 5 до 9 [16].

В обеих структурах содержится по два кристаллографически неэквивалентных атома R ($R = Sr$ или Ba). Атомы R1 и Ba2 имеют КЧ 8 и образуют КП в виде тригональных додекаэдров, а Sr2 реализует КЧ 7 и КП в виде искаженной пентагональной бипирамиды. В координационную сферу атомов R1 входят два атома кислорода метакрилат-ионов триметакрилатоуранилатных комплексов, содержащих атомы U4, и атомы кислорода шести молекул воды. В КП $Sr1O_8$ и $Ba1O_8$ имеются соответственно две и три молекулы воды, разупорядоченные по двум позициям. В КП атомов R2 – $Sr(H_2O)_7$ и $Ba(H_2O)_8$ – по двум позициям разупорядочены соответственно шесть из семи и все восемь молекул воды. Расстояния $Sr-O$ и $Ba-O$ находятся в интервалах 2.49 – 2.73 и 2.63 – 2.88 Å соответственно. Отметим, что аквакомплексы в виде тригональных додекаэдров $[R(H_2O)_8]^{2+}$ ($R = Sr$ или Ba) встречаются в структурах гидроксидов $[R(H_2O)_8]^{2+}(OH)_2$ и пероксидов $[R(H_2O)_8]^{2+}O_2$ и недавно были зафиксированы в комплексе уранила $[Ba(H_2O)_8]_2[(UO_2)_8Ba_2(C_{10}H_{14}O_4)_{12}(H_2O)_4] \cdot 8H_2O$, где $C_{10}H_{14}O_4^{2-}$ – $(1R,3S)$ -(+)-камфорат-ион [17]. В то же время I является первым соединением, содержащим в структуре аквакомплексы $[Sr(H_2O)_7]^{2+}$.

Только один из четырех кристаллографических сортов комплексов $[UO_2(CH_2C(CH_3)COO)_3]^-$ связан с атомами R1 через атомы кислорода метакрилат-анионов. Образующиеся группировки $\{[R(H_2O)_6][UO_2(CH_2C(CH_3)COO)_3]\}^+$, триметакрилатоуранилатные комплексы $[UO_2(CH_2C(CH_3)COO)_3]^-$ и гидратированные внешнесферные катионы R связаны в каркас посредством электростатических взаимодействий и водородных связей, в том числе с участием внешнесферных молекул воды. Высокая степень гидратации соединений в сочетании с сильным разупорядочением молекул воды не позволяет однозначно и кратко охарактеризовать систему возникающих водородных связей.

Сравнение I и II с изученными ранее метакрилатсодержащими комплексами уранила позволяет выделить общую структурообразующую особенность для соединений данного класса. Как и в комплексах $[R(H_2O)_6][UO_2(CH_2C(CH_3)COO)_3]_2 \cdot 8H_2O$ ($R = Mg$ (III) или Zn (IV)) [5], в I и II наблюдается практически параллельная упаковка комплексов $[UO_2(CH_2C(CH_3)COO)_3]^-$ (угол меж-

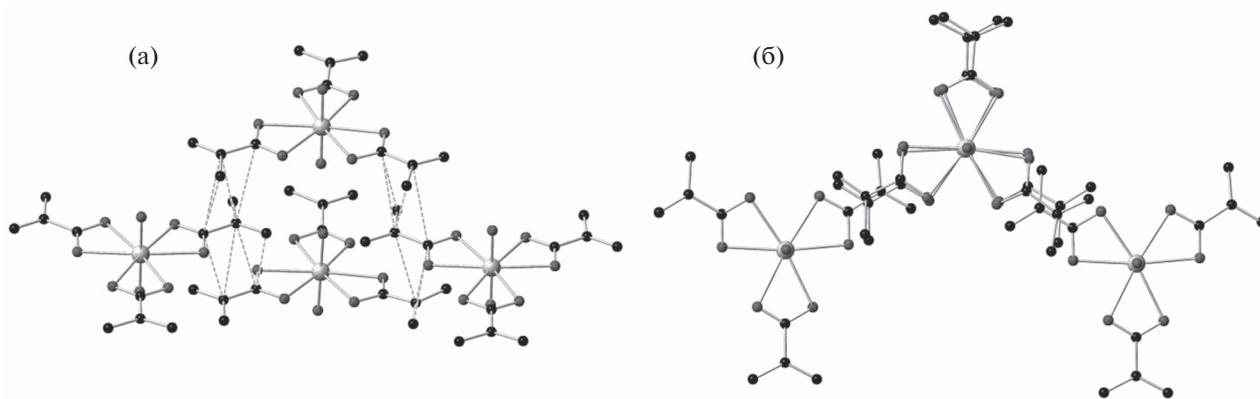


Рис. 2. Взаимная ориентация комплексов $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_3]^-$ в структуре **I**: а – проекция на плоскость (101), б – проекция на плоскость (001). Пунктирные линии связывают атомы углерода, расстояние между которыми не превышает 3.6 \AA .

ду экваториальными плоскостями соседних комплексов не превышает 4° в **I** и **II**), связанная, по-видимому, с межмолекулярным взаимодействием между сопряженными π -системами метакрилат-анионов [5]. При этом метакрилат-анионы соседних комплексов расположены друг над другом на расстоянии порядка $3.40\text{--}3.45 \text{ \AA}$ (рис. 2), а среднее значение угла между плоскостями, рассчитанными по четырем атомам углерода ближайших метакрилат-анионов, равно 4.3° и 3.4° для **I** и **II** соответственно. В структурах **III** и **IV** такая упаковка комплексов приводит к образованию бесконечных каналов, в которых находятся гидратированные комплексы $[\text{R}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и молекулы воды (рис. 3). Диаметр каналов составляет порядка 9 \AA , а их внутренние стенки состоят как из гидрофильных (атомы кислорода метакрилат-анионов), так и из гидрофобных (винильные и метильные фрагменты метакрилат-анионов) группировок. В отличие от **III** и **IV** с бесконечными каналами в структурах **I** и **II** метакрилатоуранилатные комплексы объединяются в четырехслойные “пакеты” (рис. 3) высотой порядка 13 \AA . Каждый пакет имеет пустоты, схожие по форме с гексагональными каналами в **III** и **IV**. Вследствие смещения пакетов друг относительно друга данные пустоты не накладываются друг на друга, как это происходит в **III** и **IV** (рис. 3). Внутри каждой пустоты располагаются по одному аквакомплексу $[\text{R}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ ($n = 7$ или 8 для **I** и **II** соответственно) и внешнесферные молекулы воды. Также на границе каждого пакета находятся гидратированные атомы R1 , выступающие за его пределы. При этом пакеты расположены друг относительно друга таким образом, что выступающие атомы R1 попадают в пустоты смежных слоев, обеспечивая их связывание друг с другом (рис. 4). Отметим, что, несмотря на разную симметрию соединений **I** и **II** (пр. гр. $P2_1/c$ и P соответственно), в целом в их

структурах реализуются одинаковые мотивы упаковки структурных фрагментов.

Поскольку соединения **I–IV** были синтезированы при схожих условиях, различия в их структуре, очевидно, вызваны различной природой атомов R . Исходя из формулы соединений **III** и **IV** $[\text{R}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_3]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, на каждые два уранильных комплекса приходится один катион R^{2+} и 14 молекул воды, находящихся в гексагональных пустотах. В то же время в **I** и **II** с общей формулой $\text{R}_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_3]_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ на каждые два уранильных комплекса приходится один катион R^{2+} и 13 молекул воды. С учетом того, что размеры катионов Sr^{2+} и Ba^{2+} больше, чем Mg^{2+} и Zn^{2+} , “лишняя” молекула воды в **III** и **IV**, по-видимому, компенсирует разницу объемов катионов. При этом увеличении радиусов катионов Sr и Ba по сравнению с катионами Mg и Zn также вызывает увеличение их КЧ и, как следствие, размеров аквакомплексов в целом. Несмотря на это, кратчайшие расстояния между атомами R в структурах **I** и **II** меньше (6.24 и 6.43 \AA), чем в **III** и **IV** (6.84 и 6.83 \AA). Вызвано это тем, что в структурах **III** и **IV** между аквакомплексами находятся внешнесферные молекулы воды, в то время как координированные атомами R молекулы воды в структурах **I** и **II** взаимодействуют напрямую. Следовательно, основным фактором, вызывающим смещение пакетов друг относительно друга в структурах **I** и **II**, является склонность катионов Sr и Ba (по сравнению с катионами Mg и Zn) образовывать связи с атомами кислорода трикарбоксилатоуранилатных комплексов [18], а не возможные стерические затруднения в размещении аквакомплексов внутри каналов.

ИК-спектры полученных соединений согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа. В спектрах присутствуют полосы поглощения, отвечающие характеристическим колебани-

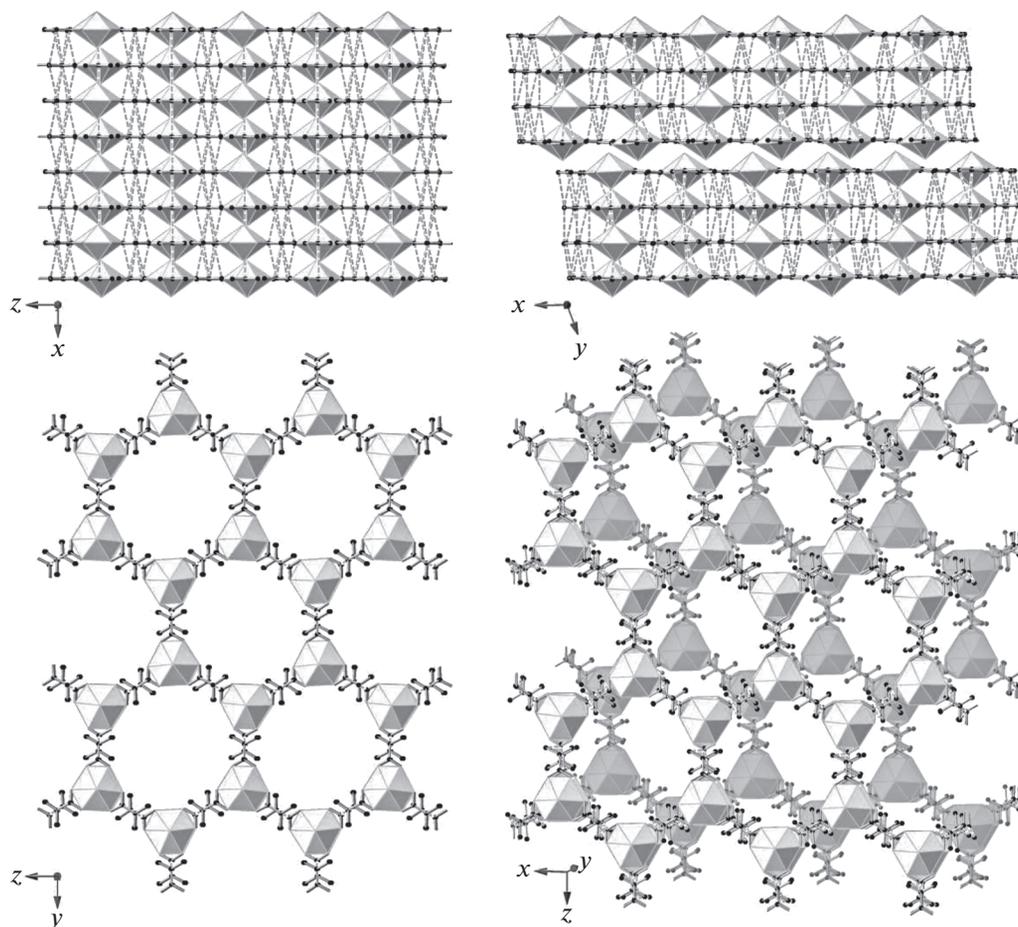


Рис. 3. Взаимное расположение урансодержащих комплексов в структурах $[Mg(H_2O)_6][UO_2(CH_2C(CH_3)COO)_3]_2 \cdot 8H_2O$ (III, слева) и $Ba_2[UO_2(CH_2C(CH_3)COO)_3]_4 \cdot 26H_2O$ (II, справа). В правой нижней части рисунка показано смещение двух четырехслойных пакетов друг относительно друга. Пунктиром показаны короткие (до 3.6 Å) расстояния между атомами углерода метакрилат-анионов соседних комплексов.

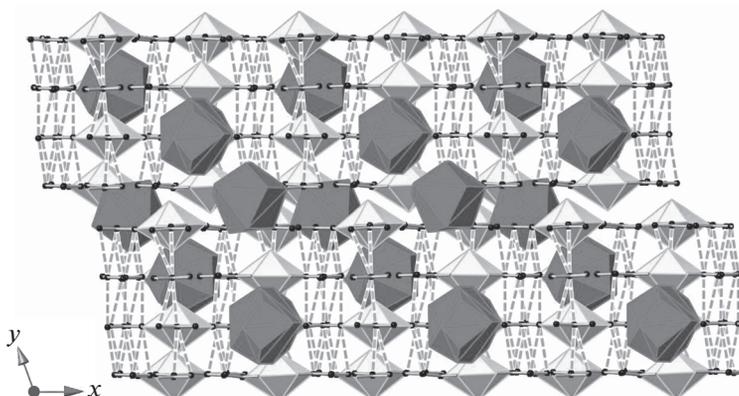


Рис. 4. Объединение четырехслойных пакетов друг с другом за счет выступающих за границы пакетов акватированных катионов Ba в структуре $Ba_2[UO_2(CH_2C(CH_3)COO)_3]_4 \cdot 26H_2O$ (II). Координационные полиэдры катионов бария показаны темным цветом.

Таблица 3. Волновые числа и отнесение полос поглощения в ИК-спектрах **I** и **II**

Волновые числа, см ^{-1*}		Отнесение
I	II	
3452 о.с.	3452 о.с.	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
2926 ср.	2925 ср.	$\nu(\text{CH}_2), \nu(\text{CH}_3)$
2852 ср.	2854 ср.	
1646 ср.	1643 ср.	$\delta(\text{H}_2\text{O}), \nu(\text{C}=\text{C})$
1506 с.	1505 с.	$\nu_{as}(\text{COO})$
1462 с.	1461 с.	$\nu_s(\text{COO})$
1439 с.	1440 с.	
1376 ср.	1375 ср.	$\delta(\text{CH}_2)$
1238 ср.	1238 ср.	
931 с.	931 с.	$\nu_{as}(\text{UO}_2)$
867 ср.	867 ср.	$\nu(\text{C}-\text{C})$
832 сл.	832 сл.	
620 ср.	621 ср.	$\rho(\text{COO})$

* о.с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая.

ям ионов уранила, $\text{C}_3\text{H}_5\text{COO}^-$ и молекул воды (табл. 3). Валентное антисимметричное колебание группы UO_2^{2+} наблюдается при 931 см^{-1} в спектрах **I** и **II**. Валентные колебания (антисимметричное и симметричное) групп COO^- в спектрах **I** и **II** проявляются в области, отвечающей характеристическим колебаниям метакрилат-ионов: $\nu_{as}(\text{COO})$ при 1506 (**I**) и 1505 (**II**) см^{-1} , $\nu_s(\text{COO})$ при 1462 , 1439 (**I**) и 1461 , 1440 (**II**) см^{-1} .

Рентгенодифракционные эксперименты проведены в Центре коллективного пользования физическими методами исследования Института физической химии и электрохимии РАН, работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и высшего образования РФ

(тема № АААА-А18-118040590105-4). Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России по проекту 4.5037.2017/8.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Adelani P.O., Albrecht-Schmitt T.E.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50. № 23. P. 12184.
2. *Grohol D., Subramanian M.A., Poojary D.M., Clearfield A.* // Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 18. P. 5264.
3. *Chen W., Yuan H.-M., Wang J.-Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 31. P. 9266.
4. *Сережкина Л.Б., Григорьев М.С., Шимин Н.А. и др.* // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 6. С. 746.
5. *Klepov V.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. P. 118.
6. *Whyte R.B., Melvill H.W.* // J. Soc. Dyers Colourists. 1949. V. 65. № 12. P. 703.
7. SAINT-Plus (Version 7.68) // Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. (2007).
8. SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (2008).
9. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
10. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
11. *Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А.* // Журн. неорганической химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
12. *Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al.* // Acta Cryst. B. 2009. V. 65. № 1. P. 45.
13. *Serezhkin V.N.* Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds / Eds. Krivovichev S.V. et al. Amsterdam: Elsevier, 2007. 31 p.
14. *Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н.* // Журн. неорганической химии. 1996. Т. 41. № 3. С. 427.
15. *Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н.* // Журн. неорганической химии. 1996. Т. 41. № 3. С. 438.
16. *Сережкин В.Н., Карасев М.О., Сережкина Л.Б.* // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 2. С. 97.
17. *Thuéry P.* // Cryst. Growth Des. 2009. V. 9. № 11. P. 4592.
18. *Savchenkov A.V., Klepov V.V., Vologzhanina A.V. et al.* // Cryst. Eng. Commun. 2015. V. 17. P. 740.