

УДК 548.31

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВЫХ ИОДАЦЕТАТОУРАНИЛАТОВ $R[UO_2(CH_2ICO_2)_3]_2 \cdot 2CH_2ICO_2H \cdot 4H_2O$ ($R = Sr$ ИЛИ Ba)

© 2024 г. Л. Б. Сережкина^{a*}, М. С. Григорьев^b, Д. С. Митина^a, В. Н. Сережкин^a^aСамарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева,
443011 Самара, ул. Акад. Павлова, д. 1^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., д. 31, корп. 4, 119071 Москва, Россия

*e-mail: lserezh@samsu.ru

Получена 22.05.2024, после доработки 15.07.2024, принята к публикации 15.07.2024

Проведены синтез, ИК-спектроскопическое и рентгеноструктурное исследование кристаллов $R[UO_2(mia)_3]_2 \cdot 2Hmia \cdot 4H_2O$, где $R = Sr^{2+}$ (I) или Ba^{2+} (II), а mia – моноиодацетат-ион $CH_2ICO_2^-$. Комплексам $[UO_2(mia)_3]^-$ отвечает кристаллохимическая формула $A(B^{01})_3$, где $A = UO_2^{2+}$, $B^{01} = mia$. Установлено, что общей особенностью I и II является наличие трехъядерных электронейтральных кластеров $\{R[UO_2(mia)_3]_2(Hmia)_2(H_2O)_2\}$. В центрах кластеров находятся тригональные додекаэдры RO_8 , половина атомов кислорода которых принадлежит четырем разным анионам mia двух комплексов $[UO_2(mia)_3]^-$. Кроме того, каждый атом R координирует атомы кислорода двух молекул воды и карбонильные атомы кислорода двух молекул $Hmia$. С помощью метода молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле проведен анализ невалентных взаимодействий в структуре I.

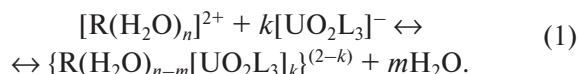
Ключевые слова: комплексы уранила, иодацетаты, кристаллическая структура, полиэдры Вороного–Дирихле

DOI: 10.31857/S0033831124040019

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, взаимодействие ионов уранила UO_2^{2+} с анионами алифатических монокарбоновых кислот L^- чаще всего приводит к образованию моноядерных ацидокомплексов $[UO_2L_3]^-$ [1–3]. В таких комплексах карбоксилат-ионы реализуют бидентатно-циклический тип координации, поэтому атомы U(VI) проявляют координационное число (КЧ) 8. Реальным примером вещества, содержащего такие комплексы, может служить $Na[UO_2(CH_3COO)_3]$ [4]. Именно на примере ацетатоуранилата натрия было впервые установлено, что в кубическом 3D каркасе этой структуры каждый ион $[UO_2(CH_3COO)_3]^-$ координирует три катиона Na^+ , при этом каждый ион Na^+ , имеющий КЧ 6, связывает по три уранилацетатных комплекса $[UO_2(CH_3COO)_3]^-$. Позднее была охарактеризована обширная группа карбоксилатов уранила, в которых роль компенсаторов заряда играли октаэдрические аквакомплексы $[R(H_2O)_6]^{2+}$, где $R = Mg, Ni, Fe$ и некоторые другие катионы [5, 6]. В кристаллах таких уранилкарбоксилатов тоже имеются 3D каркасы, в которых катионы $[R(H_2O)_6]^{2+}$ и анионы $[UO_2L_3]^-$ связаны за счет электростатических взаимодействий и водородных связей. Результаты исследования карбоксилатоуранилатов некоторых других двухвалентных металлов, в частности, Sr и Ba, позволили предположить [7, 8], что в водных растворах, содержащих аквакатионы

$[R(H_2O)_n]^{2+}$ и трикарбоксилатные анионы $[UO_2L_3]^-$, существует динамическое равновесие между моно- и гетероядерными комплексами, которое в общем случае можно упрощенно описать уравнением



Согласно уравнению (1), состав и строение кристаллов, возникающих при изотермическом испарении указанных растворов, зависят от природы катионов R^{2+} и карбоксилатных лигандов L^- . Например, в ацетатсодержащих растворах равновесие (1) обычно сдвинуто влево, так как кристаллизующиеся соединения построены из моноядерных комплексов $[UO_2(CH_3COO)_3]^-$ и $[R(H_2O)_n]^{2+}$ в соотношении 2 : 1 (например, при $R = Be$ [9], Ni [5], Mg, Co и Zn [10]). Однако в некоторых случаях, в частности, при $R = Sr$, кристаллизующиеся соединения помимо моноядерных комплексов содержат трех- или пятиядерные комплексы, соответствующие равновесию (1), причем такие гетероядерные комплексы $\{Sr(H_2O)_4[UO_2(L)_3]_2\}$ и $\{Sr[UO_2(L)_3]_4\}^{2-}$ образуются не только при $L =$ ацетат, но и при $L = n$ -бутират [7]. Кроме превращений, соответствующих равновесию (1), при кристаллизации указанных растворов возможны и другие типы супрамолекулярных перегруппировок. Например, в кристаллических соединениях $KR_2(H_2O)_8[UO_2L_3]_5$, где $R = Sr$ или

Ва, а L — пропионат, обнаружены уникальные восьми-ядерные кластеры [8]. Имеющиеся данные позволяют предположить, что образование электронейтральных гетероядерных кластеров состава $\{R(H_2O)_x[UO_2L_3]_2\}$, содержащих в качестве L анионы фульвокислот, может способствовать миграции урана в биосфере.

Целью данной работы явилось исследование особенностей строения впервые полученных $Sr[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot 2CH_2ICOOH \cdot 4H_2O$ (I) и $Ba[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot 2CH_2ICOOH \cdot 4H_2O$ (II), которые содержат в своем составе моноиодацетат-ионы CH_2ICOO^- (далее — mia). Из-за присутствия в составе этих веществ ионов Sr^{2+} и Ba^{2+} планировалось проверить предположение о наличии в их структурах гетероядерных кластеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. В водный раствор моноиодуксусной кислоты (0.558 г (3 ммоль) в 10 мл воды) вносили навеску оксида урана(VI) (0.143 г, 0.5 ммоль) и перемешивали до полного растворения. Затем приливали 10 мл водного раствора гексагидрата хлорида стронция

(1.335 г, 5 ммоль). Полученный ярко-желтый раствор (pH 2) оставляли для медленной кристаллизации на воздухе при комнатной температуре. Через 6–7 сут выделялись желтые кристаллы состава I.

Найдено, %: U 23.5; вычислено для $Sr[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot 2CH_2ICOOH \cdot 4H_2O$, %: U 21.81. Выход около 55%.

Замена хлорида стронция на нитрат бария (1.305 г, 5 ммоль) приводила к выделению кристаллов состава II.

Найдено, %: U 21.9; вычислено для $Ba[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot 2CH_2ICOOH \cdot 4H_2O$, %: U 21.34. Выход около 61%.

ИК спектры соединений записаны на Фурье-спектрометре ФТ-801 в диапазоне 4000–500 cm^{-1} . Измерения проводили при комнатной температуре. Образцы для измерений готовили по стандартной методике прессованием тонкодисперсной смеси соединения с KBr. Содержание исследуемого вещества в матрице составляло около 1%. В табл. 1 приведены волновые числа максимумов основных полос поглощения и их предполагаемое отнесение, сделанное с учетом литературных данных [11, 12].

Таблица 1. Волновые числа и отнесение колебаний в ИК спектрах $Sr[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot 2CH_2ICOOH \cdot 4H_2O$ (I) и $Ba[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot 2CH_2ICOOH \cdot 4H_2O$ (II)

Волновое число, cm^{-1}		Отнесение
I	II	
3645 сл. 3443 ср. ш.	3389 ср. ш.	$\nu(H_2O)$
3052 сл.	3050 сл.	$\nu_{as}(CH_2), \nu(OH)_{Hmia}$
2989 сл.	2953 сл.	$\nu_s(CH_2), \nu(OH)_{Hmia}$
1684 с.	1692 ср.	$\nu_{as}(COO)_{Hmia}$
1630 ср.	1614 ср.	$\delta(H_2O)$
1546 с.	1545 с.	$\nu_{as}(COO)_{mia}$
1444 с.	1444 с.	$\nu_s(COO)_{mia}, \nu_s(C-C)$
1396 ср.	1397 ср.	$\delta(CH_2)_{sciss}, \delta(C-IH), \delta(OH)_{Hmia(op)}$
1282 ср. 1254 сл.	1279 сл. 1259 сл.	$\nu(COO)_{Hmia(op)}$
1168 ср.	1169 ср.	$\delta(CH_2)_{twist}, \delta(CH_2)_{rock}$
1160 ср.	1160 ср.	$\nu(COO)_{Hmia(ip)}$
1095 ср.	1091 ср.	$\delta(CHI)_{twist}, \delta(CHI)_{rock}$
948 сл.	948 сл.	$\nu(CC)$
929 с.	927 с. 912 с.	$\nu_{as}(UO_2^{2+})$
844 сл.	844 сл.	$\gamma(OH)_{Hmia(ip)}$
779 сл.	779 сл.	$\nu(C-C), \nu(C-O)$
688 с.	686 с.	$\nu(C-I), \delta(CO_2)_{sciss}$
622 сл.	635 сл.	$\delta(C-CH)_{rock}$

Примечание. с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, ш. — широкая; Hmia — иодуксусная кислота, mia — иодацетат-ион; sciss — ножничные, twist — крутильные, rock — маятниковые, op — внеплоскостные, ip — плоскостные.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Карра Apex II при 100(2) К. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных [13]. В экспериментальные интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программ TWINABS [14] для двойникового кристалла **I** и SADABS [15] для **II**. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS 97 [16]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2018 [17]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. При уточнении структуры **I** использовали только рефлексы, относящиеся к основному домену. Атомы Н групп CH_2I размещены в геометрически вычисленных позициях с $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$. Атомы Н карбоксильных групп и молекул воды локализованы из разностных Фурье-синтезов электронной плотности. В структуре **I** их координаты были фиксированы, в структуре **II**

они уточнены с ограничением расстояний О–Н и углов Н–О–Н.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента и окончательные значения факторов недостоверности для кристаллов **I**, **II** приведены в табл. 2, характеристики основных длин связей и валентных углов полиэдров UO_8 – в табл. 3. Координационные числа (КЧ) атомов в структурах рассчитаны с помощью метода пересекающихся сфер [18]. Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 2348467 и 2348266 для **I** и **II** соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хорошее разрешение ИК спектров и высокая интенсивность основных полос поглощения позволяют отнести их к определенным типам колебаний молекул и групп: $-\text{COO}^-$, $-\text{COOH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{CH}_2$, CH_2ICOON , H_2O , входящих в состав соединений. ИК спектры

Таблица 2. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур $\text{M}[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{ICOON} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Sr}$, Ba)

Параметр	$\text{M} = \text{Sr}$	$\text{M} = \text{Ba}$
Сингония, пространственная группа, Z	Моноклинная, $C2/c$, 4	Моноклинная, $P2_1/c$, 4
a , Å	26.450(6)	18.8361(11)
b , Å	12.259(2)	12.0847(7)
c , Å	18.789(4)	20.5021(12)
β , град	131.328(7)	93.729(2)
V , Å ³	4575.0(16)	4657.0(5)
D_x , г/см ³	3.167	3.182
μ , мм ⁻¹	13.694	13.148
$F(000)$	3840	3912
Излучение, λ , Å	MoK α , 0.71073	
Размер образца, мм	0.16 × 0.04 × 0.03	0.10 × 0.08 × 0.08
θ_{max} , град	27.270	29.999
Область h, k, l	$-26 < h < 25$ $-15 < k < 15$ $-24 < l < 24$	$-26 < h < 26$ $-16 < k < 17$ $-28 < l < 28$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), R_{int}/c $I > 2\sigma(I)$ (N_2)	16011/5040, 0.1477/2432	81083/13533, 0.1495/7724
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2	
Число уточняемых параметров	246	514
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0964P)^2]$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2)]$
wR_2 по N_1	0.2212	0.1003
R_1 по N_2	0.0923	0.0523
S	0.970	0.999
Остаточная электронная плотность $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, э/Å ³	2.526/–3.125	1.719/–2.343

Таблица 3. Основные длины связей и валентные углы полиэдра UO_8 в структурах $\text{Sr}[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{ICOON} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I) и $\text{Ba}[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{ICOON} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II)

Связь	$d, \text{\AA}$	$\Omega, \%^*$	Угол	$\omega, \text{град}$
Структура I				
Гексагональная бипирамида U1O_8				
U1–O1	1.757(14)	22.18	O2 U1 O1	179.3(8)
U1–O2	1.752(14)	21.83	O6 U1 O5	52.6(5)
U1–O3	2.493(14)	9.18	O6 U1 O7	69.1(5)
U1–O4	2.495(14)	9.06	O7 U1 O8	52.0(4)
U1–O5	2.453(14)	9.43	O8 U1 O3	66.9(5)
U1–O6	2.444(14)	9.63	O5 U1 O4	67.0(5)
U1–O7	2.456(13)	9.53	O3 U1 O4	52.6(5)
U1–O8	2.482(15)	9.15		
Структура II				
Гексагональная бипирамида U1O_8				
U1–O1	1.760(7)	21.81	O2 U1 O1	178.8(3)
U1–O2	1.759(7)	22.11	O6 U1 O5	51.8(2)
U1–O5	2.505(6)	9.03	O10 U1 O9	52.1(2)
U1–O6	2.482(7)	9.21	O5 U1 O10	68.2(2)
U1–O7	2.455(7)	9.45	O7 U1 O6	66.5(2)
U1–O8	2.445(7)	9.73	O8 U1 O9	68.6(2)
U1–O9	2.479(7)	9.29	O8 U1 O7	52.9(2)
U1–O10	2.473(6)	9.38		
Гексагональная бипирамида U2O_8				
U2–O3	1.763(7)	22.01	O4 U2 O3	179.1(3)
U2–O4	1.767(6)	21.75	O14 U2 O15	67.9(2)
U2–O11	2.472(7)	9.29	O15 U2 O16	52.5(2)
U2–O12	2.475(6)	9.33	O16 U2 O11	67.8(2)
U2–O13	2.498(6)	9.06	O11 U2 O12	52.0(2)
U2–O14	2.452(6)	9.61	O14 U2 O13	52.4(2)
U2–O15	2.456(6)	9.52	O12 U2 O13	68.1(2)
U2–O16	2.465(6)	9.43		

Примечание. * Ω – телесный угол (в процентах от полного телесного угла 4π стерадиан), под которым общая грань полиэдров ВД соседних атомов видна из ядра любого из них.

соединений **I** и **II** близки во всем исследованном диапазоне частот, что отвечает как аналогичному составу соединений, так и сходству их кристаллического строения. Начиная с высоко характеристических валентных колебаний иодацетатогрупп, максимумы полос поглощения в спектрах либо совпадают, либо их различие не превышает нескольких обратных сантиметров. Полосы поглощения при 1684 (**I**) и 1692 (**II**) см^{-1} отвечают антисимметричному валентному колебанию неионизированной иодуксусной кислоты [11]. Иодуксусной кислоте отвечает также группа полос, обусловленная плоскостными и внеплоскостными валентными и деформационными колебаниями карбоксильной группы ([11], табл. 1). Антисимметричные и симметричные валентные колебания иодацетатионов проявляются в областях, отвечающих их характеристическим колебаниям (табл. 1). Полосы

поглощения антисимметричного валентного колебания иона уранила наблюдаются при 929 (**I**) и 927, 912 см^{-1} (**II**). Появление хорошо разрешенного дублета $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$ в спектре бариевого комплекса (табл. 1), по-видимому, связано с наличием в его структуре двух кристаллографически разных атомов U. Присутствию молекул воды в составе соединений отвечают поглощение при 3645–3443 (**I**) и 3389 см^{-1} (**II**) (валентное колебание) в виде широких диффузных полос и поглощение в виде узких полос с максимумами при 1630 (**I**) и 1614 см^{-1} (**II**) (деформационное колебание).

Изученные кристаллы $\text{R}[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{ICOON} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ отличаются только природой двухзарядного катиона R, однако они оказались неизоструктурными, поскольку принадлежат к разным пространственным группам моноклинной сингонии. Не исключено, что это различие вызвано разной

природой анионов (хлорид или нитрат) — компенсаторов заряда ионов R^{2+} , присутствовавших в маточных растворах в процессе кристаллизации. Так, при $R = Sr^{2+}$ (I) и Ba^{2+} (II) кристаллы относятся соответственно к пространственным группам $C2/c$ и $P2_1/c$ (табл. 2). В связи с этим отметим, что только атомы Sr в структуре I занимают частные позиции 4(e) с точечной симметрией C_2 . Атомы всех остальных элементов располагаются только по общим позициям (8(f) в I и 4(e) в II) с точечной симметрией C_1 .

Все три кристаллографически разных атома урана (один в I и два в II), по данным метода пересекающихся сфер [18], имеют КЧ 8 и образуют координационные полиэдры (КП) UO_8 в виде гексагональных бипирамид. На главной оси этих бипирамид находятся атомы кислорода почти линейных и равноплечных ионов UO_2^{2+} , для которых значения $d(U=O)$ лежат в области 1.751–1.767 Å (в среднем 1.759(5) Å, табл. 3). В экваториальной плоскости всех бипирамид находятся атомы кислорода бидентатно-циклических анионов mia , для которых значения $d(U-O)$ изменяются от 2.444 до 2.505 Å, в среднем 2.471(19) Å (табл. 3). По отношению к ионам уранила все девять кристаллографически неэквивалентных анионов mia имеют одинаковый тип координации $B^{01}-4$, и поэтому одноядерным комплексам $[UO_2(mia)_3]^-$ (согласно работе [19]) соответствует кристаллохимическая формула $A(B^{01})_3$, где $A = UO_2^{2+}$, $B^{01} = mia$. Объем полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов урана(VI) в соединениях I и II находится в диапазоне 9.33–9.39 Å³ (в среднем 9.37(3) Å³) и в пределах σ согласуется со средней величиной 9.2(2) Å³ для атомов U(VI) в КП UO_n при $n = 5-8$ [20].

По данным метода пересекающихся сфер [18] атомы R в структурах I и II имеют одинаковое КЧ 8. Однако ПВД этих атомов имеют разное число граней (10 и 12 соответственно при $R = Sr$ и Ba) и, как следствие, разный состав: SrO_8H_2 и BaO_8H_3I . Восемь граней ПВД, которые эквивалентны связям R–O, «видны» из ядер атомов R под телесными углами Ω в диапазоне 10–14% от полного телесного угла, равного 4π стерadian. Этим же граням отвечают контакты с $d(Sr-O)$ и $d(Ba-O)$ в диапазонах 2.54–2.64 и 2.71–2.78 Å. В то же время граням ПВД, которые эквивалентны невалентным взаимодействиям R/Z ($Z = H$ или I, слэш указывает наличие общей грани у ПВД атомов R и Z), отвечают длинные контакты с $d(Sr-H) = 3.77$ Å или $d(Ba-H)$ в диапазоне 3.12–3.79 Å и $d(Ba-I) = 4.11$ Å, а также маленькие Ω в области от 0.01 до 1.78%.

При отнесении КП RO_8 к определенному геометрическому типу использовали «упрощенные» ПВД, которые не учитывают невалентные взаимодействия R/Z. Согласно полученным данным, «упрощенные» ПВД атомов Sr и Ba относятся к одному и тому же комбинаторно-топологическому типу (КТТ) $\{4^45^4\}$. В символе КТТ строчные числа указывают число вершин у грани, а надстрочные — общее число соответствующих граней. Для «упрощенных» ПВД определяется также топологический тип вершин (ТТВ) $\{3/12\}$. В обозначении ТТВ

первое число указывает ранг вершины (число ребер ПВД, пересекающихся в вершине), а второе (после слеша) — общее количество таких вершин. Так, запись $\{3/12\}$ означает, что ПВД RO_8 имеют 12 вершин третьего ранга. Поскольку «упрощенные» ПВД дуальны КП (число вершин одного полиэдра равно числу граней другого и наоборот), то ТТВ одновременно характеризует тип и число граней КП. Так, запись $\{3/12\}$ указывает, что соответствующий КП RO_8 имеет 12 треугольных граней, т.е. представляет собой тригональный додекаэдр.

В структурах I и II половина из 8 атомов кислорода каждого додекаэдра RO_8 принадлежит четырем разным анионам mia двух соседних комплексов $[UO_2(mia)_3]^-$. Кроме того, каждый катион R^{2+} координирует атомы кислорода двух молекул воды и карбонильные атомы кислорода двух молекул $Hmia$. В итоге в изученных кристаллах образуются гетероядерные электронейтральные кластеры состава $\{R[UO_2(mia)_3]_2(Hmia)_2(H_2O)_2\}$ (рис. 1, 2), между которыми находятся две внешнесферные молекулы воды, участвующие в образовании водородных связей с указанными кластерами. Экваториальные плоскости двух ионов уранила каждого кластера располагаются под углом $\approx 76^\circ$ в комплексе I и $\approx 75^\circ$ в комплексе II.

Для структуры I установлены координаты всех атомов, поэтому для количественной оценки межмолекулярных невалентных взаимодействий можно использовать метод молекулярных ПВД [21], реализованный в комплексе программ Topos-Intermol. Отметим, что в рамках этого метода обязательно учитывается ранг граней (РГ) ПВД, равный минимальному числу химических связей, соединяющих атомы, ПВД которых имеют общую грань. В зависимости от числа таких связей грани относятся к одному из трех возможных типов: химическим связям (при РГ = 1) и невалентным внутримолекулярным (при РГ > 1) или межмолекулярным (при РГ = 0) взаимодействиям. Существенно, что этот метод учитывает все возможные типы невалентных контактов, а не только те, которые принято считать важными или значимыми. Поскольку в комплексе I содержатся атомы 6 разных элементов, то теоретически между ними возможен 21 тип межатомных контактов. Однако, согласно полученным данным, в структуре I реализуются только 9 типов межмолекулярных контактов с РГ = 0 (табл. 4).

Основной вклад во взаимное связывание трехъядерных кластеров в структуре I вносят водородные связи (контакты Н/О и Н/И) и дисперсионные взаимодействия (контакты Н/Н, И/И и О/И), на которые приходится соответственно ≈ 57 и $\approx 39\%$ общей площади поверхности молекулярных ПВД (0S , табл. 4). Остальные типы взаимодействий (Н/С, С/О, С/И и О/О), на которые в сумме приходится около 4% 0S , играют незначительную роль в организации супрамолекулярной структуры I. Отметим также, что в отличие от ранее охарактеризованных одноядерных комплексов уранила с ионами mia , галогенные связи [22–24] $U=O \cdots I-C$,

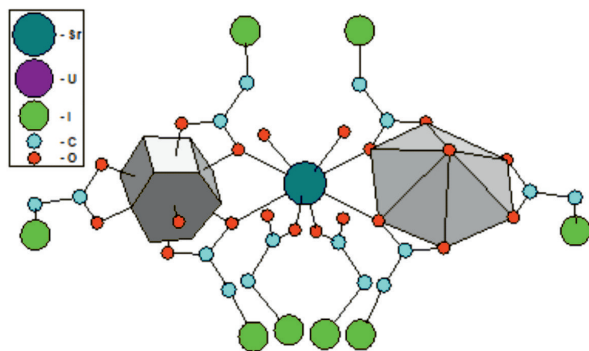


Рис. 1. Строение трехъядерного кластера $\{Sr[UO_2(mia)_3]_2(Hmia)_2(H_2O)_2\}$. Для упрощения рисунка атомы H не указаны. Для правого атома U(VI) в кластере показан КП (гексагональная бипирамида), а для левого – соответствующий ПВД (гексагональная призма).

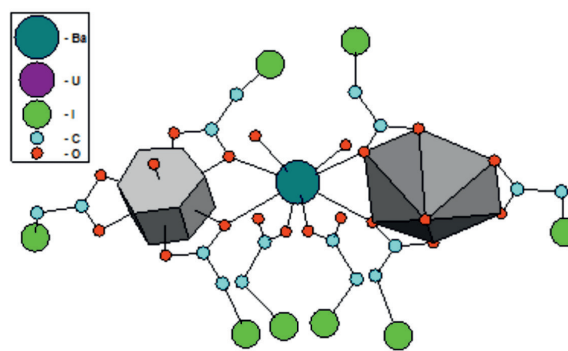


Рис. 2. Строение трехъядерного кластера $\{Ba[UO_2(mia)_3]_2(Hmia)_2(H_2O)_2\}$. Для упрощения рисунка атомы H не указаны. Для правого атома U(VI) в кластере показан КП (гексагональная бипирамида), а для левого – соответствующий ПВД (гексагональная призма).

Таблица 4. Характеристики межмолекулярных невалентных взаимодействий в структуре $Sr[UO_2(CH_2ICO_3)_3]_2 \cdot 2CH_2ICO_3 \cdot 4H_2O$ (I)*

Контакт A/Z	$k_{A/Z}$	$d, \text{\AA}$	$S_{AZ}, \text{\AA}^2$	$\Delta, \%$
H/H	98	1.73–4.43	156.86	17.17
H/O	140	1.80–5.10	330.65	36.19
H/I	84	3.33–4.96	189.53	20.74
H/C	28	3.19–4.11	5.71	0.63
C/O	16	3.46–3.97	7.88	0.86
C/I	8	3.67–4.86	7.87	0.86
O/I	32	3.91–5.13	65.38	7.15
O/O	24	3.11–4.45	13.63	1.49
I/I	38	3.50–5.30	136.25	14.91
сумма	468	1.73– 5.30	913.77	100.00

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

в которых роль акцептора галогенной связи играет один из атомов кислорода иона уранила, в кристаллах I отсутствуют ($d_{\min}(O \cdots I) > 3.9 \text{ \AA}$). Возможно, что этот результат является следствием успеха конкурирующих более многочисленных водородных связей.

Заметим, что в родственной структуре II не удалось установить позиции атомов H молекул воды, которые в трехъядерных кластерах $\{Ba[UO_2(mia)_3]_2(Hmia)_2(H_2O)_2\}$ координированы ионами бария или располагаются между кластерами. Однако имеющиеся данные позволяют считать, что основные особенности супрамолекулярной структуры кристаллов II и I принципиально не отличаются.

В целом полученные данные о строении комплексов I и II являются дополнительным свидетельством образования гетероядерных кластеров в структурах карбоксилатуранилатов, содержащих в своем составе ионы стронция или бария.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Рентгенодифракционные эксперименты проведены в Центре коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (номер проекта 122011300061-3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Loiseau T., Mihalcea I., Henry N., Volkringer C. // Coord. Chem. Rev. 2014. Vol. 266. P. 69.
- Lermontov A.S., Lermontova E.K., Wang Y.Y. // Inorg. Chim. Acta. 2009. Vol. 362. P. 3751.

3. Ramos Silva M., Matos Beja A., Paixao J.A., Alte da Veiga L., Martin-Gil J. // *Acta Crystallogr., Sect. C*. 1999. Vol. 55. P. 2039.
4. Zachariasen W.H., Plettinger H.A. // *Acta Crystallogr.* 1959. Vol. 12. P. 526.
5. Zalkin A., Ruben H., Templeton D.H. // *Acta Crystallogr., Sect. B*. 1982. Vol. 38. P. 610.
6. Anisimova N., Hoppe R., Serafin M. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1997. Vol. 623. P. 35.
7. Savchenkov A.V., Klepov V.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. // *CrystEngComm*. 2015. Vol. 17. P. 740.
8. Serezhkin V.N., Grigoriev M.S., Abdulmyanov A.R., Fedoseev A.M., Savchenkov A.V., Stefanovich S.Yu., Serezhkina L.B. // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56. P. 7151.
9. Клепов В.В., Вологжанина А.В., Сerezькина Л.Б., Сerezькин В.Н. // *Радиохимия*. 2012. Т. 54. № 6. С. 500. <https://doi.org/10.1134/S1066362213010074> (Klepov V.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. // *Radiochemistry*. 2013. Vol. 55. № 1. P. 36.).
10. Klepov V.V., Peresypkina E.V., Serezhkina L.B., Karasev M.O., Virovets A.V., Serezhkin V.N. // *Polyhedron*. 2013. Vol. 61. P. 137.
11. Katon J.E., Carll T.P. // *J. Mol. Struct.* 1971. Vol. 7. P. 391.
12. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley, 2009. Parts A, B.
13. *SAINT-Plus* (Version 7.68). Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2007.
14. Sheldrick G.M. *TWINABS*. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2012.
15. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. Vol. 48. Part 1. P. 3.
16. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. A*. 2008. Vol. 64. N 1. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
17. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. C*. 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
18. Сerezькин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // *ЖХХ*. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
19. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Smirnova E.S., Grachova E.V., Ostrova P.V., Antipin M.Yu. // *Acta Crystallogr., Sect. B*. 2009. Vol. 65. N 1. P. 45.
20. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // *Appl. Solid State Chem.* 2018. N 2. P. 2. <https://doi.org/10.18572/2619-0141-2018-2-3-2-16>
21. Serezhkin V.N., Yu L., Savchenkov A.V. // *Cryst. Growth Des.* 2022. Vol. 22. N 11. P. 6717. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00884>
22. Сerezькина Л.Б., Митина Д.С., Вологжанина А.В., Григорьев М.С., Пушкин Д.В., Сerezькин В.Н. // *ЖХХ*. 2022. Т. 67. № 11. С. 1581. (Serezhkina L.B., Mitina D.S., Vologzhanina A.V., Grigoriev M.S., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. Vol. 67. P. 1769. <https://doi.org/10.1134/S0036023622600915>).
23. Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L., Legon A.C., Marquardt R., Metrangolo P., Politzer P., Resnati G., Rissanen K. // *Pure Appl. Chem.* 2013. Vol. 85. N 8. P. 1711. <http://dx.doi.org/10.1351/PAC-REC-12-05-10>
24. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R., Pilati T., Priimagi A., Resnati G., Terraneo G. // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. P. 2478. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00484>

Crystal Structure of New Iodacetatouranylates R[$\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3$] $_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{ICOOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (R = Sr or Ba)

L.B. Serezhkina^{a*}, M. S. Grigoriev^b, D. S. Mitina^a, and V.N. Serezhkin^a

^aSamara National Research University, Samara 443011, Russia

^bFrumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia

*e-mail: lserezh@samsu.ru

Received May 22, 2024; revised July 15, 2024; accepted July 15, 2024

Synthesis, IR spectroscopic, and X-ray diffraction studies of $\text{R}[\text{UO}_2(\text{mia})_3]_2 \cdot 2\text{Hmia} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystals, where R = Sr^{2+} (**I**) or Ba^{2+} (**II**), and mia is the monoiodoacetate ion CH_2ICOO^- , have been carried out. The $[\text{UO}_2(\text{mia})_3]^-$ complexes correspond to the crystal chemical formula $\text{A}(\text{B}^{01})_3$, where $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{B}^{01} = \text{mia}$. It has been established that a common feature of **I** and **II** is the presence of trinuclear electrically neutral clusters $\{\text{R}[\text{UO}_2(\text{mia})_3]_2(\text{Hmia})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}$. At the centers of the clusters there are trigonal RO_8 dodecahedra; half of their oxygen atoms belong to four different mia anions of two $[\text{UO}_2(\text{mia})_3]^-$ complexes. In addition, each R atom coordinates the oxygen atoms of two water molecules and the carbonyl oxygen atoms of two Hmia molecules. Using the method of molecular Voronoi–Dirichlet polyhedra, an analysis of noncovalent interactions in the structure of **I** was carried out.

Keywords: uranyl complexes, iodoacetates, crystal structure, Voronoi–Dirichlet polyhedra