

УДК 546.817

К 100-летию кафедры кристаллографии
Санкт-Петербургского государственного университета

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОХЛОРАЦЕТАТА СВИНЦА $\text{Pb}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$

© 2025 г. С. А. Иванов^{1,2}, А. М. Банару^{1,2}, В. Е. Киреев², Д. О. Чаркин^{1,2},
А. А. Компанченко³, А. Н. Гостева^{4,5}, С. М. Аксенов^{2,3,*}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Лаборатория арктической минералогии и материаловедения,
ФИЦ “Кольский научный центр РАН”, Апатиты, Россия

³Геологический институт, ФИЦ “Кольский научный центр РАН”, Апатиты, Россия

⁴Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, ФИЦ “Кольский
научный центр РАН”, Апатиты, Россия

⁵Мурманский арктический университет, Мурманск, Россия

*E-mail: aks.crys@gmail.com

Поступила в редакцию 29.10.2024 г.

После доработки 01.12.2024 г.

Принята к публикации 01.12.2024 г.

Кристаллы монохлорацетата свинца $\text{Pb}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$ получены в реакции карбоната свинца и водного раствора хлоруксусной кислоты. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/c$) с параметрами элементарной ячейки: $a = 10.8346(6)$, $b = 7.7239(4)$, $c = 10.1484(5)$ Å, $\beta = 106.542(5)^\circ$. Подобно другим средне- и длинноцепочечным карбоксилатам свинца кристаллическая структура монохлорацетата свинца слоистая. Атомы свинца располагаются в искаженных семивершинниках PbO_7 , которые обобщают ребра и образуют слои. Обсуждаются особенности кристаллических структур свинцовых солей карбоновых кислот с неразветвленными углеводородными радикалами. В частности, соли n -алкилкарбоксилатов свинца(II) с общей формулой $\text{Pb}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$, несмотря на принадлежность к разным сингониям и пространственным группам (моноклинная $P2_1/m$ для $n = 2$ и 3, триклинная $P\bar{1}$ для $n = 4$ –9 и моноклинная $P2_1/c$ для $\text{Pb}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$), характеризуются одинаковым расположением молекул, поэтому их можно считать структурно родственными.

DOI: 10.31857/S0023476125030148, EDN: BCSGSV

ВВЕДЕНИЕ

За счет высокой поляризуемости и наличия стереохимически активной неподеленной пары катионов двухвалентного свинца его соединения проявляют как богатое структурное разнообразие [1–4], так и важные в прикладном отношении свойства [5–7]. Немалый интерес представляют соли свинца и органических кислот, которые могут использоваться как исходные реагенты для синтеза других соединений свинца [8] или связывания его катионов, обладающих высокой токсичностью [9, 10]. Однако проведены систематические исследования лишь определенных семейств этого весьма многочисленного

класса соединений. В частности, большое внимание уделяют конструированию металлоорганических каркасов на основе сложных карбоксилатов свинца [11]. Кристаллические фазы охарактеризованных n -алканоатов свинца(II) представляют собой двумерные координационные полимеры, структура которых содержит слои типа лентгмюровских с металллическими и карбоксилатными ионными подслоями и чередующимися слоями из углеводородных радикалов с полностью s -транс-алкильной цепью [12, 13].

В настоящей работе представлена ранее не охарактеризованная кристаллическая структура хлорацетата свинца $\text{Pb}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$, для которого

был описан ИК-спектр [14], а также представлены полярографические характеристики его растворов [15]. В работе обсуждаются особенности кристаллических структур свинцовых солей неразветвленных карбоновых кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Кристаллы монохлорацетата свинца $\text{Pb}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$ получены при растворении карбоната свинца в теплом водном растворе хлоруксусной кислоты. 20 ммоль хлоруксусной кислоты растворили в 40 мл дистиллированной воды и при перемешивании внесли 10 ммоль карбоната свинца. Выпадение прозрачных кристаллов из полученного раствора наблюдали непосредственно в процессе протекания реакции. При нагревании маточного раствора с осадком до 40–45°C количество осадка изменилось незначительно. Однако при охлаждении на поверхности раствора образовались пластинчатые кристаллы достаточно высокого качества, пригодные для проведения структурных исследований.

Рентгеноструктурный анализ. Монокристаллы нового соединения $\text{Pb}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$ были отобраны с использованием поляризационного микроскопа. Массив дифракционных данных получен при комнатной температуре на монокристалльном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (Hybrid Pixel Array детектор; MoK_α -излучение). Уточнение параметров элементарной ячейки, интегрирование данных и введение поправок на фоновое излучение, фактор Лоренца и эффект поляризации выполняли с использованием пакета программ CrysAlis [16]. Характеристика кристалла и эксперимента приведены в табл. 1.

Модели кристаллических структуры получены методом charge flipping с помощью программы SUPERFLIP [17], а дальнейшее уточнение выполнено с использованием программ Jana2006 [18] и Jana2020 [19] в анизотропном приближении атомных смещений. Позиции атомов водорода локализованы из разностных синтезов электронной плотности. Итоговые координаты приведены в табл. 2, а межатомные расстояния – в табл. 3.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) получены на спектрометре EnSpectr R532, совмещенном с оптическим микроскопом Olympus BX-43. Длина волны 532 нм, мощность лазера составляла 18 мВт, диапазон регистрации 150–4500 см^{-1} , диаметр лазерного луча ~2 мкм, спектральное разрешение 5–8 см^{-1} , время экспозиции 1 с, число повторений 30, точность определения волновых чисел $\pm 1 \text{ см}^{-1}$, кратность увеличения объектива микроскопа 100× (NA 0.8).

КР-спектр монохлорацетата свинца $\text{Pb}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$ представлен на рис. 1, а его интерпретация (на основании данных [20–22])

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры $\text{Pb}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$

Химическая формула	$\text{Pb}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$
M_r	394
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $P2_1/c$, 4
$a, b, c, \text{Å}$	10.8346(6), 7.7239(4), 10.1484(5)
β , град	106.542(5)
$V, \text{Å}^3$	814.12(8)
$D_x, \text{г/см}^3$	3.2159
Дифрактометр	Rigaku XtaLAB Synergy-S (Hybrid Pixel Array детектор)
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	MoK_α ; 0.71073
$\mu, \text{мм}^{-1}$	21.341
$F(000)$	704
Учет поглощения	Multi-scan
T_{\min}, T_{\max}	0.118, 1
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$, град	3.29–30.69
Пределы h, k, l	$-14 \leq h \leq 15$, $-9 \leq k \leq 10$, $-13 \leq l \leq 12$
Общее число отражений/ усредненных/ независимых отражений с $I > 3\sigma(I)$; $R_{\text{int}}, \%$	8748/2062/1305; 8.12
Метод уточнения	МНК по F
$R_1/wR_2 [I > 3\sigma(I)]$	3.25/2.95
R_1/wR_2 по всем отражениям	7.41/3.35
Весовая схема	$1/\sigma^2(F) + 0.0001F^2$
Число уточняемых параметров	100
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}, \text{э/Å}^3$	–1.31/2.14
S	1.02
CCDC	2403062

приведена в табл. 4. Большая часть полос в спектре отвечает различным валентным и деформационным колебаниям связей С–О и CH_2 . Наиболее интенсивные полосы в диапазоне 2900–3000 см^{-1} соответствуют симметричному и несимметричному растяжению связей группы CH_2 . В диапазоне 1100–1600 см^{-1} проявляются валентные и деформационные колебания связи С–О, а также деформационные колебания метиленовых групп. Трансляционные и либрационные колебания связей $\text{Pb} - \text{O}$ отвечают области 190–270 см^{-1} . Полосы в

Таблица 2. Координаты атомов и параметры атомных смещений в кристаллической структуре $\text{Pb}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}} (U_{\text{изо}}^*), \text{\AA}^2$
Pb1	0.45640(4)	0.52693(3)	0.28414(3)	0.02808(10)
Cl1	0.8264(3)	0.8843(4)	0.4550(3)	0.0605(11)
Cl2	0.9097(4)	0.3989(5)	0.6791(3)	0.0825(14)
O1	0.6453(6)	0.4809(7)	0.5040(5)	0.038(2)
O2	0.5727(6)	0.7135(6)	0.1494(5)	0.031(2)
O3	0.6677(7)	0.3688(7)	0.3126(5)	0.040(2)
O4	0.5489(6)	0.6654(7)	-0.0729(5)	0.034(2)
C1	0.6178(9)	0.6718(8)	0.0507(6)	0.024(3)
C2	0.7131(10)	0.4059(9)	0.4389(8)	0.034(3)
C3	0.7551(11)	0.6218(14)	0.0934(9)	0.054(4)
C4	0.8477(12)	0.3604(13)	0.4982(9)	0.057(4)
H1	0.899354	0.421048	0.450535	0.068*
H2	0.764366	0.510771	0.13769	0.0648*
H3	0.802443	0.700328	0.162832	0.0648*
H4	0.860388	0.241097	0.47905	0.068*

Таблица 4. Типы колебаний и их интерпретация в КР-спектре монохлорацетата свинца

Тип колебаний	Волновое число, cm^{-1}
Pb–O	190.0–270.3
$\gamma[\text{COO}^-]$	432.2
$\omega[\text{COO}^-]$	569.3
$\delta[\text{COO}^-]$	650–730
$\nu[\text{C–Cl}]$	761.0, 771.7
$\nu[\text{C–C}]$	923.5
τCH_2	941.1
τCH_2	1168.0
τCH_2	1182.0
ωCH_2	1241.9
ωCH_2	1259.8
$\nu[\text{COO}^-]_s$	1382–1430
$\nu[\text{COO}^-]_{as}$	1500–1562
$\nu[\text{CH}_2]_s$	2948.8
$\nu[\text{CH}_2]_{as}$	3005.2

Примечание. Типы колебаний: ν – валентные, растяжение (stretching) (s – симметричные, as – антисимметричные); δ – деформационные ножничные (scissoring); τ – деформационные вращательные, крутильные (twisting); ω – деформационные веерные (wagging); γ – деформационные торсионные (torsion); ρ – деформационные маятниковые (rocking).

Таблица 3. Расстояния между атомами в кристаллической структуре $\text{Pb}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$

Связь	Расстояние, \AA
Pb1–O3	2.538(7)
–O2	2.553(7)
–O2	2.557(5)
–O1	2.587(1)
–O4	2.595(5)
–O1	2.681(8)
–O4	2.816(6)
Cl1–C3	1.786(1)
Cl2–C4	1.791(1)
O1–C2	1.260(1)
–O3	2.202(8)
O2–C1	1.275(1)
–O4	2.228(7)
O3–C2	1.268(9)
–O1	2.202(8)
O4–C1	1.265(8)
–O2	2.228(7)
C1–O4	1.265(8)
–O2	1.275(1)
–C3	1.477(2)
C2–O1	1.260(1)
–O3	1.268(9)
–C4	1.454(2)
C3–C1	1.477(2)
–Cl1	1.786(1)
C4–C2	1.454(2)
–Cl2	1.791(1)

диапазоне $3400\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$, соответствующие колебаниям связей O–H, в спектре не проявились, что указывает на отсутствие в структуре вещества молекул воды.

Инфракрасная спектроскопия. ИК-спектр (рис. 2) был получен с использованием таблеток KBr на спектрометре Nicolet 6700 Fourier spectrometer (Thermo 2010 США) в интервале $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$, запись 16 сканов, разрешение 4. Отнесение полос в ИК-спектре приведено в табл. 5.

ИК-спектроскопический анализ подтверждает структуру соединения, определенную по данным рентгеноструктурного анализа. Отсутствие молекул воды также подтверждено ИК-спектроскопией. Отметим, что длины связей C–O в карбоксильной группе одинаковы. Связь C=O при 679 cm^{-1} в группировке атомов [C–C=O] не двойная,

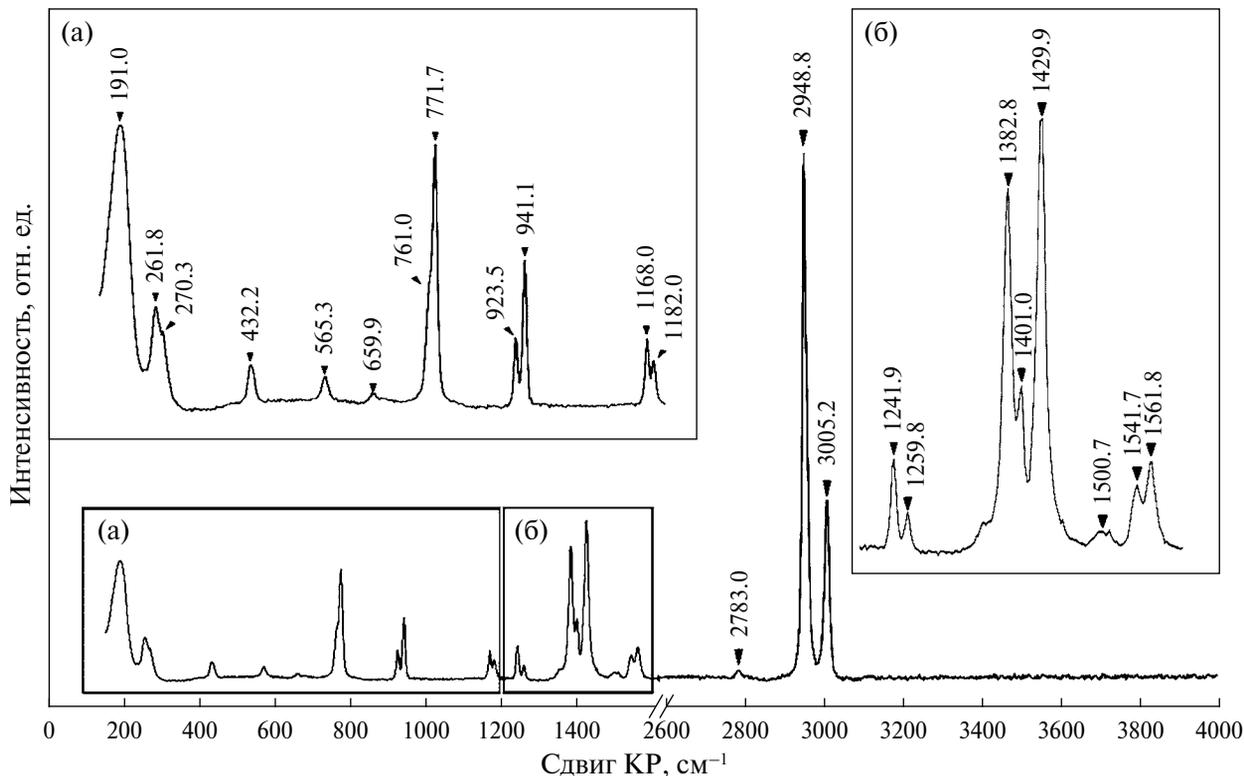


Рис. 1. КР-спектр монохлорацетата свинца $\text{Pb}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$. Области (а) и (б) выделены в общем спектре (в).

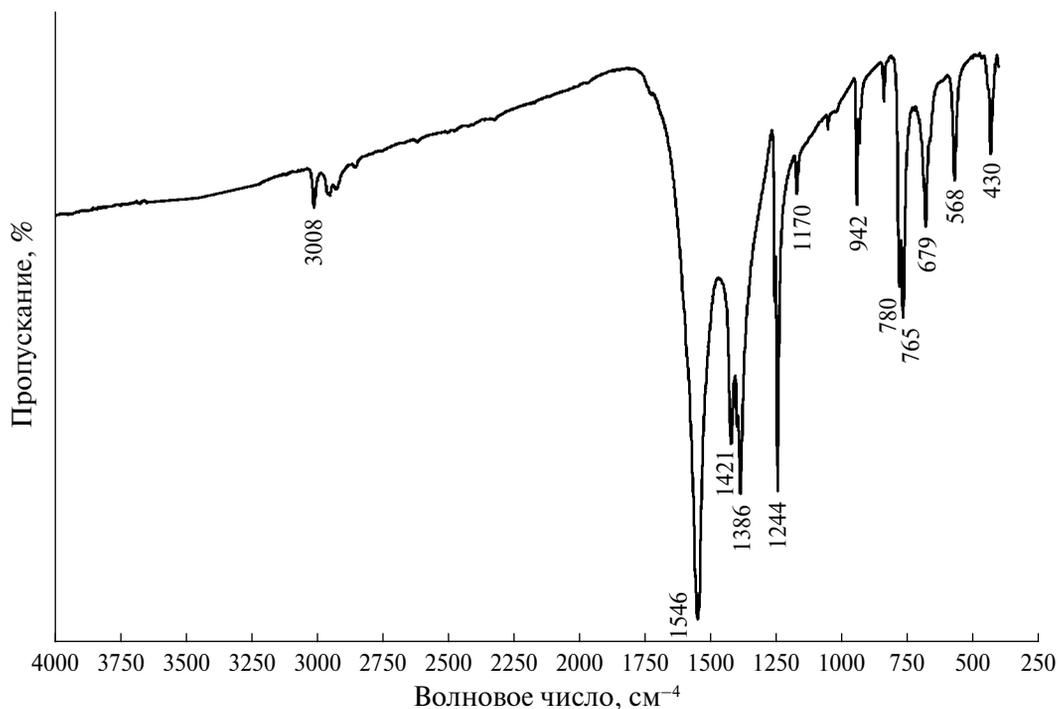


Рис. 2. ИК-спектр монохлорацетата свинца $\text{Pb}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$.

а делокализованная (т.е. “полуторная”), т.е. усредненная между двумя равнозначными атомами кислорода.

Топологический анализ. Проведено сравнение структуры хлорацетата свинца со структурами его неразветленных карбоксилатов (алканоатов).

Таблица 5. Типы колебаний и их интерпретация в ИК-спектре монохлорацетата свинца

Тип колебаний	Волновое число, см ⁻¹	Литература
$\nu_{as}[\text{CH}_2]$	3008 w	[23]
$\nu_{as}[\text{CH}_2]$	2950 vw	[23]
$\nu_{as}[\text{CH}_2]$	2947 vw	[24]
$\nu_s[\text{CH}_2]$	2917 vw	[24]
$\nu_s[\text{CH}_2]$	2844 vw	[24]
$\nu[\text{C}-\text{O}]$	1727 vw	[24]
$\nu_a[\text{COO}^-]$	1546 vs	[25]
$\omega[\text{Cl}-\text{CH}_2]$ (и/или $\nu_s[\text{COO}]$)	1421 s	[24, 26]
$\delta_s[\text{CH}_2]$	1386 s	[24]
$\tau[\text{CH}_2]$	1255 m	[24]
$\tau[\text{CH}_2]$	1244 s	[24]
$\delta[\text{CH}_2]$	1170 m	[24]
$\nu[\text{O}-\text{C}]$	1046 vw	[27]
$\rho[\text{Cl}-\text{CH}_2]$	942 m	[24]
$\rho[\text{Cl}-\text{CH}_2]$	931 m	[24]
$\nu[\text{C}-\text{C}]$	838 vw	[24]
$\delta[\text{C}-\text{Cl}]$	780 m	[24]
$\delta[\text{O}-\text{C}-\text{O}]$	765 m	[24]
$\delta[\text{CC}=\text{O}]$	679 m	[24]
Вне плоскости $\delta[\text{C}-\text{C}-\text{O}]$	568 m	[24]
$\delta[\text{C}-\text{C}-\text{O}]$	430 m	[27]

Примечание. s – сильные, m – средние, w – слабые, vs – очень сильные, vw – очень слабые.

В качестве вершин сети рассматривали катионы Pb^{2+} , а также алканоат-анионы, стянутые к своему центру масс. Две вершины соединяли ребром, если между соответствующими структурными единицами была хотя бы одна координационная связь. Полученные сети упрощали последовательным удалением 0-, 1- и 2-координированных вершин, если такие имелись, вместе с инцидентными ребрами. При удалении 2-координированной вершины две смежные ей вершины соединяли ребром напрямую. Преобразования выполняли с помощью пакета программ ToposPro ver. 5.5.2.0 [28]. Полученные сети классифицировали по онлайн-базе данных TopCryst [29] с помощью NDn-номенклатуры [30], где N обозначает последовательность степеней неэквивалентных вершин сети, D – периодичность сети (D = M, C, L, T соответственно для нуль-, одно-, дву- и трехмерных периодических сетей), n – порядковый номер сети в базе данных среди неизоморфных друг другу сетей при таких же N и D.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура $\text{Pb}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$ слоистая (рис. 3), содержит одну кристаллографически независимую позицию катиона Pb^{2+} и две независимые хлорацетатные группы. Атомы кислорода карбоксильных групп координируют по два атома свинца. Координационный полиэдр катиона свинца представляет собой семивершинник PbO_7 с $d(\text{Pb}-\text{O}) = 2.538(5)-2.999(6)$ Å, который можно рассматривать как предельный случай деформации квадратной антипризмы с потерей одной из вершин; катион несколько смещен к одному из оснований, что указывает на стереохимическую активность неподеленной электронной пары. Полиэдры

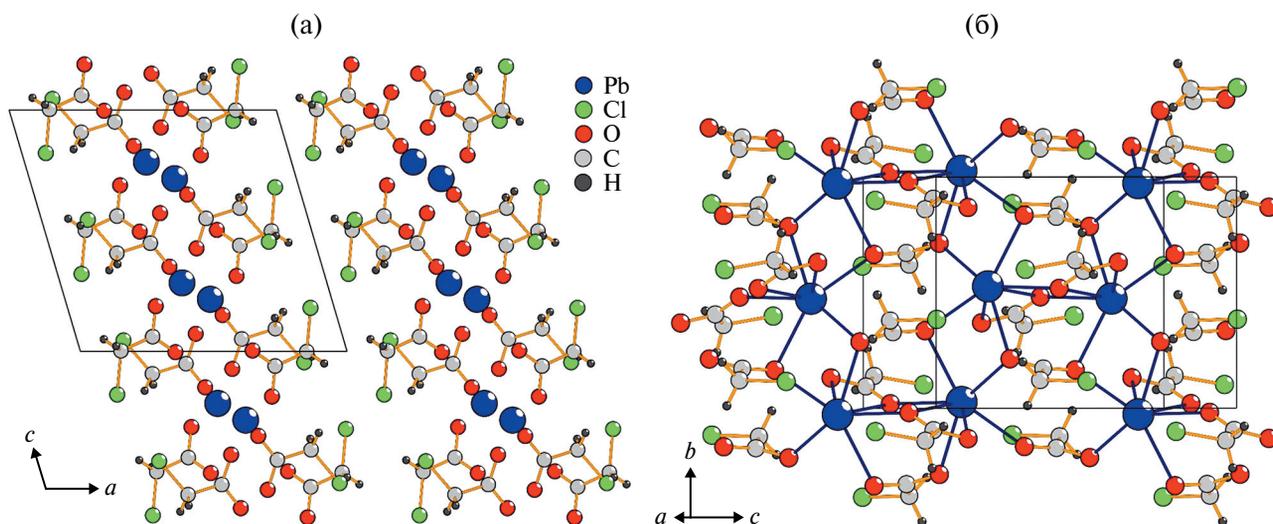


Рис. 3. Общий вид кристаллической структуры соединения $\text{Pb}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$ (а) и особенности строения электронейтрального слоя $\{\text{Pb}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2\}$ (б).

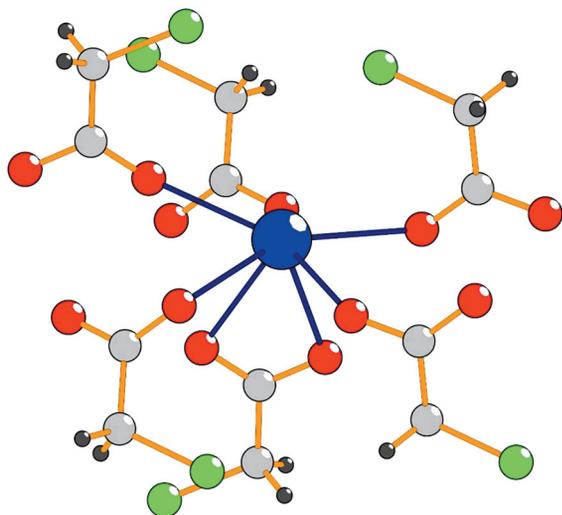


Рис. 4. Координационное окружение катиона Pb^{2+} в кристаллической структуре $Pb(CICH_2COO)_2$.

PbO_7 образованы атомами кислорода карбоксильных групп (рис. 4), часть из которых координируется бидентатно, остальные – монодентатно. В результате образуются электронейтральные слои состава $\{Pb(CICH_2COO)_2\}$, связанные ван-дер-ваальсовыми контактами ($d(C11 \cdots C12) = 3.99(1)$ и $4.383(6)$ Å).

Сравнительная кристаллохимия карбоксилатов свинца. В литературе описаны структуры свинцовых солей *n*-алкилкарбоксилатов свинца(II) $Pb(C_nH_{2n+1}COO)_2$ с $n = 2-6$ (табл. 6) [12], $7-9$ [13]. Несмотря на принадлежность к разным сингониям и пространственным группам (моноклинная $P2_1/m$ для $n = 2$ и 3 , триклинная $P\bar{1}$ при $n = 4-9$ и моноклинная $P2_1/c$ для $Pb(CICH_2COO)_2$), расположение молекул практически одинаково во всех случаях, поэтому их можно считать структурно

родственными. Кристаллические алканоаты свинца независимо от длины углеводородного радикала и типа пространственной группы, реализующейся в кристалле, демонстрируют одно примечательное сходство: в их кристаллической структуре центры масс анионов занимают две правильные системы точек. Правильная система точек, занимаемая катионами, как правило, одна. Как следствие, координационные числа (КЧ) по катионам у двух симметрично-неэквивалентных карбоксилатных анионов обычно различаются. Главной причиной такого различия является нечетное КЧ катиона, не допускающее одинакового КЧ анионов из-за стехиометрии, ведь КЧ анионов не может быть дробным. В кристаллических структурах алканоатов с числом атомов C_{3-8} $KЧ(C_nH_{2n+1}COO^-/Pb^{2+}) = 2$ и 3 при одинаковой кратности соответствующих правильных систем точек, $KЧ(Pb^{2+}/C_nH_{2n+1}COO^-) = 5$. Сеть структурных единиц в таком случае является 2,3,5-координированной и имеет двумерную периодичность, а при удалении 2-координированных вершин она становится 3,5-координированной и относится к топологическому типу 3,5L2, имеющему 859 упоминаний в TopCryst [29]. Как ни странно, структуры α - и β -ацетата свинца [31], согласно результатам расчета, относятся к этому же топологическому типу. При числе атомов $C_{>8}$ $KЧ(Pb^{2+})$ повышается до 6, у обоих анионов $KЧ(C_nH_{2n+1}COO^-/Pb^{2+}) = 3$, и топологический тип сети изменяется. У всех алканоатов с C_{9-16} имеется полиморф с 3,6-координированной сетью *kgd* [32] (рис. 5а), которая имеет еще больше (2811) упоминаний в TopCryst [29]. Превратить сеть *kgd* в сеть 3,5L2 путем удаления одного ребра не удастся: при таком превращении действительно снова получается 2,3,5-координированная сеть, но при удалении 2-координированных вершин она преобразуется в сеть 3,5L50 (она же *sdf* [32], 207 упоминаний в TopCryst) (рис. 5б), а не 3,5L2. Так что структурный переход $C_{3-8} \rightarrow C_{9-16}$

Таблица 6. Параметры ячеек короткоцепочечных алканоатов свинца(II)

Данные	$Pb(C_2)_2$	$Pb(C_3)_2$	$Pb(C_4)_2$	$Pb(C_5)_2$	$Pb(C_6)_2$
Сингония	Моноклинная			Триклинная	
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/m$	$P2_1/m$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	10.8346(6)	4.771	4.8009	4.8275	4.8393
<i>b</i> , Å	7.7239(4)	7.2100	7.2625	7.2754	7.3078
<i>c</i> , Å	10.1484	13.036	15.5680	18.0903	20.6733
α , град	90	90	90	91.2641	91.971
β , град	106.542(5)	97.76	96.9765	96.9114	95.6804
γ , град	90	90	90	91.2639	88.8349
<i>V</i> , Å ³	814.12(8)	444.32	538.784	630.395	726.98

Примечание. Углы элементарных ячеек коротких алканоатов свинца(II) (от $Pb(C_2)_2$ до $Pb(C_6)_2$) немного изменяются, логично линейное увеличение параметра *c* (из-за разной длины алкильной цепи). Однако наблюдается резкое уменьшение параметра *a* в ряду от $Pb(C_2)_2$ до $Pb(C_6)_2$.

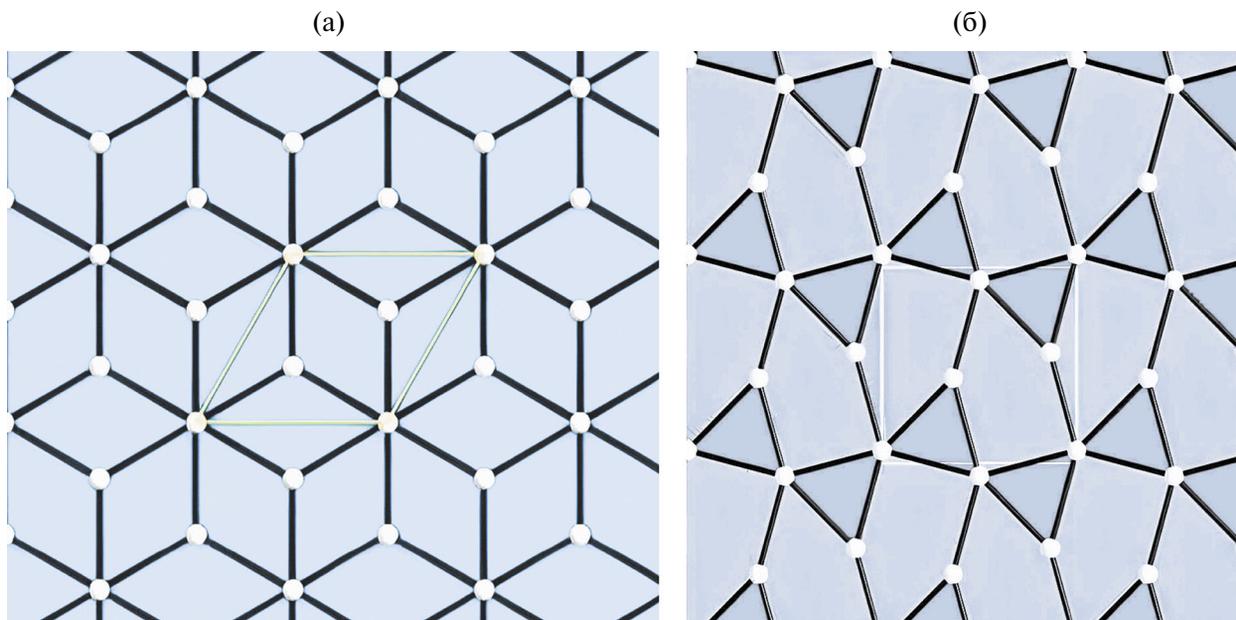


Рис. 5. Сети kgd (a) и sdf (б) в RCSR [27].

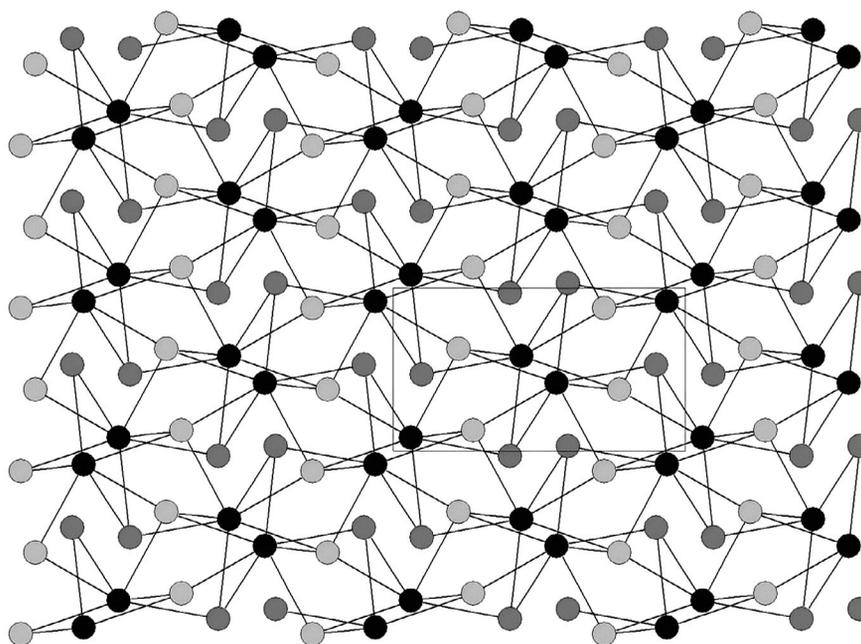


Рис. 6. Сеть 3,4,7L7 в наиболее симметричной реализации на плоскости. Черные круги отвечают релаксировавшим позициям катионов, серые круги – позициям анионов.

не может быть объяснен простым укорочением некоторых расстояний.

Координация ионов в структуре хлорацетата принципиально иная: $KЧ(Pb^{2+}/ClCH_2COO^-) = 7$, $KЧ(ClCH_2COO^-/Pb^{2+}) = 3$ и 4. Соответствующая 3,4,7-координированная сеть тоже имеет двумерную периодичность и относится к топологическому типу 3,4,7L7, имеющему всего лишь шесть упоминаний в TopCryst [29]. При расчете бариецентрического расположения вершин, которое

всегда отвечает наиболее симметричной реализации сети, с помощью программы Systre ver. 19.6.0 [33] эта сеть укладывается на плоскость (хотя и с пересечением ребер) и описывается плоской группой $p2gg$ (рис. 6). Бариецентрическое расположение вершин для сети 3,5L2 корректно рассчитать не удастся, из-за того, что вершины двух сортов при таком расположении сливаются в одну вершину. Если из исходной сети не удалять 2-координированные вершины, то комбинаторная сложность по

С.В. Кривовичеву [34] у двух перечисленных выше типов сети одинакова и составляет 1.585 бит/вершина. Как следует из недавнего статистического исследования [35], комбинаторная сложность сети возрастает по мере увеличения числа классов неэквивалентных вершин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в реакции карбоната свинца и водного раствора хлоруксусной кислоты получены кристаллы монохлорацетата свинца $Pb(ClCH_2COO)_2$. Подобно другим средне- и длинноцепочечным карбоксилатам свинца кристаллическая структура монохлорацетата свинца слоистая, в которой атомы свинца располагаются в искаженных PbO_7 -семивершинниках. Показано, что соли *n*-алкилкарбоксилатов свинца(II) с общей формулой $Pb(C_nH_{2n+1}COO)_2$, несмотря на принадлежность к разным сингониям и пространственным группам (моноклинная $P2_1/m$ для $n = 2$ и 3 , триклинная $P1$ для $n = 4-9$ и моноклинная $P2_1/c$ для $Pb(ClCH_2COO)_2$), характеризуются одинаковым расположением молекул, поэтому их можно считать структурно родственными.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 122011300125-2. Топологический анализ выполнен при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-77-10065-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krivovichev S.V., Mentre O., Siidra O.I. et al.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 8. P. 6459. <https://doi.org/10.1021/cr3004696>
2. *Persson I., Lyczko K., Lundberg D. et al.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50. № 3. P. 1058. <https://doi.org/10.1021/ic1017714>
3. *Siidra O.I., Krivovichev S.V., Filatov S.K.* // Z. Krist. 2008. V. 223. № 1–2. P. 114. <https://doi.org/10.1524/zkri.2008.0009>
4. *Matar S.F., Galy J.* // Prog. Solid State Chem. 2015. V. 43. № 3. P. 82. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2015.05.001>
5. *Fiuza-Maneiro N., Sun K., López-Fernández I. et al.* // ACS Energy Lett. 2023. V. 8. № 2. P. 1152. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.2c02363>
6. *Zhao Y., Zhu K.* // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. № 3. P. 655. <https://doi.org/10.1039/C4CS00458B>
7. *Stoumpos C.C., Malliakas C.D., Kanatzidis M.G.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 15. P. 9019. <https://doi.org/10.1021/ic401215x>
8. *Tangboriboon N., Pakdeewanishukho K., Jamieson A. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2006. V. 98. № 1. P. 138. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.09.034>
9. *Jachůła J., Kołodziej D., Hubicki Z.* // Can. J. Chem. 2010. V. 88. № 6. P. 540. <https://doi.org/10.1139/V10-027>
10. *Shahid M., Pinelli E., Dumat C.* // J. Hazard. Mater. 2012. V. 219–220. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.060>
11. *Hu M.-L., Morsali A., Aboutorabi L.* // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. № 23–24. P. 2821. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.05.019>
12. *Martínez-Casado F.J., Ramos-Riesco M., Rodríguez-Cheda J.A. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. № 44. P. 9489. <https://doi.org/10.1039/C4TC01645A>
13. *Martínez-Casado F.J., Ramos-Riesco M., Rodríguez-Cheda J.A. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. № 26. P. 17009. <https://doi.org/10.1039/C7CP02351K>
14. *Warrier A.V.R., Narayanan P.S.* // Spectrochim. Acta. A. 1967. V. 23. № 4. P. 1061. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80029-1](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80029-1)
15. *Filipović I., Bujak A., Vukičević V.* // Croat. Chem. Acta. 1970. V. 42. № 3. P. 493.
16. Oxford Diffraction. CrysAlisPro. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire, UK. 2009.
17. *Palatinus L., Chapuis G.* // J. Appl. Cryst. 2007. V. 40. № 4. P. 786. <https://doi.org/10.1107/S0021889807029238>
18. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* // Z. Krist. 2014. V. 229. № 5. P. 345. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
19. *Petríček V., Palatinus L., Plášil J., Dušek M.* // Z. Krist. 2023. V. 238. № 7–8. P. 271. <https://doi.org/10.1515/zkri-2023-0005>
20. *Spinner E.* // J. Chem. Soc. 1964. P. 4217. <https://doi.org/10.1039/jr9640004217>
21. *Bernard M.-C., Costa V., Joiret S.* // e-Preservation Sci. 2009. V. 6. P. 101.
22. *Teixeira-Dias J.J.C., Fausto R.* // Pure Appl. Chem. 1989. V. 61. № 5. P. 959. <https://doi.org/10.1351/pac198961050959>
23. *Katon J.E., Sinha D.* // Spectrochim. Acta. A. 1977. V. 33. № 1. P. 45. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(77\)80146-3](https://doi.org/10.1016/0584-8539(77)80146-3)
24. *Jassem N.A., El-Bermani M.F.* // Spectrochim. Acta. A. 2010. V. 76. № 2. P. 213. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.03.022>
25. *Hermans J.J., Keune K., van Loon A., Iedema P.D.* // J. Anal. At. Spectrom. 2015. V. 30. № 7. P. 1600. <https://doi.org/10.1039/C5JA00120J>
26. *Shi Q., Cao R., Hong M.C. et al.* // Transit. Met. Chem. 2001. V. 26. P. 657. <https://doi.org/10.1023/A:1012008427788>
27. *Mido Y., Kawashita T., Suzuki K. et al.* // J. Mol. Struct. 1987. V. 162. № 3–4. P. 169. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(87\)87050-3](https://doi.org/10.1016/0022-2860(87)87050-3)
28. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 7. P. 3576. <https://doi.org/10.1021/cg500498k>

29. *Shevchenko A.P., Shabalin A.A., Karpukhin I.Y., Blatov V.A.* // *Sci. Technol. Adv. Mater. Methods*. 2022. V. 2. № 1. P. 250.
<https://doi.org/10.1080/27660400.2022.2088041>
30. *Alexandrov E.V., Blatov V.A., Kochetkov A.V., Proserpio D.M.* // *CrystEngComm*. 2011. V. 13. № 12. P. 3947.
<https://doi.org/10.1039/c0ce00636j>
31. *Martínez-Casado F.J., Ramos-Riesco M., Rodríguez-Cheda J.A. et al.* // *Inorg. Chem*. 2016. V. 55. № 17. P. 8576.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01116>
32. *O'Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J., Yaghi O.M.* // *Acc. Chem. Res*. 2008. V. 41. № 12. P. 1782.
<https://doi.org/10.1021/ar800124u>
33. *Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M.* // *Acta Cryst. A*. 2003. V. 59. № 4. P. 351.
<https://doi.org/10.1107/S0108767303012017>
34. *Krivovichev S.V.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. № 3. P. 654.
<https://doi.org/10.1002/anie.201304374>
35. *Krivovichev S.V.* // *CrystEngComm*. 2024. V. 26. № 9. P. 1245.
<https://doi.org/10.1039/D3CE01230A>

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND SPECTROSCOPIC STUDY OF LEAD MONOCHLOROACETATE, $\text{Pb}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$

S. A. Ivanov^{a,b}, A. M. Banaru^{a,b}, V. E. Kireev^b, D. O. Charkin^{a,b}, A. A. Kompanchenko^c,
 A. N. Gosteva^{d,e}, S. M. Aksenov^{b,c,*}

^a*Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 1-3 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia*

^b*Laboratory of Arctic Mineralogy and Material Sciences, FRC Kola Science Centre RAS, 14 Fersman str., Apatity 184209, Russia*

^c*Geological Institute, FRC Kola Science Centre RAS, 14 Fersman str., Apatity 184209, Russia*

^d*I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, FRC Kola Science Centre RAS, 26a, Akademgorodok, Apatity 184209, Russia*

^e*Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "Murmansk Arctic University", 15 Kapitana Egorova str., Murmansk 183038, Russia*

*E-mail: aks.crys@gmail.com

Abstract. Crystals of lead monochloroacetate, $\text{Pb}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$, were obtained in the reaction of lead carbonate and aqueous chloroacetic acid. The compound crystallizes in the monoclinic symmetry (space group $P2_1/c$) with the unit cell parameters: $a = 10.8346(6)$, $b = 7.7239(4)$, $c = 10.1484(5)$ Å, $\beta = 106.542(5)^\circ$. Like other medium- and long-chain lead carboxylates, the crystal structure of lead monochloroacetate is layered. Lead atoms are located in distorted seven-vertex PbO_7 -polyhedra which share edges and form layers. Features of the crystal structures of lead salts of carboxylic acids with unbranched hydrocarbon radicals are discussed. In particular, salts of lead(II) n -alkyl carboxylates with the general formula $\text{Pb}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$, despite belonging to different symmetry and space groups (monoclinic $P2_1/m$ for $n = 2$ and 3, triclinic $P\bar{1}$ for $n = 4-9$, and monoclinic $P2_1/c$ for $\text{Pb}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$), are characterized by the same arrangement of molecules, so they can be considered structurally related.