

ПРИНЦИП СТРОЕНИЯ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНИЛА С ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Гуржий В.В., Кривовичев С.В.

Санкт-Петербургский государственный университет
vladgeo17@mail.ru

Селенаты уранила составляют один из наиболее интересных классов соединений урана, главным образом, благодаря недавнему открытию селенатуранилатных нанотрубуленов, которые рассматриваются как первый пример актинид–содержащих наноструктур. Большинство из известных селенатов уранила были получены из водных растворов с использованием различных катионов, как неорганических (Na^+ , Rb^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} и др.), так и органических (например, протонированные амины). Основным структурным принципом строения уранил селенатных композитов, где в качестве темплата выступают аминные комплексы, является непосредственное взаимодействие неорганических и органических структурных единиц за счет водородных связей протонированных органических молекул. В данной работе сообщается о синтезе и структуре новых селенатов уранила с электронейтральными молекулами.

Монокристаллы $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_9\text{O}_4)[\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4][(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (**1**) были получены методом изотермического испарения из водного раствора нитрата уранила, 12-краун-4 эфира, селеновой кислоты ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $[\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4] = 1 : 2$), в присутствии 2 мл воды. Для структурного анализа был отобран желто-зеленый пластинчатый кристалл и помещён на дифрактометр Stoe IPDS II, оснащённый плоским детектором типа Image Plate. Параметры элементарной ячейки были определены и уточнены методом наименьших квадратов на основе 25425 рефлексов с 2θ в пределах $3.82\text{--}58.58^\circ$. Ячейка имеет моноклинную симметрию, $a = 10.7328(6) \text{ \AA}$, $b = 12.2828(5) \text{ \AA}$, $c = 22.7085(17) \text{ \AA}$, $\beta = 110.102(5)^\circ$, $V = 2811.3(3) \text{ \AA}^3$. Законы погасания и статистика распределения рефлексов определили пространственную группу $P2_1/c$. Поправка на поглощение была введена с учётом формы кристалла. Структура была решена прямыми методами и уточнена до $R_1 = 0.0704$ ($wR_2 = 0.1471$) для 5192 рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma_F$.

Основу структуры **1** составляют слоистые комплексы состава $[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, состоящие из координационных полиэдров урана и селена, объединённых через мостиковые атомы кислорода. Селенатуранилатные слои параллельны плоскости (110). В структуре **1**

присутствуют два кристаллографически неэквивалентных атома урана, каждый из которых образует связи $U^{6+}-O^{2-}$: две короткие (1.728(13) – 1.751(13) Å, 1.754(11) – 1.755(12) Å, для U1 и U2 соответственно), которые формируют уранильный катион UO_2^{2+} и пять более длинных (2.357(10) – 2.423(9) Å, 2.360(10) – 2.491(11) Å, для U1 и U2 соответственно) в экваториальной плоскости – что ведёт к формированию пентагональной бипирамиды. Три кристаллографически неэквивалентных атома селена в структуре $[(H_3O)(H_2O)](H_9O_4)[C_8H_{16}O_4][(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]$ координированы четырьмя атомами кислорода со средней длиной связи 1.630 Å, 1.621 Å и 1.622 Å, для Se1, Se2 и Se3 соответственно. Селенатные тетраэдры являются тридентантно–мостиковыми. Все пять экваториальных атомов кислорода катиона $U1O_2^{2+}$ являются мостиковыми с селенатными тетраэдрами, тогда как у катиона $U2O_2^{2+}$ мостиковыми являются только четыре атома. Пятая связь ($U2-O7=2.491(11)$ Å) в этом комплексе удлинена, что связано с наличием в неорганическом слое молекулы воды H_2O .

В межслоевом пространстве структуры располагается одна кристаллографически независимая молекула 12-краун-4 эфира. Заряд неорганического слоя $[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]^{2-}$ компенсируется молекулами оксония, также расположенными в межслоевом пространстве. Это оксониевая молекула $(H_9O_4)^+$ и оксониевый комплекс $[(H_3O)(H_2O)]^+$ которые за счет сильных водородных связей объединяют неорганические слои с молекулами краун эфира.

Монокристаллы $(H_5O_2)_2(H_3O)_2[(C_{10}H_{20}O_5)_2][(UO_2)_3(SeO_4)_5(H_2O)]$ (**2**) были получены методом испарения при комнатной температуре из водного раствора нитрата уранила, 15-краун-5 эфира, селеновой кислоты $(UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O: [C_{10}H_{20}O_5] = 1 : 2)$, в присутствии 2 мл воды. Желто-зеленый пластинчатый кристалл был помещён на дифрактометр Stoe IPDS II, оснащённый плоским детектором типа Image Plate. Параметры элементарной ячейки были определены и уточнены методом наименьших квадратов на основе 24713 рефлексов с 2θ в пределах 3.40–58.66°. Ячейка имеет моноклинную симметрию, $a = 24.584(3)$ Å, $b = 11.7316(10)$ Å, $c = 19.0712(17)$ Å, $\beta = 103.261(11)^\circ$, $V = 5353.7(9)$ Å³. Законы погасания и статистика распределения рефлексов определили пространственную группу $C2/c$. Поправка на поглощение была введена с учётом формы кристалла. Структура была решена прямыми методами и уточнена до $R_1 = 0.0744$ ($wR_2 = 0.1822$) для 4937 рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma_F$.

Соединение **2** также является слоистым селенатом уранила с неорганическими слоями $[(UO_2)_3(SeO_4)_5(H_2O)]^{4-}$ параллельными плоскости (100). Два кристаллографически независимых атома урана, также как и в структуре **1** формируют уранильные катионы UO_2^{2+} ($\langle U_{ur}-O \rangle = 1.785$ и 1.763 Å, для U1 и U2 соответственно), окруженные в экваториальной плоскости пятью атомами кислорода ($\langle U_{eq}-O \rangle = 2.396$ и 2.395 Å, для U1 и

U2 соответственно), образуя пентагональные бипирамиды. Три кристаллографически неэквивалентных атома селена в структуре **2** координированы четырьмя атомами кислорода ($\langle \text{Se-O} \rangle = 1.625, 1.623$ и 1.63 \AA , для Se1, Se2 и Se3 соответственно) образуя тетраэдры $[\text{SeO}_4]^{2-}$. Селенатные тетраэдры Se1O_4 и Se2O_4 являются тридентантно-мостиковыми, тогда как тетраэдры Se3O_4 имеют только два общих атома кислорода с полиэдрами урана. Атом Se3 в структуре $(\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5)_2][(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})]$ имеет заселённость 50%, с расстоянием Se3–Se3 $0.621(4) \text{ \AA}$.

Между неорганическими слоями в структуре располагается одна кристаллографически независимая молекула 15-краун-5 эфира. Молекулы оксония $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$ и $(\text{H}_3\text{O})^+$ за счет прочных водородных взаимодействий объединяют неорганические слои с молекулами краун эфира.

Полученные структуры представляют собой новый класс органо-неорганических композитных соединений уранила с электронейтральными молекулами, основным структурным принципом строения которых является трансляция взаимодействий между органическим и неорганическим компонентами посредством протонированных комплексов из молекул воды.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ (гранты РНП 2.1.1.3077 и МД 4886.2007.5) и РФФИ (грант 06-03-32096) и осуществлена в рамках пилотного проекта "Молекулярная геохимия и биогеохимия" ("Инновационная образовательная среда в классическом университете").