

## ЗАВИСИМОСТЬ ТОПОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ АМИНА В СЛОИСТЫХ СЕЛЕНАТАХ УРАНИЛА

*Гуржий В.В.<sup>1</sup>, Кривовичев С.В.<sup>1</sup>, Тананаев И.Г.<sup>2</sup>, Мясоедов Б.Ф.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет;

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

Селенаты уранила составляют один из наиболее интересных классов соединений урана, главным образом, благодаря недавнему открытию селенатоуранилатных нанотубуленов [1-2], которые рассматриваются как первый пример актинид-содержащих наноструктур. Наиболее интересный тип нанотубуленов с внутренним диаметром около 1.5 нм был получен для соединения  $(C_4H_{12}N)_{14}[(UO_2)_{10}(SeO_4)_{17}(H_2O)]$  [2], причем было высказано предположение о самоорганизации протонированных молекул бутиламина в водных растворах и функции образованных супрамолекулярных комплексов как шаблонов (темплатов) для трубчатой структуры. Косвенным подтверждением этого стало обнаружение цилиндрической супрамолекулярной постройки молекул додециламина в соединении  $(H_3O)_2[C_{12}H_{30}N_2]_3[(UO_2)_4(SeO_4)_8](H_2O)_5$  [3]. В рамках развития этих работ нами были проведены эксперименты по изучению фазообразования в селенатоуранилатных водных системах с аминами различного состава и структуры.

В процессе исследований нам удалось обнаружить новое семейство слоистых органических-неорганических селенатоуранилатов, содержащих неорганические комплексы состава  $[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]$ , в которых координационные полиэдры урана (пентагональные бипирамиды  $UO_7$ ), объединяясь через тридентантно-мостиковые группы  $[SeO_4]$ , образуют слои. Всего было получено 11 новых соединений и изучены их структуры.

Анализ топологии слоев с использованием теории графов [4] показал, что двумерные комплексы разделяются на два типа. Топология I образуется в том случае, если: (а) органическая молекула представляет собой цепочечный диамин  $NH_3(CH_2)_nNH_3$  с  $n = 5-8$ ; (б) наряду с моноамином (триэтиламин, бутиламин), в структуре присутствуют комплексы  $H_3O^+$  или  $H_5O_2^+$ . Топология II имеет место в структурах моноаминов с гидрофобными ветвями (*терт*-бутиламин, изопропиламин, 4-диэтиламиноэтиламин) в отсутствие оксониевых комплексов и в структуре цепочечного диамина с  $NH_3(CH_2)_nNH_3$  с  $n = 4$ .

При выяснении структурно-химических факторов, контролирующих образование той или иной топологии неорганического комплекса, была проанализирована упаковка протонированных органических молекул и (в случае их наличия в структуре) молекул воды и ионов оксония в

межслоевом пространстве. Этот анализ позволил сформулировать некоторый общий принцип, который мы хотели бы назвать принципом гидрофобных и гидрофильных зон.

Как известно, молекулы аминов состоят из гидрофобных (углеводородных) и гидрофильных ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}$ ) частей. В водных средах имеется тенденция к такой упаковке, при которой гидрофобные части молекул сегрегируются в закрытые области, на поверхности которых сосредоточены гидрофильные фрагменты.

Рассматривая упаковку протонированных молекул изопропиламина,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{NH}_3)^+$ , и молекул воды в межслоевом пространстве одной из структур с топологией II, можно заметить, что углеводородные окончания органических молекул образуют гидрофобные зоны, вытянутые вдоль оси  $b$ , тогда как основания  $-\text{NH}_3$  и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  ассоциируются вместе, формируя оваловидные гидрофильные зоны, ориентированные в том же направлении. При наложении выделенных таким образом гидрофильных зон на граф топологии неорганического слоя (в данном случае граф II), оказывается, что цепочки реберно-связанных шестичленных циклов также вытянуты вдоль оси  $b$ , а их расположение примерно соответствует расположению гидрофобных зон.

Аналогичная картина наблюдается и в остальных структурах, как с топологией I, так и II. С известной долей приближения, можно говорить, что гидрофобная цепочка молекулы стремится «втиснуться» в шестичленный цикл неорганического комплекса. На это указывает и необычная конформация цепочки.

Таким образом, во всех рассмотренных случаях, проявляется одна и та же тенденция: гидрофобные зоны органических молекул – будь то упаковки углеводородных ветвей нескольких молекул или углеводородный фрагмент цепочечного амина – ассоциируют с шестичленными полыми циклами неорганического комплекса. Напротив, гидрофильные зоны межслоевой упаковки выстраиваются вдоль совокупности плотных четырехчленных циклов.

По изученным соединениям можно утверждать, что структура неорганического комплекса  $[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$  контролируется посредством баланса гидрофильных/гидрофобных взаимодействий, которые, в свою очередь, обусловлены составом, структурой и, как следствие, упаковкой органических молекул. Совокупности полых шестичленных циклов соответствуют гидрофобным зонам межслоевой упаковки.

Предложенный принцип гидрофильных и гидрофобных зон может быть сформулирован следующим образом: гидрофобные зоны органического комплекса (упаковки или отдельной молекулы) ассоциируют с пространством больших полых колец неорганического комплекса, тогда как гидрофильные зоны тяготеют к плотным совокупностям малых колец. Этот принцип имеет общее значение для

выяснения структурного контроля органических темплатов по отношению к неорганическим комплексам в высокоупорядоченных органических-неорганических композитах со слабыми (водородными и Ван-дер-Ваальсовыми) взаимодействиями.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 06-03-32096-а), ФЦНТП (контракт 02.442.11.7301) и программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (РНП 2.1.1.3077).

1. *Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Kaindl R., Mersdorf E., Tananaev I.G., Myasoedov B.F.* // *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2005. Vol. 44. P. 1134-1136.

2. *Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Tananaev I.G., Kaindl R., Mersdorf E., Myasoedov B.F.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 1072-1073.

3. *Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Kaindl R., Mersdorf E.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. Vol. 2005. P. 1653-1656.

4. *Krivovichev S.V.* // *Crystallogr. Rev.* 2004. Vol. 10. P. 185-232.