

РОЛЬ АТОМОВ КАЛИЯ В ОБРАЗОВАНИИ СЕЛЕНАТОВ УРАНИЛА:
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СИНТЕЗ ДВУХ НОВЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

**Корняков И.В. (ikornyakov@mail.ru), Гуржий В.В. (vladgeo17@mail.ru),
Кривовичев С.В. (skrivovi@mail.ru)**

Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский государственный университет,
кафедра кристаллографии

THE ROLE OF POTASSIUM ATOMS IN THE FORMATION OF URANYL
SELENATES: THE CRYSTAL STRUCTURE AND SYNTESIS OF TWO
NOVEL COMPOUNDS

**Kornyakov I.V. (ikornyakov@mail.ru), Gurzhiy V.V., (vladgeo17@mail.ru),
Krivovichev S.V. (skrivovi@mail.ru)**

Saint Petersburg branch. Saint Petersburg State University, Crystallography Dept.

Монокристаллы соединений $K_3(H_3O)[(UO_2)_4(SeO_4)_6(H_2O)_4] \cdot 5H_2O$ (I) и $K_{2.5}(NO_3)_{0.5}[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)] \cdot 4H_2O$ (II) получены методом испарения из водных растворов нитрата уранила, селеновой кислоты и карбоната калия при комнатной температуре.

Параметры элементарной ячейки соединения I были определены методом наименьших квадратов на основе на основе 28491 рефлекса, с 2θ в пределах $3.14-60.00^\circ$. Была определена пространственная группа $P2_1/m$. Ячейка имеет моноклинную симметрию, $a=12.001(3)$ Å, $b=13.613(3)$ Å, $c=13.753(3)$ Å, $\beta=109.187(4)^\circ$, $V=2122.0(8)$ Å³. Кристаллическая структура решена прямыми методами и уточнена до $R_1 = 0.029$ ($wR_2 = 0.084$) для 4865 рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma F$ с использованием программного комплекса SHELXL-97.

Параметры элементарной ячейки соединения II были определены методом наименьших квадратов на основе методом наименьших квадратов на основе 33030 рефлексов, с 2θ в пределах $3.90-65.00^\circ$. Была определена пространственная группа $C2/c$. Ячейка имеет моноклинную симметрию, $a=20.290(4)$ Å, $b=10.380(2)$ Å, $c=21.436(4)$ Å, $\beta=103.446(3)^\circ$, $V=4391.0(13)$ Å³. Кристаллическая структура была решена прямыми методами и уточнена до $R_1 = 0.027$ ($wR_2 = 0.066$) для 6405 рефлексов с с $|F_o| \geq 4\sigma F$ с использованием программного комплекса SHELXL-97.

Структура I основана на уранил-селенатных слоях $[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)_2]^{2-}$, параллельных плоскости (010) и образованных координационными полиэдрами U и Se, связанными через общие атомы кислорода. Заряд слоев компенсируется ионами калия и оксония, расположенных между уранил-селенатных слоев. Анализ топологии с использованием теории графов показал, что топология слоев сложена малыми четырехчленными и крупными двенадцатичленными циклами и относится к типу $12:3k$.

Структура II основана на слоях состава $[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, параллельных плоскости (-101) и образованных координационными полиэдрами урана и селена, связанных через общие атомы кислорода. Отрицательный заряд слоев компенсируется ионами K^+ , расположенными между слоистых уранил-селенатных единиц. Кроме атомов калия, межслоевое пространство содержит четыре симметрично независимых молекулы H_2O и разупорядоченные группы NO_3 . Анализ топологии уранил-селенатных слоев с использованием теории графов показал, что топология двумерных комплексов относится к типу $I2:3I$ и состоит из четырехчленных и восьмичленных циклов так, что последние уложены в ряды ориентированные вдоль направления [101].

В кристаллической структуре соединения I содержится четыре симметрично независимых атома K, которые занимают частные позиции на зеркальной плоскости m . Ионы K^+ окружены атомами кислорода, принадлежащим U-Se слоям, а также молекулам H_2O , находящимся в межслоевом пространстве.

В кристаллической структуре соединения II содержится три симметрично независимых атома калия.

Атом K(1) в структуре I ориентирован напротив четырехчленного кольца U(1)-Se(2)-U(2)-Se(1), и формирует связи исключительно с апикальными атомами кислорода селенатного тетраэдра и уранил-иона. Это приводит к наблюдаемой локальной кривизне U-Se-U-Se единиц (угол между экваториальными плоскостями бипирамид уранила равен 132.2°). Атом K(4) также расположен напротив U(1)-Se(3)-U(1)-Se(3) четырехчленного кольца, но, в этом случае, экваториальные плоскости U(1) бипирамид параллельны. K(2) и K(3) атомы сдвинуты от центральной позиции ближе к уранильному полиэдру, поэтому нет точного эффекта индукции кривизны для этих позиций.

Работа выполнена при поддержке СПбГУ, а также гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (МК-1737.2014.5). Рентгеновские исследования проведены в РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.