

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВОГО СЕЛЕНАТА УРАНИЛА
(C₆H₁₆N₂)[(UO₂)₂(SeO₄)₃(H₂O)](H₂O)

Тюменцева О.С. (o-tyumentseva@mail.ru), Гуржий В.В.
(vladgeo17@mail.ru), Кривовичев С.В. (skrivovi@mail.ru)

Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский государственный университет

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF A NEW URANYL
SELENATE (C₆H₁₆N₂)[(UO₂)₂(SeO₄)₃(H₂O)](H₂O)

Tyumentseva O. S., Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V.
Saint Petersburg branch. Saint Petersburg State University

Монокристаллы нового уранил селената (C₆H₁₆N₂)[(UO₂)₂(SeO₄)₃(H₂O)](H₂O) (**1**) были получены методом испарения при комнатной температуре из 2 мл водного раствора нитрата уранила, селеновой кислоты и азетидина, взятых в молярном соотношении UO₂(NO₃)₂ : H₂SeO₄ : C₃H₇N = 2.5 : 20 : 1.7. Монокристаллы соединения **1** образовались через трое суток после начала эксперимента. Для рентгеноструктурного анализа был отобран кристалл насыщенного зеленого цвета и установлен на дифрактометре Bruker Smart, оснащенный высокочувствительным плоским детектором APEX II CCD.

Параметры элементарной ячейки соединения **1** определены и уточнены методом наименьших квадратов на основе 24352 рефлексов с 2θ в пределах 3.59-55.00°. Ячейка имеет моноклинную симметрию и параметры: $a = 11.3575(5) \text{ \AA}$, $b = 11.0210(5) \text{ \AA}$, $c = 17.8038(8) \text{ \AA}$, $\beta = 90.6080(10)^\circ$, $V = 2228.39(17) \text{ \AA}^3$. Законы погасания и статистика распределения рефлексов определили пространственную группу $P2_1/c$.

Структура решена прямыми методами и уточнена до $R_1 = 0.025$ ($wR_2 = 0.055$) для 4475 рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma_F$ использованием программы SHELX. Окончательная модель включала координаты и анизотропные тепловые параметры всех атомов.

В кристаллической структуре соединения присутствуют два кристаллографически неэквивалентных атома урана, каждый из которых образует семь связей U⁶⁺-O²⁻. Две короткие двойные связи (1.765(4) и 1.758(4) Å для U(1), 1.766(3) и 1.759(4) Å для U(2)) образуют уранильный катион UO₂²⁺. Пять более длинных связей в экваториальной плоскости уранил-катиона U(1)O₂²⁺ с атомами кислорода селенатных групп (2.395(3)-2.436(3) Å) формируют пентагонально-дипирамидальную координацию атомов урана. Катион U(2)O₂²⁺ имеет только четыре общих атома кислорода с селенатными тетраэдрами с длинами связей U(2)-O [2.347(3)-2.391(3)] Å и координируется одной молекулой воды с длиной связи U(2)-H₂O(13) = 2.492(4) Å. Таким образом, координационным полиэдром для атом урана U(1) являются

пентагональные бипирамиды вида $[UO_7]$, а для атома U(2) - пентагональные бипирамиды вида $[UO_6(H_2O)]$.

Три кристаллографически независимых атома селена в структуре находятся в тетраэдрическом окружении атомов кислорода. Селенатные группы $[SeO_4]^{2-}$ являются тридентатно-мостиковыми, образуя связи с полиэдрами урана по трем вершинам. Длины связей мостиковых атомов кислорода селенатных тетраэдров для Se(1) находятся в пределах $[1.638(3)-1.653(3)]$ Å, для Se(2) – $[1.646(3)-1.658(3)]$ Å и для Se(3) – $[1.636(4)-1.654(3)]$ Å. Длины связей концевых атомов кислорода селенатных тетраэдров короче и составляют для Se(1) - 1.608(4) Å, для Se(2) - 1.618(4) Å и для Se(3) - 1.602(4) Å. Основания селенатных тетраэдров лежат в плоскости неорганического слоя, образованного экваториальными плоскостями пентагональных бипирамид уранила. Их свободные вершины поочередно направлены вверх и вниз относительно плоскости слоя.

Основу структуры составляют слоистые комплексы состава $[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]^{2-}$, образованные объединением координационных полиэдров урана и селена через мостиковые атомы кислорода. Неорганические слои соединения деформированы.

В межслоевом пространстве структуры соединения в шахматном порядке располагаются молекулы состава $NH_3-(CH_2)_3-C_3H_7N$. Наряду с производными азетидина в межслоевом пространстве располагается одна кристаллографически неэквивалентная молекула воды.

Интересной особенностью данного соединения является поведение азетидина, для которого характерны реакции с раскрытием цикла из-за напряженности четырехчленного кольца. При образовании нового уранил селената $(C_6H_{16}N_2)[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)](H_2O)$ в молекулах азетидина произошло раскрытие циклов каждой второй молекулы в структуре и формирование катиона $[NH_3-(CH_2)_3-C_3H_7N]^{2+}$ за счет связывания разорванной и циклической молекул.

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.