

УДК 548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{PbUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$

© 2011 г. Л. Б. Серезкина, А. В. Вологжанина*, В. В. Клепов, В. Н. Серезкин

Самарский государственный университет

E-mail: Lserezh@ssu.samara.ru

* Институт элементоорганических соединений РАН, Москва

Поступила в редакцию 19.05.2010 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов $\text{PbUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ ($R = 0.029$ для 3175 отражений). Структура образована цепями $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, которые распространяются параллельно $[100]$ и обрамлены одноядерными комплексами $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]^-$. Координационные числа атомов Pb(II) и U(VI) равны 8, при этом координационным полиэдром урана является гексагональная бипирамида, в вершинах которой находятся атомы кислорода трех бидентатно-циклических ацетатогрупп и уранильной группировки. С учетом разной кристаллоструктурной роли ацетат-ионов кристаллохимическую формулу цепей $[\text{PbUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ можно представить в виде $AA'B^{21}B^{11}(B^{01})_2M_3^1$, где $A = \text{Pb}$, $A' = \text{UO}_2^{2+}$, $M^1 = \text{H}_2\text{O}$, а B^{21} , B^{11} и $B^{01} = \text{CH}_3\text{COO}^-$.

Во всех структурно изученных ацетатуранилатах отношение $\text{CH}_3\text{COO}^-:\text{UO}_2^{2+}$ равно трем и отвечает наличию в структуре комплексов состава $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]^-$. В литературе имеются данные о синтезе ацетаток комплексов уранила и двухвалентных катионов общего состава $\text{MUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Pb}, \text{Be}, \text{Cd}$), в которых на одну уранильную группу приходится четыре ацетатогруппы [1], однако сведения о кристаллической структуре соединений такого состава до сих пор отсутствуют. Цель настоящей работы – изучение строения $\text{PbUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I), полученного в соответствии с методикой [2] медленным испарением при комнатной температуре водного раствора, содержащего эквимольные количества ацетатов уранила и свинца в присутствии уксусной кислоты.

Параметры рентгеновского эксперимента и окончательные значения факторов достоверности приведены в табл. 1. Структура решена прямым методом, все неводородные атомы локализованы в разностных синтетах электронной плотности и уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода найдены геометрически и уточнены в изотропном приближении в модели жесткого тела с $U_{\text{изо}}(H) = 1.5U_{\text{эkv}}(X_i)$, где $U_{\text{эkv}}(X)$ – эквивалентные тепловые параметры атома, с которым связан атом водорода. Основные геометрические параметры приведены в табл. 2. Координаты атомов и величины тепловых параметров депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 772733).

В структуре I присутствуют четыре кристаллографически разных ацетат-иона, три из которых

(содержат соответственно атомы C1, C3 и C5) бидентатно-циклически связаны с ионом уранила, образуя комплекс $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]^-$, а четвертый (содержит атом C7) координирован только атомами свинца. С учетом атомов кислорода катиона UO_2^{2+} , координационный полиэдр атома урана имеет форму характерной для триацетатуранилатных комплексов гексагональной бипирамиды.

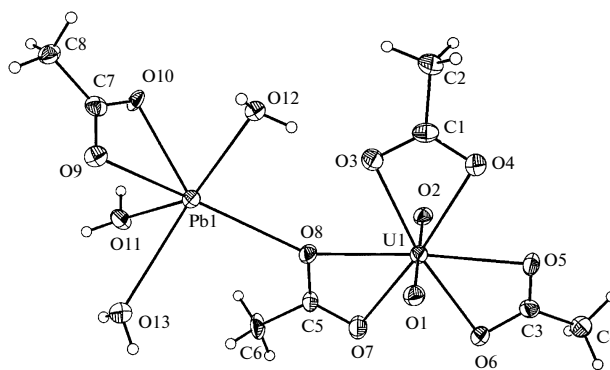
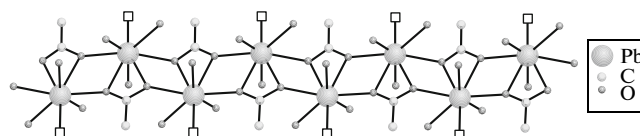
Катион UO_2^{2+} почти линеен (угол $\text{OUO} = 179.0(2)^\circ$) и симметричен: $d(\text{U}=\text{O})$ 1.770(5) и 1.766(5) Å. Шесть атомов кислорода трех ацетатогрупп расположены практически в одной плоскости, перпендикулярной оси катиона уранила (рис. 1). Межатомные расстояния $d(\text{U}-\text{O})$ лежат в диапазоне 2.42–2.52 Å, характерном для известных комплексов $R[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$, где R – однозарядные неорганические или органические катионы [6]. В соответствии с [7] урансодержащая структурная группировка $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]^-$ принадлежит к кристаллохимической группе AB_3^{01} ($A = \text{UO}_2^{2+}$, $B^{01} = \text{CH}_3\text{COO}^-$) комплексов уранила.

Координационное число атома свинца было рассчитано с помощью метода пересекающихся сфер [8]. Согласно полученным результатам, каждый атом свинца окружен восемью атомами кислорода с $d(\text{Pb}-\text{O})$ в интервале 2.52–2.92 Å. В полиэдрах PbO_8 , имеющих форму искаженного тригонального додекаэдра, три атома кислорода молекул воды выступают в роли монодентатных концевых лигандов, а пять входят в состав ацетат-ионов. Отметим, что четыре атома кислорода содержатся в составе трех кристаллографически эк-

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры $\text{PbUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$

Сингония, пр. гр., Z	Триклинная, $P\bar{1}, 2$
a , Å	7.1646(18)
b , Å	10.755(3)
c , Å	11.915(3)
α , град	67.074(8)
β , град	88.356(10)
γ , град	86.125(8)
V , Å ³	843.7(4)
D_x , г/см ³	3.021
Излучение, λ , Å	MoK α , 0.71073
μ , мм ⁻¹	19.611
T , К	100.0(2)
Форма кристалла (размеры, мм)	Игла 0.40 × 0.13 × 0.09
Дифрактометр	Bruker APEX II [3]
Тип сканирования	ω
Учет поглощения, T_{\min}, T_{\max}	Полуэмпирический, 0.051, 0.173
θ_{\max} , град	27.50
Пределы h, k, l	$-9 \leq h \leq 9, -13 \leq k \leq 13,$ $-15 \leq l \leq 15$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{\text{int}}/c I > 2\sigma(I)$ (N_2)	8724/3855, 0.0381/3175
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	212
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_0^2 + (0.0350P)^2)],$ $P = F_0^2 + 2F_c^2/3$
Факторы недовольности:	
wR_2 по N_1	0.0734
R_1 по N_2	0.0291
S	1.006
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, э/Å ³	2.702/−1.66
Программы	SADABS [4], SHELXTL ver. 5.10 [5]

вивалентных ацетат ионов, включающих атом C7. Каждый такой ацетат-анион одновременно координирован тремя атомами свинца, причем с двумя он связан монодентатно, а с третьим — бидентатно-циклически (согласно [7], тип координации ацетатных групп — B^{21}). Благодаря ацетат-ионам типа B^{21} атомы свинца связаны в цепи состава $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_3\Box]^+$, параллельные [100] (фрагмент цепи приведен на рис. 2). В указанных цепях позиция \Box в координационной сфере атома свинца занята атомом кислорода


Рис. 1. Вид независимой части ячейки в тепловых эллипсоидах (приведены с 50%-ной вероятностью).

Рис. 2. Вид цепей $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_3\Box]^+$. Позиция \Box занята атомом кислорода (O8) ацетатной группы, входящей в состав комплекса $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]^-$. Для упрощения рисунка позиции атомов водорода не указаны.

(O8) одной из трех ацетатных групп, входящих в состав комплекса $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]^-$. Таким образом, структура **I** в целом построена из цепей состава $\{[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_3][\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]\}$, объединенных между собой системой водородных связей, параметры которых приведены в табл. 3. С учетом связей Pb—O8 ацетат-ионы, содержащие атомы C5 и связанные с ионами уранила, проявляют тип координации B^{11} . Поэтому краткую кристаллохимическую формулу изученных кристаллов $[\text{PbUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$, которая отражает разную роль ацетат-ионов в организации структуры, в соответствии с [7] можно записать в виде $AA'B^{21}B^{11}(B^{01})_2M_3^1$, где $A = \text{Pb}$, $A' = \text{UO}_2^{2+}$, B^{21} , B^{11} и $B^{01} = \text{CH}_3\text{COO}^-$, а $M^1 = \text{H}_2\text{O}$.

В структуре **I** число граней полиэдра Вороного–Дирихле (ПВД) атома урана в подрешетке, состоящей только из атомов U(VI), равно 14, а объем ПВД (V_{UU}), имеющего форму искаженного федоровского кубооктаэдра, равен 421.8 Å³. Указанные факты не противоречат ранее высказанной гипотезе [6], что реализация четырнадцатигранников в виде федоровских кубооктаэдров в U-подрешетках структуры кристаллов, содержащих комплексы $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]^-$, наиболее вероятно при V_{UU} в области от ~310 до 740 Å³.

Объем ПВД атомов U(VI) и Pb(II), рассчитанный при учете всех атомов, содержащихся в

Таблица 2. Основные геометрические параметры структуры I

Гексагональная бипирамида UO ₈				
Связь	<i>d</i> , Å	Ω, %*	Угол	ω, град
U1–O1	1.770(5)	22.11	O2U1O1	179.0(2)
U1–O2	1.766(5)	21.75	O3U1O4	51.79(17)
U1–O3	2.517(5)	9.06	O5U1O4	65.89(17)
U1–O4	2.490(5)	9.14	O5U1O6	52.19(15)
U1–O5	2.470(5)	9.45	O7U1O6	68.01(17)
U1–O6	2.512(5)	8.98	O7U1O8	53.11(17)
U1–O7	2.416(5)	10.13	O8U1O3	69.05(15)
U1–O8	2.478(5)	9.38		
Ацетат-анионы				
Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град	
C1–O3	1.267(9)	O3C1O4	118.4(6)	
C1–O4	1.280(9)	O3C1C2	121.7(7)	
C1–C2	1.486(10)	O4C1C2	120.0(7)	
C3–O5	1.272(8)	O5C3O6	117.8(7)	
C3–O6	1.287(8)	O5C3C4	121.7(6)	
C3–C4	1.493(10)	O6C3C4	120.5(6)	
C5–O7	1.260(8)	O7C5O8	119.7(6)	
C5–O8	1.271(8)	O7C5C6	118.9(6)	
C5–C6	1.502(8)	O8C5C6	121.4(6)	
C7–O9	1.267(8)	O9C7O10	119.6(7)	
C7–O10	1.268(8)	O9C7C8	121.0(6)	
C7–C8	1.486(10)	O10C7C8	119.5(6)	

* Ω – телесный угол (выражен в процентах от 4π ср), под которым общая грань полиэдров Вороного–Дирихле соседних атомов видна из ядра любого из них.

Таблица 3. Параметры водородных связей в структуре I

O–H...O*	Расстояния, Å**			Угол O–H...O, град	Ω (O–H), %	Ω (H...O), %
	O...O	O–H	H...O			
O11–H13...O12a	2.788(7)	0.85	1.938	179	33.35	17.28
O11–H14...O4c	2.798(8)	0.85	1.948	179	33.09	20.75
O12–H15...O3	2.723(8)	0.85	1.874	178	33.11	21.89
O12–H16...O13b	2.865(7)	0.85	2.058	158	33.23	16.01
O13–H17...O6d	2.923(7)	0.85	2.096	164	32.11	17.87
O13–H18...O5c	2.885(8)	0.85	2.060	163	32.17	18.68

* Использованы следующие операции симметрии: **a** $-x + 1, -y + 2, -z$; **b** $-x, -y + 2, -z$; **c** $x, y - 1, z$; **d** $-x, -y + 2, -z + 1$.

** Учтены контакты с $d(\text{H}\cdots\text{O}) < 2.3 \text{ \AA}$ и $\Omega(\text{H}\cdots\text{O}) > 15\%$.

структуре I, равен 9.5 и 15.8 Å³ и в пределах 2σ совпадает со средними значениями 9.3(3) Å³ [9] и 17(1) Å³ [10] соответственно для координационных полиэдров UO₈ и PbO₈. При этом параметр D_A , который характеризует смещение атома металла из центра тяжести соответствующего ему ПВД,

для атомов U(VI) и Pb(II) в структуре I равен соответственно 0.01 и 0.17 Å. Большое значение D_A для атомов Pb(II) обусловлено наличием у них неподеленной электронной пары и приемлемо согласуется с известной средней величиной D_A (0.3(2) Å [10]) для полиэдров Pb^{II}O_{*n*} при $n = 3-12$.

Работа выполнена при финансовой поддержке
Федерального агентства по науке и инновациям
(проект 02.740.11.0275).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комплексные соединения урана / Под ред. Черняева И.И. М.: Наука, 1969.
2. *Zehenter J.* // *Monatsh.* 1904. V. 25. № 2. P. 197.
3. Bruker (2005). APEX2 software package, Bruker AXS Inc, 5465, East Cheryl Parkway, Madison, WI 5317.
4. *Sheldrick G.M.* SADABS v. 2.01, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA. 1998.
5. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst. A.* 2008. V. 64. № 1. P. 112.
6. *Сережкина Л.Б., Вологжанина А.В., Клепов В.В., Серезжкин В.Н.* // *Кристаллография.* 2010. Т. 55. № 5. С. 822.
7. *Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al.* // *Acta Cryst. B.* 2009. V. 65. № 1. P. 45.
8. *Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А.* // *Журн. неорганической химии.* 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
9. *Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б.* // *Вестник СамГУ.* 2006. № 4 (44). С. 129.
10. *Пушкин Д.В., Марухнов А.В., Серезжкин В.Н.* // *Журн. неорганической химии.* 2006. Т. 51. № 1. С. 107.