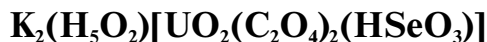


СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

## СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2011 г. Д. В. Пушкин, Е. В. Пересыпкина\*, Л. Б. Сerezкина,  
А. В. Марухнов, А. В. Вировец\*

Самарский государственный университет

E-mail: pushkin@ssu.samara.ru

\* Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

Поступила в редакцию 21.09.2010 г.

Осуществлен синтез и проведено рентгеноструктурное исследование монокристаллов  $\text{K}_2(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{HSeO}_3)]$ . Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии,  $a = 6.7665(4)$ ,  $b = 8.8850(4)$ ,  $c = 12.3147(7)$  Å,  $\alpha = 94.73^\circ$ ,  $\beta = 90.16^\circ$ ,  $\gamma = 92.11^\circ$ , пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $R = 0.019$ . Основными структурными единицами являются островные группировки состава  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{HSeO}_3)]^{3-}$ , относящиеся к кристаллохимической группе  $AB_2^{01}M^1$  ( $A = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $B^{01} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $M^1 = \text{HSeO}_3^-$ ) комплексов уранила. Урансодержащие комплексы в структуре соединены ионами  $\text{K}^+$  и  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , а также системной водородных связей с участием атомов водорода оксониевого иона.

## ВВЕДЕНИЕ

Возросший интерес к оксалатсодержащим соединениям урана(VI), связанный с использованием оксалатов для очистки и получения металла, обусловил появление работ по синтезу и выявлению особенностей строения гетеролигандных комплексов, в которых атом урана одновременно с оксалат-ионом координирует *ацидо*-лиганд другой природы. К настоящему времени структурно изучены соединения, в которых ион уранила одновременно с оксалат-ионами координирует такие *ацидо*-лиганды, как  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  или  $\text{OH}^-$ -ионы. При изучении кристаллических продуктов взаимодействия в водном растворе селенистой кислоты, оксида урана(VI) и оксалата калия был выделен монокристалл  $\text{K}_2(\text{H}_5\text{O}_2)\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{HSeO}_3)$  (I). Поскольку сведения о строении соединений уранила, содержащих одновременно оксалат- и гидроселенит-(или селенит-) ионы, до сих пор отсутствуют, было предпринято рентгеноструктурное исследование комплекса.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез I осуществляли взаимодействием оксида урана(VI) с оксалатом калия и селенистой кислотой. К указанным реагентам, взятым в мольном соотношении 0.5 : 1 : 3, добавили воду (концентрация раствора по  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  составляла примерно 0.2 моль/л). Полученную суспензию при постоянном перемешивании нагрели до  $60^\circ\text{C}$ . Следует отметить, что взаимодействие реа-

гентов сопровождается частичным выделением элементарного селена. Изотермическое испарение раствора, полученного после отделения нерастворившейся фазы, приводит к образованию бледно-желтых хорошо ограненных кристаллов I.

Строение I установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры I приведены в табл. 1. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении. Атомы водорода были локализованы из разностной карты электронной плотности и уточнялись без наложения геометрических ограничений с фиксированными тепловыми параметрами. Основные длины связей и величины валентных углов в структуре приведены в табл. 2. Координаты атомов и величины тепловых параметров депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 770729).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно полученным данным, координационным полиэдром атома урана является пентагональная бипирамида  $\text{UO}_7$ , в аксиальных позициях которой находятся атомы кислорода иона уранила. Уранильная группировка имеет почти линейное и симметричное строение. Объем полиэдра Вороного–Дирихле (ВД) атома урана, имеющего форму пентагональной призмы, равен  $9.1 \text{ \AA}^3$  и практически совпадает со средним значением  $9.2(3) \text{ \AA}^3$  [3] для атомов U(VI) в кислородном

**Таблица 1.** Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I

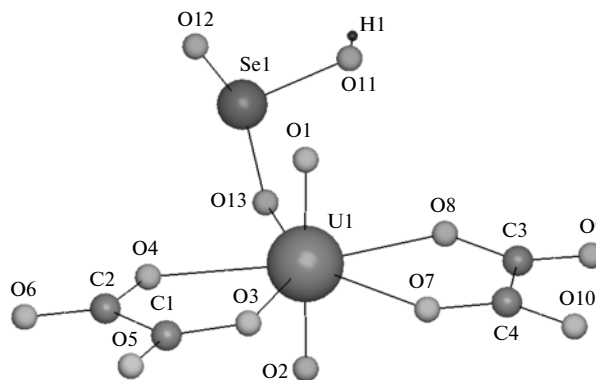
Химическая формула	$K_2(H_5O_2)[UO_2(C_2O_4)_2(HSeO_3)]$
Сингония, пр. гр., $Z$	триклинная, $P\bar{1}$ , 2
$a$ , Å	6.7665(4)
$b$ , Å	8.8850(4)
$c$ , Å	12.3147(7)
$\alpha$ , град	94.734(2)
$\beta$ , град	90.156(2)
$\gamma$ , град	92.108(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	737.33(7)
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	3.105
Излучение; $\lambda$ , Å	MoK $\alpha$ ; 0.71073
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	14.118
$T$ , К	100.0(2)
Размер образца, мм	0.058 × 0.039 × 0.037
Дифрактометр	Bruker-Nonius X8Aprex
Тип сканирования	$\varphi$ и $\omega$
Учет поглощения, $T_{min}$ , $T_{max}$	0.377, 0.593
$\theta_{max}$ , град	33.20
Пределы $h$ , $k$ , $l$	$-9 \leq h \leq 9$ , $-11 \leq k \leq 13$ , $-18 \leq l \leq 17$
Число отражений: измеренных/независимых ( $N_1$ ), $R_{int}/c I > 2\sigma(I)$ ( $N_2$ )	4667/4135, 0.0161/3354
Метод уточнения	Полноматричный МНК по $F^2$
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0238P)^2 + 0.0577P]$ , $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Число параметров	226
Факторы недостоверности:	
$wR_2$ по $N_1$	0.045
$R_1$ по $N_2$	0.019
$S$	1.009
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ , э/Å <sup>3</sup>	1.186 / -0.595
Программы	SADABS [1], SHELXTL [2]

окружении. Атом урана незначительно смещен из экваториальной плоскости (на 0.027 Å), образованной пятью атомами кислорода, один из которых принадлежит гидроселенито-группе, а остальные — двум оксалат-ионам. Гидроселенит-ион выступает в качестве монодентатного концевой лиганда (согласно [4], обозначается как  $M^1$ ), тогда как каждая из оксалато-групп выступает по отношению к атому урана в качестве бидентатно-циклического лиганда (тип координации  $B^{01}$ ), образуя пятичленный металлоцикл. Объем полиэдра ВД атома селена равен 12.9 Å<sup>3</sup> и согласуется со средним значением 13.1(1.1) Å<sup>3</sup> для атомов селена в гидроселенит-ионах [5]. Оксалат-ионы имеют почти плоское строение (двугранные углы между

**Таблица 2.** Основные геометрические параметры структуры I

Связь	$d$ , Å	Угол	$\omega$ , град
Пентагональная бипирамида $UO_7$			
U—O1	1.781(3)	O1UO2	179.1(1)
U—O2	1.782(3)	O3UO4	66.22(8)
U—O13	2.294(2)	O4UO13	78.05(9)
U—O7	2.350(3)	O13UO7	78.58(9)
U—O4	2.376(3)	O7UO8	66.91(9)
U—O8	2.411(3)	O8UO3	70.45(8)
U—O3	2.411(3)		
Гидроселенит-ионы			
Se—O12	1.667(3)	O12SeO13	103.4(1)
Se—O13	1.689(3)	O12SeO11	97.9(1)
Se—O11	1.762(3)	O13SeO11	97.62(1)
Оксалат-анионы			
C1—C2	1.565(5)	O5C1O3	127.0(4)
C1—O5	1.239(5)	O5C1C2	118.1(3)
C1—O3	1.261(5)	O3C1C2	115.0(3)
C2—O6	1.228(5)	O6C2O4	126.5(3)
C2—O4	1.285(5)	O6C2C1	119.7(3)
C3—C4	1.550(5)	O4C2C1	113.8(3)
C3—O7	1.284(4)	O9C3O7	125.5(4)
C3—O9	1.222(5)	O9C3C4	120.2(3)
C4—O8	1.273(5)	O7C3C4	114.3(3)
C5—O9	1.238(5)	O10C4O8	126.2(4)

плоскостями, проходящими через атомы двух карбоксильных групп одного аниона, равны 1.6° и 3.6° для ионов  $C_2O_4^{2-}$ , содержащих соответственно атомы C1 и C3). Основной структурной единицей кристаллов I являются островные груп-


 Строение комплекса  $[UO_2(C_2O_4)_2(HSeO_3)]^{3-}$  в структуре I.

**Таблица 3.** Анализ окружения атомов калия в структуре  $K_2(H_5O_2)[UO_2(C_2O_4)_2(HSeO_3)]$  по методу пересекающихся сфер [6]

Центральный атом	Атом окружения $X^*$	Межатомное расстояние $R(K-X)$ , Å	Телесный угол грани, $\Omega(K-X)$ , %	Объем пересечения двух сфер, Å <sup>3</sup> **				Тип пересечения
				$r_s \times r_s$	$r_s \times R_{сд}$	$R_{сд} \times r_s$	$R_{сд} \times R_{сд}$	
К1, КЧ = 8	O9	2.64	15.2	0.038	3.405	0	0.955	П <sub>3</sub>
	O6	2.76	13.4	0.003	2.477	0	0.514	П <sub>3</sub>
	O5	2.78	12.1	<0.001	1.874	0	0.284	П <sub>3</sub>
	O2	2.81	13.3	0	2.843	0	0.648	П <sub>2</sub>
	O10	2.87	9.6	0	1.705	0	0.211	П <sub>2</sub>
	O1	2.89	10.2	0	2.553	0	0.509	П <sub>2</sub>
	O3	2.96	9.6	0	1.645	0	0.178	П <sub>2</sub>
	O8	3.10	8.3	0	1.140	0	0.043	П <sub>2</sub>
	O12	3.51	5.5	0	0.126	0	0	П <sub>1</sub>
	H5	3.78	1.2	0	0	0	0	П <sub>0</sub>
	H6	3.87	0.9	0	0	0	0	П <sub>0</sub>
	#O3	4.29	0.5	0	0	0	0	#П <sub>0</sub>
	#H1	4.30	0.0	0	0	0	0	#П <sub>0</sub>
	#O8	4.42	0.1	0	0	0	0	#П <sub>0</sub>
К2, КЧ = 7	O1	2.74	14.0	0.005	3.325	0	0.906	П <sub>3</sub>
	O9	2.75	11.0	0.004	2.813	0	0.678	П <sub>3</sub>
	O13	2.83	11.3	0	2.152	0	0.388	П <sub>2</sub>
	O12	2.87	9.8	0	1.891	0	0.287	П <sub>2</sub>
	O2	2.93	10.2	0	2.238	0	0.397	П <sub>2</sub>
	O7	2.94	9.7	0	1.909	0	0.278	П <sub>2</sub>
	O14	2.98	7.3	0	0.263	0	0	П <sub>1</sub>
	O11	3.06	9.34	0	0.932	0	0.019	П <sub>2</sub>
	#C3	3.14	0.25	0	0.220	0	0	#П <sub>1</sub>
	#H2	3.16	2.80	0	0.424	0	0	#П <sub>1</sub>
	O11	3.21	8.50	0	0.530	0	0	#П <sub>1</sub>
	#H3	3.30	0.44	0	0.171	0	0	#П <sub>1</sub>
	#H1	3.36	3.33	0	0.173	0	0	#П <sub>1</sub>
	O7	3.97	1.76	0	0	0	0	П <sub>0</sub>
#O7	4.25	0.21	0	0	0	0	#П <sub>0</sub>	

\* Атомы с меткой # относятся к так называемым неосновным соседям, для которых середина отрезка К–Х не лежит на поверхности полиэдра ВД атома калия.

\*\* Каждый атом (К и Х) характеризуется сферами двух радиусов –  $r_s$  и  $R_{сд}$  с общим центром в ядре соответствующего атома. Одна из сфер характеризует условно изолированный (химически несвязанный) атом и ее радиус ( $r_s$ ) является константой, которая для атомов данного химического сорта в структуре любого соединения равна квазиорбитальному слейтеровскому радиусу. Сфера другого радиуса ( $R_{сд}$ ) характеризует химически связанный атом и совпадает со сферой, объем которой равен объему полиэдра ВД соответствующего атома в структуре конкретного кристалла. Указан объем пространства, одновременно принадлежащего соответствующим сферам атома К (его радиус везде указан первым) и атома Х. Образованию сильных химических связей, которые учитываются при расчете КЧ атома, согласно методу пересекающихся сфер [6], отвечают только пересечения типов П<sub>3</sub> или П<sub>2</sub>.

пировки состава  $[UO_2(C_2O_4)_2(HSeO_3)]^{3-}$ , относящиеся к кристаллохимической группе  $AB_2^{01}M^1$  ( $A = UO_2^{2+}$ ) комплексов уранила (рисунок).

Атомы калия образуют координационные полиэдры  $KO_n$  с  $n = 8$  и  $7$  (табл. 3). Определение координационного числа (КЧ) атомов проводили с

помощью метода пересекающихся сфер [6]. Связям К–О (лежат в области от 2.64 до 3.10 Å) отвечают пересечения типов П<sub>3</sub> и П<sub>2</sub>. Координационный полиэдр  $K1O_8$  содержит атомы кислорода четырех соседних группировок  $[UO_2(C_2O_4)_2(HSeO_3)]^{3-}$ . Одна из них присоединена только атомом O1 уранила, вторая – атомом O2 уранила и атомами O3, O8 ок-

Таблица 4. Водородные связи 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—H1...O10	2.598(4)	0.76(6)	1.85(6)	170(7)	38.0	24.2
O14—H2...O6	2.745(4)	0.83(5)	1.92(5)	171(4)	33.8	22.3
O14—H3...O4	2.804(4)	0.84(5)	1.96(5)	177(5)	32.6	21.5
O15—H4...O14**	2.545(4)	0.86(5)	1.71(5)	165(5)	29.8	19.4
O15—H5...O12	2.481(4)	0.84(5)	1.65(5)	175(5)	30.7	27.3
O15—H6...O5	2.587(4)	1.10(4)	1.51(5)	166(4)	25.0	27.8

\* Учтены контакты с расстояниями  $H...O \leq 2.5 \text{ \AA}$  и  $\Omega(H...O) > 10\%$ .

\*\* Отвечает иону  $H_5O_2^+$ .

салатогрупп. Через атомы O5, O6 одной и O9, O10 другой бидентатно-циклических оксалатогрупп атом K1 координирует еще две группировки. Атом K2 связан с тремя группировками  $[UO_2(C_2O_4)_2(HSeO_3)]^{3-}$  атомами кислорода O7, O9 оксалато- и O11, O12, O13 гидроселенитогрупп, а также O1 и O2 ионов уранила. Координационные полиэдры  $K_2O_7$  имеют общее ребро с одним и общую вершину с другим полиэдром  $K_1O_8$ . В результате в структуре можно выделить цепи состава  $KO_6 = KO_{3/2}O_{5/1} \cdot KO_{3/2}O_{4/1}$ , распространяющиеся вдоль [010]. Объемы полиэдров ВД атомов калия равны 19.8 и 20.1 Å<sup>3</sup> для K1 и K2 соответственно и приемлемо согласуются со средним значением этой характеристики, равным 20.8 Å<sup>3</sup> для атомов калия в координационных полиэдрах  $KO_n$  с  $n = 6-16$  [7].

Связывание группировок  $[UO_2(C_2O_4)_2(HSeO_3)]^{3-}$  в структуре осуществляется за счет электростатических взаимодействий с внешнесферными катионами калия и диоксония  $H_5O_2^+$ , а также за счет образования системы водородных связей, в которых участвуют атомы O14 и O15 иона  $H_5O_2^+$  и атомы кислорода оксалат- и гидроселенит-ионов (табл. 4).

Гидроселенит-ионы имеют пирамидальное строение, обусловленное наличием у атомов Se(IV) стереохимически активной неподеленной электронной пары (E-пары). В [5] было показано, что понижение степени окисления атомов селена при переходе от “полновалентного” Se(VI) к “неполновалентному” Se(IV), характеризующемуся

наличием E-пары, сопровождается значительным смещением атомов селена из геометрического центра тяжести их полиэдров ВД ( $D_A$ ). Так, если для атомов Se(VI) значение  $D_A$  в пределах  $2\sigma(D_A)$  равно нулю, то для атомов Se(IV) гидроселенит-ионов среднее значение  $D_A$  равно 0.55(7) Å [5]. С указанным средним значением хорошо согласуется величина  $D_A = 0.56 \text{ \AA}$ , рассчитанная для атома селена в гидроселенит-ионе в изученной структуре I, что подтверждает возможность использования величины  $D_A$  как критерия наличия локализованной E-пары у неполновалентных атомов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (проект № 02.740.11.0275).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for Empirical X-ray Absorption Correction, Bruker–Nonius, 1990–2004.
2. *Sheldrick G.M.* SHELX97 Release 97–2. University of Göttingen, Germany, 1998.
3. *Серезжкин В.Н., Блатов В.А., Шевченко А.П.* // Координац. химия. 1995. Т. 21. № 3. С. 163.
4. *Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al.* // Acta Cryst. B. 2009. V. 65. № 1. P. 45.
5. *Шишкина О.В., Серезжина Л.Б., Серезжкин В.Н., Буслаев Ю.А.* // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 12. С. 2016.
6. *Серезжкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А.* // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
7. *Блатов В.А., Погильдякова Л.В., Серезжкин В.Н.* // Докл. РАН. 1996. Т. 351. № 3. С. 345.