

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ $R_2[UO_2(C_3H_2O_4)_2] \cdot H_2O$
($R = K$ или Rb)

© 2012 г. Л. Б. Серезкина, М. С. Григорьев*, И. С. Кузьменко, В. Н. Серезкин

Самарский государственный университет

E-mail: Lserezkh@ssu.samara.ru

* Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва

Поступила в редакцию 03.02.2011 г.

Осуществлен синтез и проведено рентгеноструктурное исследование $K_2[UO_2(C_3H_2O_4)_2] \cdot H_2O$ (I) и $Rb_2[UO_2(C_3H_2O_4)_2] \cdot H_2O$ (II), кристаллизующихся в моноклинной сингонии: $a = 7.1700(2)$, $b = 12.3061(3)$, $c = 14.3080(4)$ Å, $\beta = 95.831(2)^\circ$, пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 4$, $R = 0.0275$ (I); $a = 7.1197(2)$, $b = 12.6433(4)$, $c = 14.6729(6)$ Å, $\beta = 96.353(2)^\circ$, пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 4$, $R = 0.0328$ (II). Установлена изоструктурность I и II. Основными структурными единицами кристаллов являются цепочки $[UO_2(C_3H_2O_4)_2]^{2-}$, относящиеся к кристаллохимической группе $AT^{11}B^{01}$ ($A = UO_2^{2+}$, T^{11} и $B^{01} = C_3H_2O_4^{2-}$) комплексов уранила. Цепочки объединены электростатическими взаимодействиями с ионами щелочных металлов R ($R = K$ или Rb) и водородными связями. Обсуждены некоторые особенности строения комплексных группировок $[UO_2(C_3H_2O_4)_2]^{2-}$.

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени изучено строение более ста оксалатсодержащих соединений уранила, тогда как сведения о структуре комплексов $U(VI)$ с малонат-ионом — анионом второго члена гомологического ряда двухосновных карбоновых кислот — ограничены семью соединениями (включая тригидрат малоната уранила). Взаимодействием малоната уранила и малоната калия (или рубидия) синтезированы $K_2UO_2(C_3H_2O_4)_2 \cdot H_2O$ и $Rb_2UO_2(C_3H_2O_4)_2 \cdot H_2O$, результаты рентгеноструктурного исследования которых представлены в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Тригидрат малоната уранила в количестве 1.0 г (2.35 ммоль) растворяли при комнатной температуре в 20 мл воды и добавляли водный раствор, содержащий 1.5 г (7.00 ммоль) дигидрата малоната калия. Мольное соотношение реагентов составляло 1:3. Прозрачный раствор оставляли для медленной кристаллизации на воздухе. Через 3–4 дня из раствора выделялись крупные желтые кристаллы призматической формы состава $K_2UO_2(C_3H_2O_4)_2 \cdot H_2O$ (I). Заменой малоната калия малонатом рубидия при аналогичных условиях был получен $Rb_2UO_2(C_3H_2O_4)_2 \cdot H_2O$ (II).

Рентгенодифракционный эксперимент проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APX II [1]. Параметры элементарной ячейки

уточнены по всему массиву данных [2]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы H групп CH_2 размещены в геометрически вычисленных позициях и уточнены с изотропными температурными параметрами, равными $1.2 U_{экр}$ атома C, с которым они связаны. Атомы H молекулы кристаллизационной воды локализованы из разностного синтеза электронной плотности и уточнены с изотропными температурными параметрами, равными $1.5 U_{экр}$ атома O, с которым они связаны. При этом накладывались условия стремления расстояний O–H к величине $0.85(2)$ Å и расстояния H···H к $1.35(2)$ Å. Параметры эксперимента и окончательные значения факторов достоверности приведены в табл. 1, основные геометрические параметры — в табл. 2. Данные о структурах депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 804979 и 804978 соответственно для I и II).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения I и II изоструктурны. Координационным полиэдром атомов урана в них является пентагональная бипирамида UO_2O_5 с атомами кислорода ионов уранила в аксиальных позициях (на рис. 1 изображено окружение атомов урана в II). Уранильная группировка имеет симметричное и почти линейное строение (угол $O=U=O$ равен $178.05(12)^\circ$ (I) и $178.88(15)^\circ$ (II)). Объем полиэдра Вороного–Дирихле (ПВД) атома урана, имеющего форму пентагональной призмы, равен

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

	I	II
Химическая формула	$K_2[UO_2(C_3H_2O_4)_2] \cdot H_2O$	$Rb_2[UO_2(C_3H_2O_4)_2] \cdot H_2O$
Сингония, пр. гр., Z	моноклинная, $P2_1/n$, 4	моноклинная $P2_1/n$, 4
$a, b, c, \text{Å}$	7.1700(2), 12.3061(3), 14.3080(4)	7.1197(2), 12.6433(4), 14.6729(6)
β , град	95.831(2)	96.353(2)
$V, \text{Å}^3$	1255.93(6)	1312.69(8)
$D_x, \text{г/см}^3$	3.016	3.355
Излучение, $\lambda, \text{Å}$	MoK_α , 0.71073	MoK_α , 0.71073
$\mu, \text{мм}^{-1}$	13.641	19.785
T , К	100(2)	100(2)
Размеры кристалла, мм	$0.22 \times 0.12 \times 0.10$	$0.22 \times 0.18 \times 0.16$
Учет поглощения, T_{\min}, T_{\max}	полуэмпирический, по эквивалентам, 0.1533, 0.3424	полуэмпирический, по эквивалентам, 0.0976, 0.1439
θ_{\max} , град	35.00	35.00
Пределы h, k, l	$-11 \leq h \leq 11; -19 \leq k \leq 19; -23 \leq l \leq 22$	$-11 \leq h \leq 11; -20 \leq k \leq 20; -23 \leq l \leq 20$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{int}/c I > 1.96\sigma(I)$ (N_2)	21602/5491, 0.0427/4468	24272/5742, 0.0511/4601
Метод уточнения	МНК по F^2	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	187	187
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0298P)^2 + 0.0000P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0335P)^2 + 0.0000P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
wR_2 по N_1	0.0606	0.0706
R_1 по N_2	0.0275	0.0328
S	1.008	1.020
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}, \text{э/Å}^3$	3.238/−1.482	2.758/−1.970
Программы	SADABS [3], SHELX97 [4]	SADABS [3], SHELX97 [4]

9.1 (**I**) и 9.0 (**II**) Å^3 и согласуется со средним значением 9.3(4) Å^3 , установленным для атомов U (**VI**) в составе координационных полиэдров UO_n ($n = 5, 6, 7$ или 8) [5, 6]. Все пять атомов кислорода, находящихся в экваториальной плоскости координационного полиэдра урана, принадлежат малонат-ионам. Один из двух малонат-ионов является тридентатным (тип координации T^{11}) и координирован одним атомом урана бидентатно-циклически с образованием шестичленного цикла, а другим — монодентатно. Второй малонат-ион координирован атомом урана бидентатно-циклически (тип координации B^{01}). Типы координации лигандов записаны по методике [7].

Определение координационного числа атомов калия и рубидия проводили с помощью метода [8]. Два кристаллографически независимых атома щелочных металлов (R) в структуре проявляют

координационные числа 7 и 9, длины связей $K-O$ и $Rb-O$ лежат соответственно в диапазонах 2.60–3.17 и 2.80–3.23 Å . Полиэдр $R1O_7$ содержит четыре атома O малонат-ионов, атом O молекулы воды и два атома O уранильных групп, в то время как координационный полиэдр $R2O_9$ образован только атомами кислорода малонат-ионов и внешнесферных молекул воды. Полиэдры $R1O_7$ и $R2O_9$ за счет мостиковых атомов кислорода образуют металлкислородный каркас.

Основными структурными единицами кристаллов **I** и **II** являются цепочки состава $[UO_2(C_3H_2O_4)_2]^{2-}$, относящиеся к кристаллохимической группе (**КХГ**) $AT^{11}B^{01}$ ($A = UO_2^{2+}$) комплексов уранила (рис. 2а, 2б) и распространяющиеся вдоль направления [010]. Связывание цепочек в каркас осуществляется за счет системы электростатических взаимодействий с внешне-

Таблица 2. Основные длины связей и величины валентных углов в структурах $K_2[UO_2(C_3H_2O_4)_2] \cdot H_2O$ (I) и $Rb_2[UO_2(C_3H_2O_4)_2] \cdot H_2O$ (II)

Пентагональная бипирамида UO_2O_5						
Связь*	$d, \text{Å}$		Угол*	$\omega, \text{град}$		
	I	II		I	II	
U1–O1	1.781(3)	1.779(3)	O1U1O2	178.05(12)	178.88(15)	
U1–O2	1.786(3)	1.780(3)	O7U1O3	70.39(8)	70.00(10)	
U1–O9	2.313(2)	2.313(3)	O3U1O5	69.80(8)	69.80(10)	
U1–O5	2.341(3)	2.338(3)	O5U1O4a	72.01(9)	72.84(10)	
U1–O7	2.356(3)	2.316(3)	O4aU1O9	76.06(9)	75.39(10)	
U1–O3	2.416(2)	2.422(3)	O9U1O7	71.80(9)	71.95(11)	
U1–O4a	2.421(2)	2.419(3)				
Малонат-анионы (тип координации T^{11})						
Связь*	$d, \text{Å}$		Угол*	$\omega, \text{град}$		
	I	II		I	II	
C1–C2	1.512(5)	1.506(6)	C1C2C3	116.3(3)	117.9(4)	
C2–C3	1.526(5)	1.530(6)	C2C1O4a	118.9(3)	118.8(4)	
C1–O4a	1.257(4)	1.271(5)	C2C1O3	119.8(3)	120.8(4)	
C1–O3	1.270(4)	1.272(5)	O3C1O4a	121.3(3)	120.3(4)	
C3–O6	1.229(4)	1.228(6)	C2C3O6	117.6(3)	117.2(4)	
C3–O5	1.296(4)	1.292(5)	C2C3O5	118.2(3)	118.7(4)	
			O5C3O6	124.1(3)	124.1(4)	
Малонат-анионы (тип координации B^{01})						
Связь	$d, \text{Å}$		Угол	$\omega, \text{град}$		
	I	II		I	II	
C4–C5	1.521(5)	1.523(6)	C4C5C6	118.7(3)	117.4(4)	
C5–C6	1.527(5)	1.511(7)	C5C4O7	118.0(3)	117.1(4)	
C4–O7	1.291(4)	1.294(5)	C5C4O8	118.7(3)	119.7(4)	
C4–O8	1.233(4)	1.230(5)	O7C4O8	123.2(3)	123.1(4)	
C6–O9	1.297(4)	1.293(6)	C5C6O9	117.3(3)	117.2(4)	
C6–O10	1.229(4)	1.235(5)	C5C6O10	119.6(3)	120.3(4)	
			O9C6O10	123.0(3)	122.5(4)	
Параметры водородных связей						
O–H...O	Расстояния, Å			Угол O–H...O, град	$\Omega(O–H), \%^{**}$	$\Omega(H...O), \%^{**}$
	O...O	O–H	H...O			
Структура I						
O1W–H1...O4a	2.861(4)	0.857(18)	2.06(3)	156(5)	32.4	19.4
O1W–H2...O8	2.937(4)	0.867(18)	2.073(18)	174(4)	32.3	21.4
Структура II						
O1W–H1...O4a	2.832(5)	0.856(19)	1.99(3)	167(7)	32.6	20.4
O1W–H2...O6	3.158(6)	0.844(19)	2.35(3)	160(6)	33.4	15.1

* Преобразование симметрии: $a(0.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z)$.

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

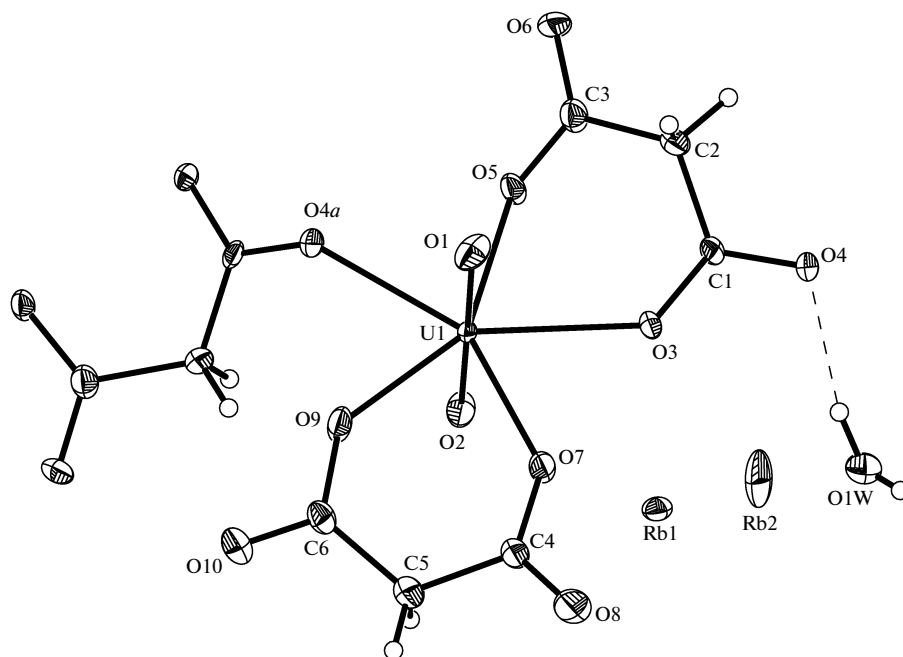


Рис. 1. Фрагмент структуры II (эллипсоиды 50%-ной вероятности).

сферными катионами калия (I) или рубидия (II) и водородных связей, в которых участвуют оба атома водорода молекулы воды и атомы кислорода малонат-ионов. В соответствии с методом пересекающихся сфер [8], указанным в табл. 2, водородным связям отвечают пересечения типа Π_1 .

Анализ имеющихся в [9] кристаллоструктурных данных показывает, что по отношению к атомам U(VI) анионы $C_3H_2O_4^{2-}$ могут реализовать три типа координации (B^{01} , T^{11} и K^{21}), которые схематически показаны на рис. 3. Два из них сосуществуют в структуре кристаллов шести извест-

ных (с учетом I и II) бис-малонатов уранила (табл. 3), принадлежащих к КХГ $AT^{11}B^{01}$ ($A = UO_2^{2+}$). Несмотря на принадлежность к одной и той же кристаллохимической группе, вследствие геометрической изомерии комплексы $[UO_2(C_3H_2O_4)_2]^{2-}$ могут иметь разное строение. Так, в структурах I–V реализуются топологически идентичные комплексы с цепочечной структурой (рис. 2а–2г), в которой реальное число атомов урана (C_p), связанных мостиковыми лигандами с базисным атомом урана, совпадает с теоретически возможным (C_T), равным двум для группы

Таблица 3. Некоторые характеристики комплексов $[UO_2(C_3H_2O_4)_2]^{2-}$ с КХФ $AT^{11}B^{01}$ ($A = UO_2^{2+}$) в структурах кристаллов*

Структура	Соединение	Размерность комплекса	$V_1, \text{Å}^3$	$t, \text{Å}$	$d_{UU}, \text{Å}$	$d_{UU}^{14}, \text{Å}$	Рефкод	Литература
I	$K_2[UO_2(C_3H_2O_4)_2] \cdot H_2O$	цепочка	314.0	12.31	6.73	6.73–11.04		Настоящая работа
II	$Rb_2[UO_2(C_3H_2O_4)_2] \cdot H_2O$	цепочка	328.2	12.64	6.85	6.85–11.02		Настоящая работа
III	$(NH_4)_2[UO_2(C_3H_2O_4)_2] \cdot H_2O$	цепочка	331.6	7.22	5.93	5.93–10.58	URMALA	[10]
IV	$Sr[UO_2(C_3H_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$	цепочка	332.9	6.85	5.81	5.81–11.27	URMASR10	[11]
V	$Ba[UO_2(C_3H_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$	цепочка	345.1	6.86	5.80	5.80–11.51	URMABA10	[11]
VI	$(C_{10}H_{10}N_2)[UO_2(C_3H_2O_4)_2] \cdot 4H_2O$	димер	492.1		5.42	5.42–13.32	FIHRIY	[12]

* V_1 – объем ПВД атома урана в U-подрешетке; t – период повторяемости вдоль оси цепочки комплекса в I–V; d_{UU} – кратчайшее расстояние U...U в структуре комплекса; d_{UU}^{14} – диапазон расстояний U...U в ПВД атомов урана в U-подрешетке; Рефкод – код соединения в базе [9].

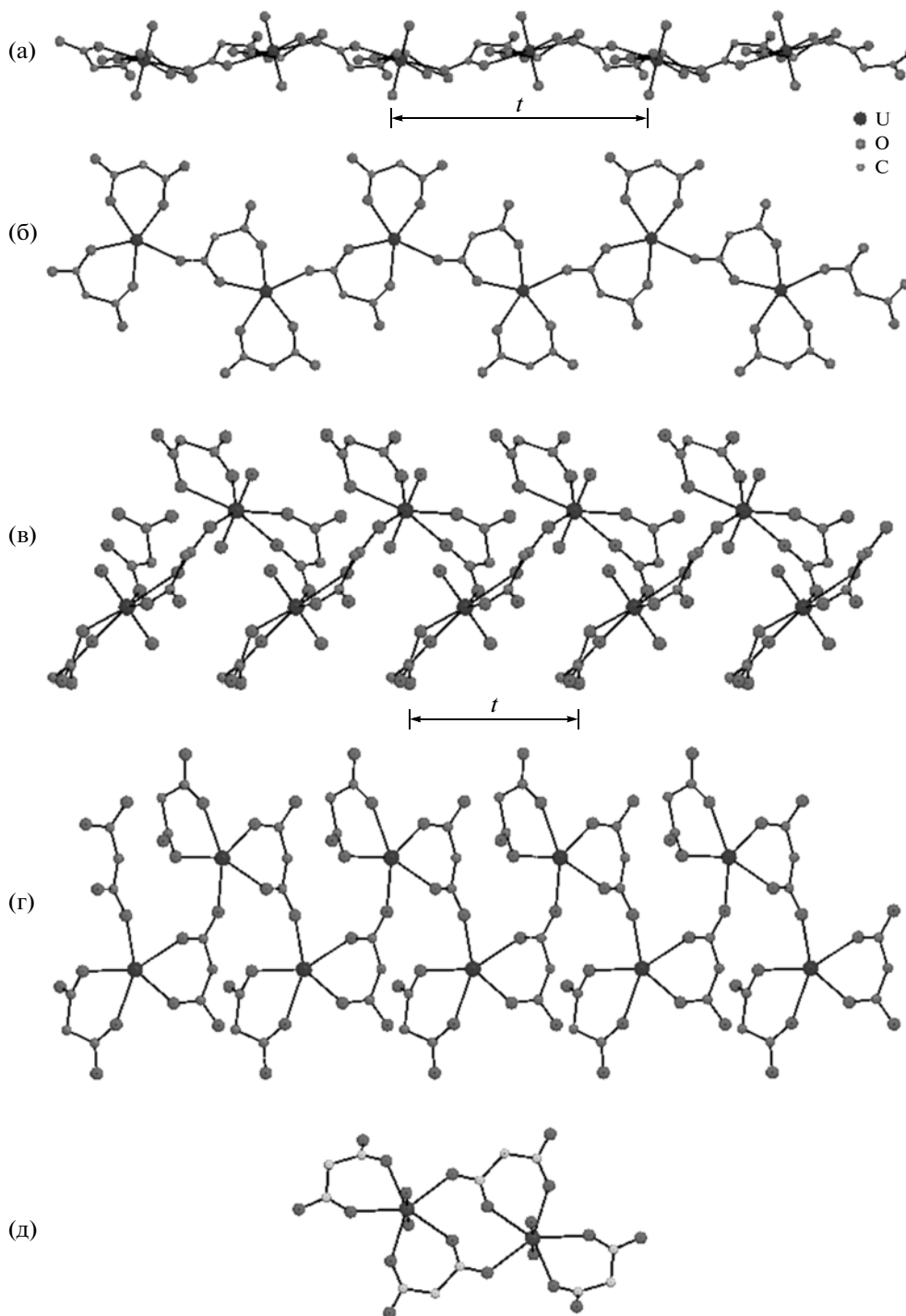


Рис. 2. Строение комплексов $[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ в структурах кристаллов $\text{Rb}_2[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а, б), $\text{Ba}[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (в, г) и $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (д): t – период повторяемости вдоль оси цепочки. Для упрощения на всех рисунках не показаны атомы водорода, на рис. б и г – не показаны и атомы кислорода ионов уранила. Плоскости проекций на рис. а и б (или в и г) повернуты примерно на 90° друг относительно друга.

$A7^{11}B^{01}$. В то же время в кристаллах VI аналогичные комплексы $[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ имеют двухъядерную centrosymmetric structure, для которой $C_P = 1 < C_T = 2$ (рис. 2д). Эти данные пока-

зывают, что если объем элементарной ячейки, приходящийся на одну формульную единицу состава $R_x[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (V_1 в табл. 3), меньше 350 \AA^3 , то комплексы $[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ имеют

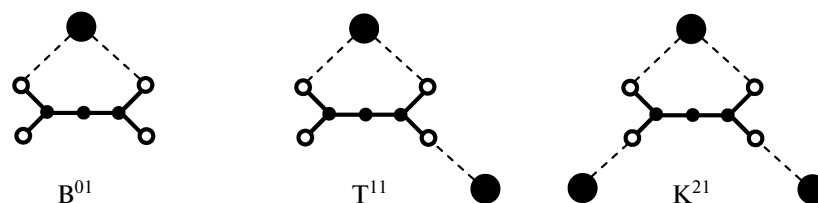


Рис. 3. Схематическое изображение известных типов координации малонат-ионов ионами уранила: штриховые линии – координационные связи U–O, большие черные кружки – атомы U(VI), светлые – атомы кислорода ионов $C_3H_2O_4^{2-}$. Для упрощения рисунка атомы водорода малонат-ионов и атомы кислорода ионов уранила не показаны.

цепочечное строение, если $V_1 > 490 \text{ \AA}^3$, то образуются димеры.

Анализ подрешеток, состоящих из одних атомов урана, с помощью ПВД показал, что каждый атом урана в структурах I–VI окружен 14 соседними, расстояния до которых (d_{UU}^{14} в табл. 3) лежат в диапазоне от 5.4 до 13.4 Å. Самое короткое $d_{UU} = 5.42 \text{ \AA}$ отвечает атомам урана в структуре димера VI (рис. 2д). В цепочечных комплексах I–V кратчайшие расстояния d_{UU} до двух соседних атомов металла одной и той же цепочки (рис. 2а–2г) лежат в области 5.80–6.85 Å и во всех случаях отвечают наиболее коротким расстояниям U...U в структуре кристалла. Отметим, что, несмотря на одинаковую топологию цепей $[UO_2(C_3H_2O_4)_2]^{2-}$, период повторяемости вдоль оси цепочки (t на рис. 2а, 2в, табл. 3), который в I–V совпадает с одним из параметров элементарной ячейки, зависит от природы внешнесферных катионов R , сильно влияющих на степень гофрировки уранилмалонатных цепочек. Например, в структуре II при $R = Rb$ из-за слабой гофрировки $t = 12.64 \text{ \AA}$ и близко к $2 \times d_{UU} = 2 \times 6.85 = 13.7 \text{ \AA}$ (рис. 2а), тогда как из-за сильной гофрировки при $R = Ba$ (структура V) $t = 6.86 \text{ \AA}$ и сопоставимо уже с $d_{UU} = 5.80 \text{ \AA}$, а не с удвоенным значением d_{UU} .

Отметим, что единственным известным бисоксалатсодержащим комплексом уранила, принадлежащим группе $AT^{11}B^{01}$ ($A = UO_2^{2+}$), является $(NH_4)_2[UO_2(C_2O_4)_2]$ (VII) [13]. В структуре VII с $V_1 \sim 261 \text{ \AA}^3$ комплексы $[UO_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ имеют цепочечное строение, аналогичное для I–V, при этом в урановой подрешетке каждый атом урана также имеет 14 соседей с d_{UU}^{14} в области 5.93–9.75 Å, но в отличие от I–V в структуре VII отсут-

ствует гофрировка ураниланионных цепочек. Интересно, что в ПВД атома металла в U-подрешетке структуры VII кратчайшее расстояние U...U (5.93 Å) отвечает атомам урана двух соседних цепочек, тогда как период повторяемости вдоль оси цепочки t (6.31 Å) является только вторым по величине расстоянием.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bruker. APEX2 software package, Bruker AXS Inc., 5465, East Cheryl Parkway, Madison, WI 5317. 2006.
2. SAINT-Plus. Version 7.23. Bruker AXS Inc. Madison, WI, USA. 2007.
3. SADABS. Bruker AXS Inc. Madison, WI, USA. 2004.
4. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
5. Серезкин В.Н., Блатов В.А., Шевченко А.П. // Координац. химия. 1995. Т. 21. № 3. С. 163.
6. Серезкин В.Н., Серезкина Л.Б. // Вестн. СамГУ. 2006. № 4(44). С. 129.
7. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. // Acta Cryst. B. 2009. V. 65. № 1. P. 45.
8. Серезкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
9. Cambridge structural database system. Version 5.30. University of Cambridge, UK, 2009.
10. Rojas R.M., Del Pra A., Bombieri G., Benetollo F. // J. Inorg. Nucl.Chem. 1979. V. 41. № 4. P. 541.
11. Bombieri G., Benetollo F., Forsellini E., Del Pra A. // J. Inorg. Nucl.Chem. 1980. V. 42. № 10. P. 1423.
12. Sheming L.U., Yanxiong K.E., Jianmin L.I. et al. // Cryst. Res. Technol. 2003. V. 38. № 11. P. 1004.
13. Alcock N.W. // J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1973. № 16. P. 1614.