

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
[UO₂CrO₄(C₅NH₅COO)₂(H₂O)] · 2H₂O© 2011 г. Л. Б. Серезкина, А. В. Вологжанина*, С. А. Новиков, А. А. Корлюков*,
В. Н. Серезкин

Самарский государственный университет

E-mail: Lserezkh@ssu.samara.ru

* Институт элементоорганических соединений РАН, Москва

Поступила в редакцию 31.05.2010 г.

Проведены синтез и рентгеноструктурное исследование кристаллов [UO₂CrO₄(C₅NH₅COO)₂(H₂O)] · 2H₂O. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии, параметры элементарной ячейки: $a = 7.0834(10)$, $b = 10.6358(14)$, $c = 12.9539(17)$ Å, $\alpha = 75.096(2)^\circ$, $\beta = 74.490(2)^\circ$, $\gamma = 80.657(2)^\circ$, $V = 904.1(2)$ Å³, пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$, $R = 0.026$. Структура образована центросимметричными димерами [UO₂CrO₄(C₅NH₅COO)₂(H₂O)]₂, которые объединены в каркас системой водородных связей с участием внутри- и внешнесферных молекул воды. Координационное число атома U(VI) равно 7, координационным полиэдром урана является пентагональная бипирамида, в вершинах которой находятся атомы кислорода уранильной группировки, двух хроматогрупп, двух молекул изоникотиновой кислоты и одной молекулы воды. Кристаллохимическую формулу димера [UO₂CrO₄(C₅NH₅COO)₂(H₂O)]₂ можно представить в виде $AB^2M^1_3$, где $A = UO_2^{2+}$, $B^2 = CrO_4^{2-}$, $M^1 = C_5NH_4COOH$ и H₂O.

ВВЕДЕНИЕ

В [1–3] изучено взаимодействие сульфата уранила с изомерами пиридинмонокарбоновой кислоты. Данных о комплексах хромата уранила с пиридинмонокарбоновой кислотой не имеется, поэтому целью настоящей работы явились синтез и изучение строения комплекса хромата уранила с пиридин-4-карбоновой (изоникотиновой) кислотой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. В качестве исходных веществ использовали UO₂CrO₄ · 2H₂O, синтезированный взаимодействием эквимольных количеств оксида урана(VI) и оксида хрома(VI), и изоникотиновую кислоту квалификации «ч.д.а.». Водный раствор изоникотиновой кислоты приливали к раствору хромата уранила при мольном соотношении реагентов 3:1. Медленная кристаллизация на воздухе при комнатной температуре полученного раствора приводит через 2–3 дня к образованию игольчатых кристаллов состава UO₂CrO₄(C₅NH₅COO)₂ · 3H₂O (I), результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристалла которого представлены в настоящей работе.

Рентгеноструктурный анализ. Экспериментальный материал для РСА I получен на дифрактометре Bruker APEX II [4]. При обработке исходного массива экспериментальных интенсивно-

стей использовали программу SADABS [5]. Структура решена прямым методом, все неводородные атомы локализованы в разностных синтетах электронной плотности и уточнены по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении (рис. 1). Атомы Н(С) найдены геометрически, а Н(Н) и Н(О) выявлены в разностных синтетах электронной плотности. Все атомы водорода уточнены в изотропном приближении в модели жесткого тела с $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экр}}(\text{O}_i)$, $1.2U_{\text{экр}}(\text{C}_i)$ и $1.2U_{\text{экр}}(\text{N}_i)$, где $U_{\text{экр}}(X)$ – эквивалентные параметры атомного смещения атома, с которым связан атом водорода. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL ver. 5.10 [6]. Параметры эксперимента и окончательные значения факторов достоверности приведены в табл. 1, основные геометрические параметры – в табл. 2. Координаты атомов и величины параметров атомного смещения депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 774760).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С учетом атомов кислорода иона уранила координационный полиэдр атома урана имеет форму пентагональной бипирамиды UO₂O₅. Из пяти атомов кислорода экваториальной плоскости два принадлежат двум хромат-ионам, два – двум молекулам изоникотиновой кислоты и один – молекуле воды. Объем полиэдра Вороного–Дирихле

(ПВД) атома урана, имеющего форму пентагональной призмы, равен 9.00 \AA^3 и согласуется со средним значением $9.3(4) \text{ \AA}^3$, установленным для атомов U(VI) в составе координационных полиэдров UO_n ($n = 5, 6, 7$ или 8) [7, 8]. Группировка UO_2^{2+} близка к линейной (угол OUO равен $177.9(1)^\circ$) и симметрична: $d(\text{U}=\text{O}) = 1.789(3)$ и $1.782(3) \text{ \AA}$. Телесные углы, соответствующие граням ПВД, общим для атомов урана и координированных атомов кислорода, указаны в табл. 2. Хромат-ионы играют по отношению к атомам урана роль бидентатно-мостиковых лигандов типа B^2 (обозначения типов координации и кристаллохимические формулы даны в терминах систематики [9]) и располагаются в *цис*-положении по отношению друг к другу (рис. 1). Координационные полиэдры атомов хрома – тетраэдры CrO_4 . Объем ПВД атомов хрома равен 7.49 \AA^3 и хорошо согласуется со средним значением $7.6(2) \text{ \AA}^3$, установленным для атомов Cr(VI) в кислородном окружении [10]. Молекулы изоникотиновой кислоты, находящиеся в экваториальной плоскости уранила в *транс*-положении по отношению друг к другу, и координированная молекула воды играют роль монодентатных концевых лигандов (тип M^1).

Согласно полученным данным, основной структурной единицей кристалла I являются центросимметричные димеры состава $[\text{UO}_2\text{CrO}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{O}]_2$, относящиеся к кристаллохимической группе $AB^2M_3^1$ комплексов уранила. Взаимная упаковка указанных димеров определяется совокупностью межмолекулярных контактов с участием внешнесферных молекул воды, которые не координированы атомами урана. Анализ невалентных взаимодействий в структуре I был проведен с помощью метода молекулярных ПВД (МПВД) [11], который позволяет без привлечения ван-дер-ваальсовых радиусов атомов получить сведения обо всех межмолекулярных взаимодействиях в структуре кристаллов, а не только тех, которые принято считать важными или значимыми. Как известно [11], в разбиении Вороного–Дирихле каждая грань любого ПВД отвечает межатомному контакту между некоторой парой соседних атомов A_i и Z_j . Важнейшими характеристиками парного взаимодействия A_i-Z_j кроме межатомного расстояния d_{ij} являются площадь S_{ij} соответствующей грани полиэдра и ее ранг. Согласно [12], ранг грани (РГ) ПВД указывает минимальное число химических связей между соответствующими атомами A_i и Z_j , причем в структуре любого кристалла в зависимости от значения РГ парные межатомные взаимодействия A_i-Z_j относятся к трем разным типам. Так, грани с $\text{РГ} = 1$ эквивалентны химическим связям, все грани с $\text{РГ} > 1$ соответствуют внутри-

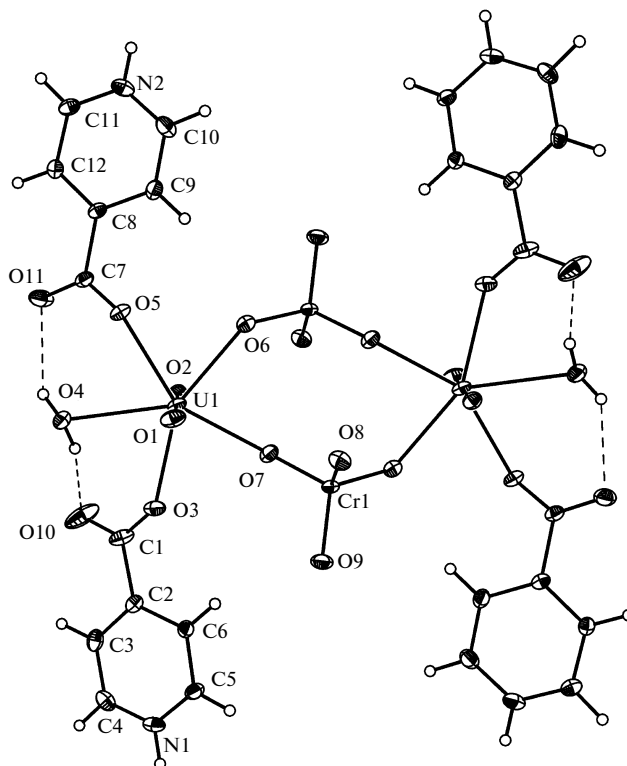


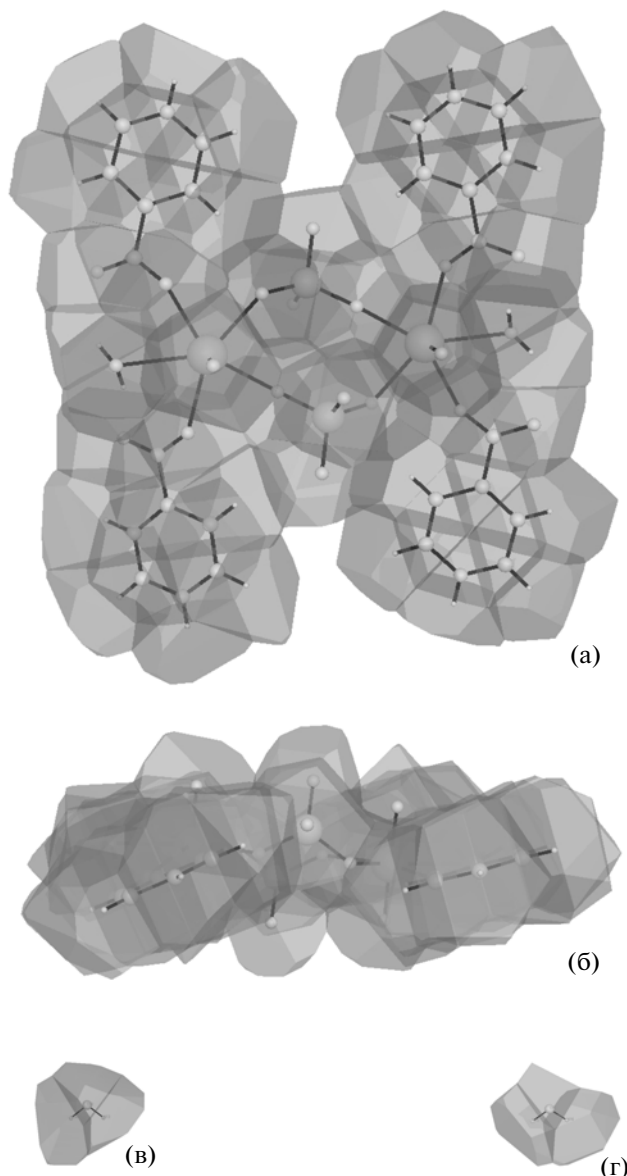
Рис. 1. Вид димера в тепловых эллипсоидах (приведены с 50%-ной вероятностью). Подписаны атомы независимой части ячейки. Пунктирными линиями указаны водородные связи, отвечающие контактам с $\text{РГ} = 5$.

молекулярным невалентным взаимодействиям, а грани с $\text{РГ} = 0$ отвечают невалентным межмолекулярным взаимодействиям. На основании кристаллоструктурных данных с помощью программ AutoCN и InterMol комплекса TOPOS [13] можно установить параметры МПВД, которые возникают в результате объединения ПВД атомов, входящих в состав одной молекулы. При таком объединении неминуемо исчезают все грани с $\text{РГ} > 0$, которые эквивалентны химическим связям или внутримолекулярным межатомным взаимодействиям. Поэтому огранка МПВД будет осуществляться только гранями с $\text{РГ} = 0$, каждая из которых отвечает определенному контакту между двумя атомами соседних молекул. Важнейшими параметрами МПВД являются число граней с $\text{РГ} = 0$ (k), их общая площадь (S^m), а также кратчайшее и самое длинное (соответственно d_{\min} и d_{\max}) расстояние между атомами соприкасающихся молекул. Для упрощения дальнейшего изложения условимся в общем случае обозначать межмолекулярные контакты символом A/Z , в котором разделитель “/” указывает наличие общей грани у ПВД атомов A и Z . Если в составе вещества присутствуют атомы нескольких (например, m)

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

Химическая формула	$[\text{UO}_2\text{CrO}_4(\text{C}_5\text{NH}_5\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Сингония, пр. гр., Z	Триклинная, $P\bar{1}, 2$
$a, \text{Å}$	7.0834(10)
$b, \text{Å}$	10.6358(14)
$c, \text{Å}$	12.9539(17)
$\alpha, \text{град}$	75.096(2)
$\beta, \text{град}$	74.490(2)
$\gamma, \text{град}$	80.657(2)
$V, \text{Å}^3$	904.1(2)
$D_x, \text{г/см}^3$	2.521
Излучение, $\lambda, \text{Å}$	$\text{MoK}\alpha, 0.71073$
$\mu, \text{мм}^{-1}$	9.620
$T, \text{К}$	100(2)
Размеры кристалла, мм	$0.17 \times 0.12 \times 0.09$
Дифрактометр	Bruker APEX II
Тип сканирования	ω -сканирование
Учет поглощения, T_{\min}, T_{\max}	Полуэмпирический, 0.262, 0.422
$\theta_{\max}, \text{град}$	30.00
Пределы h, k, l	$-9 \leq h \leq 9, -14 \leq k \leq 14, -18 \leq l \leq 18$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{\text{int}}/c I > 2\sigma(I)$ (N_2)	11 579/5231, 0.0303/4691
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	262
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0350P)^2 + 0.0000P], P = F_0^2 + 2F_c^2/3$
Факторы недостоверности:	
wR_2 по N_1	0.0631
R_1 по N_2	0.0260
S	0.998
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}, \text{э/Å}^3$	2.060/−1.340
Программы	SADABS [5], SHELXTL ver. 5.10 [6]

разных элементов, то в структуре кристаллов теоретически могут реализоваться невалентные взаимодействия $m(m+1)/2$ типов. Так, в структуре кристаллов **I** с $m = 6$ теоретически могут существовать межмолекулярные контакты 21 типа. Чтобы количественно оценить относительную роль межмолекулярных контактов разной приро-

**Рис. 2.** Молекулярные ПВД двух проекций димера $[\text{UO}_2\text{CrO}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]_2$ (а, б) и молекул воды, содержащих атомы O12 (в) и O13 (г).

ды, как и ранее [11], введем для каждого типа взаимодействий A/Z параметр Δ_{AZ} , показывающий их парциальный вклад (в процентах) в величину интегрального параметра S^m молекулярного ПВД.

С позиций указанного метода структура **I** представляет собой плотнейшую упаковку трех типов МПВД (рис. 2), один из которых включает все атомы, входящие в состав димеров $[\text{UO}_2\text{CrO}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]_2$, а два других содержат атомы двух кристаллографически разных внешнихферных молекул воды (включают соответственно атомы O12 и O13). Итоговые характеристики МПВД в структуре **I** в расчете на одну формульную единицу состава

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

Пентагональная бипирамида UO_7				
Связь*	$d, \text{Å}$	$\Omega, \%^{**}$	Угол	$\omega, \text{град}$
U1–O1	1.789(3)	21.23	O2U1O1	177.9(1)
U1–O2	1.782(3)	20.79	O3U1O4	69.78(9)
U1–O3	2.343(3)	11.05	O5U1O4	67.74(9)
U1–O4	2.537(3)	6.79	O5U1O6	71.22(9)
U1–O5	2.372(3)	11.32	O7U1O6	77.66(9)
U1–O6 ^a	2.318(3)	12.17	O7U1O3	74.3(1)
U1–O7	2.273(3)	12.85		
Хромат-анионы				
Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$	
Cr1–O6 ^a	1.688(3)	O7Cr1O6 ^a	108.8(1)	
Cr1–O7	1.679(3)	O7Cr1O8	110.2(1)	
Cr1–O8	1.616(3)	O8Cr1O9	109.5(1)	
Cr1–O9	1.617(3)	O9Cr1O6	109.4(1)	
		O8Cr1O6	109.1(1)	
		O7Cr1O9	109.9(1)	
Молекула изоникотиновой кислоты***				
C1–O3	1.273(5)	O3C1O10	126.2(4)	
C1–O10	1.234(5)	O3C1C2	114.5(3)	
C1–C2	1.506(5)	O10C1C2	119.3(4)	
C2–C3	1.382(5)	C1C2C3	119.8(3)	
C3–C4	1.370(6)	C2C3C4	119.6(3)	
C4–N1	1.337(5)	C3C4N1	119.4(3)	
C5–N1	1.337(5)	C4N1C5	123.1(3)	
C5–C6	1.377(5)	N1C5C6	119.5(3)	
C6–C2	1.394(5)	C5C6C2	118.9(3)	
		C6C2C1	120.6(3)	
		C6C2C3	119.6(3)	

*Код симметрии: **a**: $-x + 2, -y + 2, -z$.

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

*** Приведены геометрические характеристики для одной из двух кристаллографически неэквивалентных молекул изоникотиновой кислоты.

$[\text{UO}_2\text{CrO}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ указаны в табл. 3. Согласно полученным данным, в структуре **I** реализуются только 11 из 21 теоретически возможного типа межмолекулярных контактов. Основной вклад в связывание димеров $[\text{UO}_2\text{CrO}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{O}]_2$ и молекул воды в трехмерный каркас структуры **I** вносят контакты Н/О и Н/Н, эквивалентные соответственно водородным связям и дисперсионным взаимодействиям, которым отвечают парциальные вклады

Таблица 3. Характеристики межмолекулярных контактов в структуре **I**

Тип контакта	k^*	$d_{\min}, \text{Å}$	$d_{\max}, \text{Å}$	$S, \text{Å}^2$	$\Delta_{A/Z}, \%$
Cr/N	2	3.72	3.72	0.36	0.07
Cr/C	4	3.50	3.62	0.43	0.09
Cr/H	8	3.14	3.73	1.11	0.23
O/O	18	2.74	3.79	9.34	1.91
N/O	24	2.90	4.21	13.81	2.82
C/O	68	2.93	4.52	38.38	7.84
H/O	138	1.86	4.12	256.37	52.37
C/N	4	3.50	3.88	1.91	0.39
C/C	33	3.42	4.00	18.10	3.70
H/C	74	3.07	4.31	31.33	6.40
H/H	88	2.10	4.25	118.43	24.19
Итого**	461	1.86	4.52	489.56	100.00

* k – число граней с $\text{PГ} = 0$.

** Итоговое значение параметра в расчете на одну формульную единицу состава $[\text{UO}_2\text{CrO}_4(\text{C}_5\text{NH}_5\text{COO})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, поэтому $S^m = 489.56 \text{Å}^2$.

около 52 и 24% величины S^m . Сравнительно небольшой вклад вносят π -стекинг (контакты С/С и Н/С с $\Delta \approx 4$ и 6%, табл. 3) и межмолекулярные контакты типов С/О, N/O и O/O с парциальными вкладами соответственно около 8, 3 и 2%. Четыре остальных типа невалентных контактов (Cr/C, Cr/N, Cr/H и C/N) с общим парциальным вкладом менее 0.8%, по-видимому, играют незначительную роль в организации супрамолекулярной структуры **I**. Отметим, что при необходимости с помощью метода МПВД можно провести и более детальный анализ любого типа невалентных взаимодействий, включая внутримолекулярные. Например, как видно из табл. 4, параметры МПВД могут быть использованы в качестве дополнительной независимой характеристики водородных связей в структуре кристаллов **I**.

Интересно, что среди известных комплексов уранила с изомерами пиридинмонокарбоновой кислоты структура $[\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**II**) [1] так же, как и **I**, относится к кристаллохимической группе $AB^2M_3^1$ и содержит в качестве структурной единицы димеры аналогичного строения и стехиометрического состава. Следствием однотипности строения кристаллов **I** и **II**, различающихся природой как тетраэдрического оксоаниона, так и органического лиганда (хроматный комплекс содержит пиридин-4-карбоновую (изоникотиновую), а сульфатный – пири-

Таблица 4. Параметры водородных связей в структуре I

$D-H\cdots O^*$	Расстояния, Å**			Угол $D-H\cdots O$, град	***		
	$D\cdots O$	$D-H$	$H\cdots O$		РГ	$S, \text{Å}^2$	$\Omega, \%$
$N1-H9\cdots O8^b$	2.898(5)	0.88	2.226	133	0	4.28	15.17
$N1-H9\cdots O1^c$	2.899(5)	0.88	2.243	131	0	5.11	16.51
$N2-H10\cdots O12^d$	2.715(5)	0.88	1.854	166	0	5.19	18.56
$O4-H11\cdots O10^d$	2.719(5)	0.85	1.889	165	5	4.92	18.41
$O4-H12\cdots O11^d$	2.797(5)	0.85	2.125	136	5	6.40	19.57
$O12-H13\cdots O13^e$	2.739(5)	0.85	1.929	159	0	3.54	15.06
$O12-H14\cdots O2^f$	2.918(5)	0.85	2.209	141	0	4.75	16.07
$O13-H15\cdots O11^d$	2.789(5)	0.85	1.966	163	0	6.25	21.01
$O13-H16\cdots O9^g$	2.821(5)	0.85	2.155	135	0	6.35	19.39

* Коды симметрии: **b**: $x, y-1, z$; **c**: $-x+3, -y+1, -z$; **d**: x, y, z ; **e**: $x, y+1, z$; **f**: $-x+1, -y+2, -z+1$; **g**: $x-1, y, z+1$.

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

*** Характеристики граней ПВД, отвечающих контактам $H\cdots O$. Внутримолекулярные водородные связи с РГ = 5 показаны пунктиром на рис. 1.

дин-3-карбоновую (никотиновую) кислоту), должно являться сходство невалентных взаимодействий в их структурах. К сожалению, провести сравнительный анализ этих контактов с помощью МПВД невозможно, так как в структуре II не установлены позиции части атомов водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (проект № 02.740.11.0275) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00206).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серезкина Л.Б., Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 8. С. 1273.
2. Гречишников Е.В., Михайлов Ю.Н., Канищева А.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 9. С. 1436.
3. Гречишников Е.В., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В. и др. // Координац. химия. 2007. Т. 33. № 6. С. 468.
4. Bruker (2005). APEX2 software package, Bruker AXS Inc., 5465, East Cheryl Parkway, Madison, WI 5317.
5. Sheldrick G.M. (1998). SADABS v.2.01, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
6. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
7. Серезкин В.Н., Блатов В.А., Шевченко А.П. // Координац. химия. 1995. Т. 21. № 3. С. 163.
8. Серезкин В.Н., Серезкина Л.Б. // Вестн. СамГУ. 2006. № 4(44). С. 129.
9. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. // Acta Cryst. B. 2009. V. 65. № 1. P. 45.
10. Шишкина О.В., Серезкина Л.Б., Серезкин В.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 9. С. 1503.
11. Серезкин В.Н., Пушкин Д.В., Серезкина Л.Б. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 597.
12. Шевченко А.П., Серезкин В.Н. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 10. С. 1817.
13. Блатов В.А., Шевченко А.П., Серезкин В.Н. // Координац. химия. 1999. Т. 25. № 7. С. 483.