

Actinoidchemie mit Krümmung: Nanoröhren und Nanokugeln

Thomas E. Albrecht-Schmitt*

Stichwörter:

Actinoide · Clusterverbindungen · Nanostrukturen · Polyoxometallate · Uran

Die Strukturchemie der Actinoide hat in den letzten Jahren eine außergewöhnliche Entwicklung erfahren. Die Zahl bekannter, strukturell charakterisierter Uran(VI)-Verbindungen stieg seit 1996 bis heute von etwa 180 auf über 355.^[1,2] Das aktuelle Interesse an diesem rapide wachsenden Forschungsgebiet ist vielleicht sogar mit der Aufregung vergleichbar, die in den Jahren spürbar war, als Zachariasen die Strukturen vieler Transuranverbindungen aufklärte.^[3]

Die treibende Kraft dieser Entwicklung ist in der bemerkenswerten Strukturvielfalt der Actinoidverbindungen zu sehen. In den Oxidationsstufen +III und +IV findet man häufig eine acht- oder neunfache Koordination des Metallions – ähnlich wie in der Lanthanoidchemie. In den höheren Oxidationszuständen +V und +VI, die bei den Actinoiden zugänglich sind, liegen die näherungsweise linearen, dreiatomigen Actinylionen AnO_2^{n+} vor ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$; $n = 1$ oder 2). Diese Kationen binden senkrecht zu ihrer Achse zusätzliche Liganden, sodass tetragonale, pentagonale und hexagonale Bipyramiden als Koordinationspolyeder mit Koordinationszahlen von sechs, sieben bzw. acht entstehen. Durch raumbeanspruchende Liganden kann die Koordinationszahl auf fünf gesenkt werden; in der trigonal-bipyramidalen Koordinationsphäre befinden sich die drei raumerfüllenden Liganden in der Äquatorialebe-

ne des Actinylions. Ein Beispiel hierfür ist die Verbindung $[\text{Na}(\text{thf})_2][\text{UO}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$.^[4]

An^{V} - und An^{VI} -Verbindungen neigen stark zur Bildung von Schichtstrukturen, die durch Kondensation der Koordinationspolyeder in der Äquatorialebene (also senkrecht zu den Actinyl-einheiten) entstehen.^[1,2] Die Abkehr von diesen zweidimensionalen Schichtstrukturen zugunsten von eindimensionalen Kettenstrukturen – wie im Beispiel $\text{A}_2[(\text{UO}_2)_3(\text{IO}_3)_4\text{O}_2]$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$) – stellt eine der jüngsten Entwicklungen in der Actinylchemie dar.^[5] Auch dreidimensional vernetzte Strukturen wie $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2[(\text{UO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,^[6] $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{VO})_2(\text{IO}_6)_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[7] und $(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N})_2[(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ ^[8] sind synthetisiert worden. Strukturen, die aus diskreten Clustern aufgebaut sind, ließen länger auf sich warten als diese höher vernetzten Strukturen, vor kurzem aber sind in einer Arbeit viele metallorganische Uran(V)-Cluster mit Isopolyoxometallat-Kern beschrieben worden. Eine dieser Verbindungen ist $[\text{Cp}^+(\text{U}_6\text{O}_{13})(\text{bpy})_2]$ ($\text{Cp}^+ = 1,2,4$ -Tris-(*tert*-butyl)cyclopentadien; $\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin).^[9]

Die immense Bedeutung von nanometergroßen Strukturen in der Actinoidchemie zeigte sich in der Entdeckung von Plutonium(IV)-Kolloiden, die für die Mobilität von Plutonium in der Umwelt wichtig sind.^[10,11] Darüber hinaus konnte durch gepulste Laserablation an wasserhaltigem Plutoniumoxalat die Bildung von Clusterionen mit bis zu 18 Pu-Atomen nachgewiesen werden.^[12] Allerdings fehlten bislang Berichte über gezielt hergestellte Actinoidverbindungen mit wohldefinierten Nanostruktu-

ren. Diese Lücke ist nun – zumindest teilweise – durch die jüngsten Entdeckungen von Nanoröhren^[13] und Nanokugeln^[14] auf der Grundlage von Actinoidverbindungen geschlossen worden.

Als erstes derartiges Beispiel aus der Uranylchemie beschrieben Krivovichev und Mitarbeiter das Uranylselenat $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_{14}[(\text{UO}_2)_{10}(\text{SeO}_4)_{17}(\text{H}_2\text{O})]$, das um organische Template aufgebaute Nanoröhren der Zusammensetzung $[(\text{UO}_2)_{10}(\text{SeO}_4)_{17}(\text{H}_2\text{O})]^{14-}$ enthält.^[13] Diese Nanoröhren (Abbildung 1) enthalten pentagonal-bipyramidale $\{\text{UO}_7\}$ - und tetraedrische $\{\text{SeO}_4\}$ -Struktureinheiten. Die leicht elliptischen Röhren weisen Außenmaße von $2.5 \times 2.3 \text{ nm}^2$ auf. Kristallographisch wurde ein freier Durchmesser von 12.6 \AA ermittelt, der mit Werten für großporige Zeolithe vergleichbar ist.^[15] Erwähnenswert ist ferner, dass andere Uranylverbindungen, unter anderem $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{VO})_2(\text{IO}_6)_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$,^[7] ebenfalls Röhrenstrukturen mit elliptischen Kanälen aufbauen; die Kanäle werden dort durch $\{\text{UO}_6\}$ -, $\{\text{VO}_6\}$ - und $\{\text{IO}_6\}$ -Oktaeder gebildet. Allerdings sind in dieser Verbindung die Röhren miteinander zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden, wogegen sie in den Kristallen von $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_{14}[(\text{UO}_2)_{10}(\text{SeO}_4)_{17}(\text{H}_2\text{O})]$ isoliert vorliegen. Ein weiteres interessantes Merkmal dieser Struktur ergibt sich aus der Knotenprojektion der Wände. Man erhält ein Uran/Selen-Verhältnis von 10:17, ein Novum für anorganische Stoffe.

Nach welchem Mechanismus wird diese Röhrenstruktur gebildet? Die Autoren nahmen an, dass sich die Butylammonium-Ionen in der Lösung zu zylindrischen Mizellen ausrichten, an die sich die UO_2^{2+} -Kationen und die

* Prof. T. E. Albrecht-Schmitt
Department of Chemistry and Biochemistry
Auburn University
179 Chemistry Building
Auburn, AL 36849 (USA)
Fax: (+1) 334-844-6959
E-mail: albreth@auburn.edu

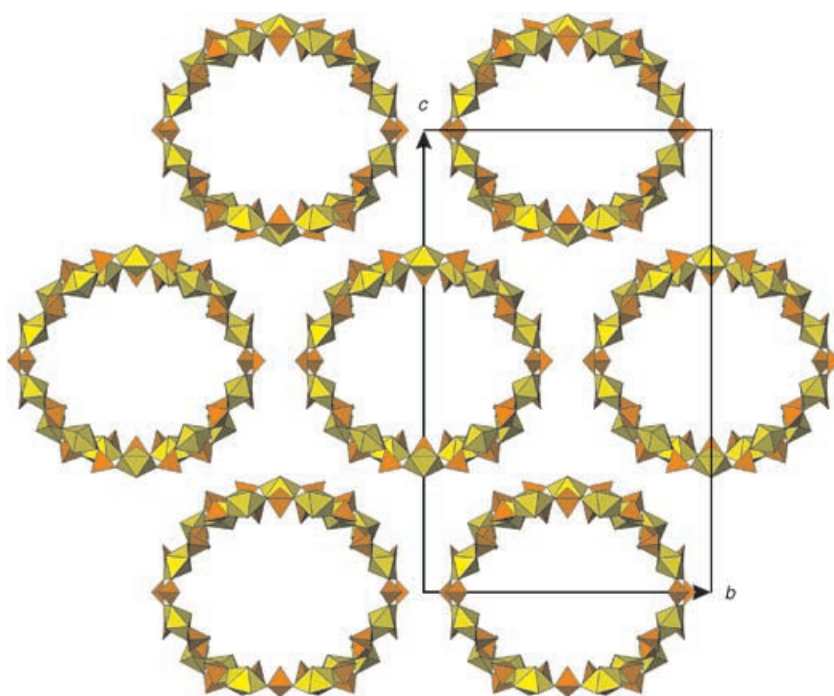


Abbildung 1. Packungsdiagramm der Uranylselenat-Nanoröhren im $(C_4H_{12}N)_{14}[(UO_2)_{10}(SeO_4)_{17}(H_2O)]$. Die UO_2^{2+} -Kationen sind durch tetraedrische SeO_4^{2-} -Anionen koordiniert (orange) und ergeben so das pentagonal-bipyramidale $\{UO_7\}$ -Strukturelement. Die organischen Template in den Kanälen sind nicht gezeigt.

SeO_4^{2-} -Anionen anlagern und schließlich die endgültige Kanalstruktur bilden sollten. Einige wichtige Fragen müssen aber noch beantwortet werden: 1) Sind Ionenaustauschreaktionen unter Erhalt des Gerüsts möglich? 2) Zeigen die Nanoröhren eine Selektivität für bestimmte Ionen? 3) Verfügen diese Verbindungen über weitere Zeolith-Eigenschaften? Und 4) können sie in neuartigen katalytischen Prozessen eingesetzt werden?

Unabhängig von der Beschreibung uranhaltiger Nanoröhren durch Krivovichev et al. veröffentlichten Burns und Mitarbeiter eine wichtige Arbeit über die Synthese und strukturelle Charakterisierung von Actinylperoxid-Nanokugeln.^[14] Aus Lösungen von U^{VI} oder Np^{VI} und Alkaliperoxiden scheiden sich beim Stehen an der Luft binnen 7–14 Tagen Kristalle von Actinylperoxiden ab. Eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen zeigte, dass diese Verbindungen Oxometallat-Nanocluster enthalten (bezeichnet als U-24, U-28, U-32 oder Np-24, nach der Zahl von Actinylpolyedern im Cluster). Beispiele sind $[Li_6(H_2O)_8(NpO_2)(H_2O)_4]^{20-}$ (Np-24) und

$[K_{16}(H_2O)_2(UO_2)(O_2)_2(H_2O)_2][(UO_2)(O_2)_{1.5}]_{28}]^{14-}$ (U-28). Zum Ladungsausgleich sind im Kristall weitere Alkalimetallkationen eingelagert. Die Bedingungen der beschriebenen Synthese ähneln denjenigen bei der Aufbewahrung radioaktiver Abfälle: Zumeist herrschen hier basische Bedingungen vor, und die α -Radiolyse von Wasser dient als Quelle für Peroxid. Es ist bereits nachgewiesen worden, dass die natürliche Radioaktivität von uranhaltigen Erzen oder Nuklearabfällen genügend

Peroxid für die Bildung des Minerals Studtit,^[16] $(UO_2)(O_2)(H_2O)_4$, liefert.^[17] Zwar ist die eindimensionale Kettenstruktur im Studtit für sich schon interessant,^[18] doch die erstaunlichen Strukturen der Actinylnanokugeln sind zugleich ästhetisch und richtungsweisend (Abbildung 2).

Die sphärischen Actinylperoxidcluster zeigen Durchmesser von ca. 16.4 bis 18.6 Å; sie werden durch Kantenverknüpfung hexagonal-bipyramidaler $\{AnO_8\}$ -Einheiten aufgebaut. In U-24, U-32 und Np-24 findet man als grundlegende Baueinheit ein Actinylkation, das zwei Peroxogruppen im seitlichen („edge-on“) Koordinationsmodus sowie zwei Hydroxidionen bindet (Formel $[(AnO_2)(O_2)_2(OH)_2]$). Im Cluster U-28 besteht die $\{UO_8\}$ -Einheit aus einem Uranylkation mit drei seitlich gebundenen Peroxidionen (Formel $[(UO_2)(O_2)_3]$). Daraus ergeben sich Clusterstrukturen mit Hohlräumen, die Alkalimetallkationen und Teile von $(UO_2)(O_2)_2(H_2O)_2$ einlagern können. Die Bildung von sphärischen Nanoclustern folgt aus der geringen Kantenlänge der hexagonal-bipyramidalen Bausteine (bedingt durch die O-O-Bindung der Peroxidionen). Während man U-24, U-28 und U-32 als Uran(VI)-Verbindungen einstufen kann, liegt der Fall für Np-24 anders. Dieser Cluster enthält Np^{V-} und Np^{VI-} -Ionen und stellt somit eine gemischtvalente Verbindung dar. Burns und Mitarbeiter ordneten die Oxidationszustände von Neptunium entsprechend der $Np=O$ -Bindungslänge in den Neptunyleinheiten zu. Dennoch konnte der Oxidationszustand des zentralen Np-Atoms nicht sicher bestimmt wer-

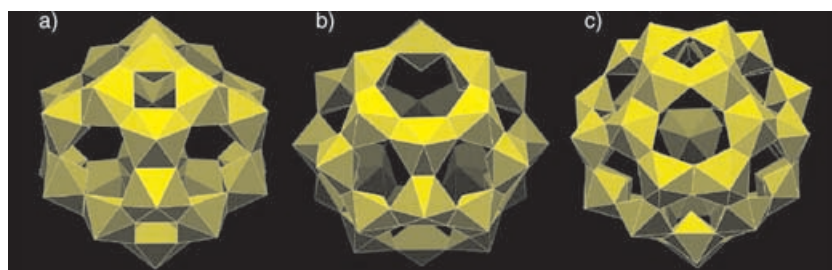


Abbildung 2. Koordinationspolyeder von Actinylperoxid-Nanokugeln: a) U-24 und Np-24, b) U-28 und c) U-32. Die Cluster sind aus $\{UO_8\}$ -Einheiten aufgebaut. In U-24, U-32 und Np-24 ist das grundlegende Strukturelement ein Actinylkation mit zwei seitlich gebundenen Peroxidionen und zwei Hydroxylidonen (Formel $[(AnO_2)(O_2)_2(OH)_2]$), in U-28 wird die $\{UO_8\}$ -Einheit durch drei an das Uranylkation koordinierte Peroxidionen gemäß der Formel $[(UO_2)(O_2)_3]$ gebildet. Bedingt durch das Vorliegen von O-O-Bindungen sind die Kanten dieser Polyeder auffällig kurz.

den. Wesentlich bedeutsamer ist jedoch die schwarze Farbe des Np-24-Clusters, die eine Ladungsdelokalisierung anzeigt und auf potenziell interessante magnetische und elektrochemische Eigenschaften hindeutet.

Viele wichtige Aspekte dieser Actinylcluster sind noch immer nicht erforscht. Kleinwinkel-Röntgenbeugungsexperimente haben gezeigt, dass die Cluster auch in Lösung vorliegen – aber treten sie auch wirklich in Nuklearabfällen auf? Und wie sind sie nachzuweisen? Spielen die Hohlräume der Clusterstrukturen eine Rolle bei Einlagerung und Transport von anderen Radionuklid, insbesondere von wichtigen Kernspaltungsprodukten wie ^{90}Sr und ^{137}Cs ? Zeigen die Actinylcluster vergleichbare katalytische und elektrochemische Eigenschaften wie die Polyoxometallate von Mo, W und V? Antworten auf diese Fragen werden die Bedeutung dieser Actinylnanostrukturen weiter in den Vordergrund rücken.

Online veröffentlicht am 6. Juli 2005

[1] P. C. Burns, M. L. Miller, R. C. Ewing, *Can. Mineral.* **1996**, 34, 845–880.

- [2] P. C. Burns, *Can. Mineral.* **2005**, im Druck.
- [3] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1948**, 1, 265–268.
- [4] C. J. Burns, D. L. Clark, R. J. Donohoe, P. B. Duval, B. L. Scott, C. D. Tait, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5464–5468.
- [5] A. C. Bean, M. Ruf, T. E. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3959–3963.
- [6] M. B. Doran, C. L. Stuart, A. J. Norquist, D. O'Hare, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 565–566.
- [7] R. E. Sykora, T. E. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2179–2181.
- [8] S. V. Krivovichev, T. Armbruster, D. Yu. Chernyshov, P. C. Burns, E. V. Nazarchuk, W. Depmeier, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 78, 225–234.
- [9] P. B. Duval, C. J. Burns, D. L. Clark, D. E. Morris, B. L. Scott, J. D. Thompson, E. L. Werkema, L. Jia, R. A. Andersen, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3461–3465; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3357–3361.
- [10] M. Kasha, *Natl. Nucl. Energy Ser. Manhattan Proj. Tech. Sect. Div. 4* **1949**, 14B, 295–334.
- [11] a) J. K. Bates, J. P. Bradley, A. Teetsov, C. R. Bradley, M. Buchholtz ten Brink, *Science* **1992**, 256, 649–652; b) M. Dai, J. M. Kelley, K. O. Buesseler, *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 3690–3699.
- [12] J. K. Gibson, R. H. Haire, *J. Alloys Compd.* **2001**, 322, 143–152.
- [13] S. V. Krivovichev, V. Kahlenberg, I. G. Tananaev, R. Kaindl, E. Mersdorf, B. F. Myasoedov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1072–1073.
- [14] P. C. Burns, K.-A. Hughes Kubatko, G. Sigmon, B. J. Fryer, J. E. Gagnon, M. R. Antonio, L. Soderholm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2135–2139.
- [15] C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Elsevier, London, **2001**.
- [16] L. Berg, R. Keim, H. K. Kugler, P. Merlet, *Gmelin, Uran, Vol. C2*, Springer, Berlin, **1978**, S. 293–321.
- [17] K.-A. Hughes Kubatko, K. B. Helean, A. Navrotsky, P. C. Burns, *Science* **2003**, 302, 1191–1194.
- [18] P. C. Burns, K.-A. Hughes, *Am. Mineral.* **2003**, 88, 1165–1168.
- [19] Neuere Beispiele: a) D. Sloboda-Rozner, P. Witte, P. L. Alsters, R. Neumann, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 339–345; b) I. A. Weinstock, E. M. G. Barbuzzi, M. W. Wemple, J. J. Cowan, R. S. Reiner, D. M. Sonnen, R. A. Heintz, J. S. Bond, C. L. Hill, *Nature* **2001**, 414, 191–195.
- [20] a) A. R. Howells, A. Sankarraj, C. Shannon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12258–12259; b) M.-H. Chiang, J. A. Dzielawa, M. L. Dietz, M. R. Antonio, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 567, 77–84; c) C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 143, 407–455.