Комплексы Np(VI) с анионами циклобутанкарбоновой кислоты и однозарядными катионами во внешней сфере: [NH₄][NpO₂(cbc)₃], [C(NH₂)₃][NpO₂(cbc)₃], [N(CH₃)₄][NpO₂(cbc)₃]

© И. А. Чарушникова*^{*a*}, М. С. Григорьев^{*a*}, А. М. Федосеев^{*a*}

^а Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4; * e-mail: charushnikovai@ipc.rssi.ru

Получена 09.07.2018, после доработки 30.08.2018, принята к публикации 30.08.2018 УДК 539.26+546.798.21

Синтезированы и исследованы методом рентгеноструктурного анализа три новых комплекса Np(VI) с анионами циклобутанкарбоновой кислоты и однозарядными внешнесферными катионами: аммонием – [NH4][NpO₂(cbc)₃] (I), гуанидинием – [C(NH₂)₃][NpO₂(cbc)₃] (II) и тетраметиламмонием – [N(CH₃)₄]. [NpO₂(cbc)₃] (III). Координационное окружение атомов Np в соединениях I–III – гексагональные бипирамиды с тремя бидентатно-циклическими анионами C₄H₇COO⁻ в экваториальном поясе. В соединениях I и II внешнесферные катионы NH₄⁺ и C(NH₂)₃⁺ связываются с анионными комплексами [NpO₂(cbc)₃]⁻ в трехмерный каркас через водородное взаимодействие типа N–H···O. В комплексе III крупные внешнесферные катионы N(CH₃)₄⁺ являются причиной различия в строении анионных комплексов [NpO₂(cbc)₃]⁻. Ключевые слова: нептуний(VI), циклобутанкарбоновая кислота, синтез, кристаллическая структура.

DOI: 10.1134/S003383111904004X

Карбоксилатные комплексы шестивалентных актинидов с алканкарбоновыми кислотами, такие как ацетаты, пропионаты, бутираты, хорошо известны и продолжают активно изучаться [1–3]. Высокая устойчивость карбоновых кислот к окислению позволяет получить анионные комплексы не только для U(VI), но также для Np(VI), Pu(VI) и даже Am(VI) [4]. Комплексы An(VI) с алканкарбоновыми кислотами также характеризуются довольно высокой устойчивостью, быстрой кристаллизацией из водных растворов, что делает их подходящими для структурных исследований, позволяющих проводить корреляции состав-структура-свойства не только по ряду актинидов, но и по ряду карбоновых кислот. Однако с увеличением гидрокарбильного радикала вышеуказанные характеристики заметно меняются и сложно даже оценить возможность синтеза соответствующих соединений в виде монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа (РСА). Недавно в число объектов исследований были включены комплексы актинидов с анионами циклопропанкарбоновой [5-7] и циклобутанкарбоновой [8-10] кислот, в частности, благодаря их стойкости к окислению. В случае циклобутанкарбоновой кислоты (Hcbc) изучены дигидраты [AnO₂(cbc)₂· $(H_2O)_2$] [An(VI) = U, Np] и моногидраты [AnO₂(cbc)₂· (H_2O)] (An(VI) = Np, Pu) [8], комплексы шестивалентных U, Np и Pu состава [UO₂(bipy)(cbc)₂] и $[AnO_2(bipy)(cbc)_2] \cdot 0.5(bipy) [An(VI) = Np, Pu, bipy =$ 2,2'-бипиридин] [9] и анионные комплексы [AnO₂· $(cbc)_3$]⁻ [An(VI) = Np, Pu], содержащие катионы щелочных металлов Na⁺, K⁺ и Cs⁺ [10]. В настоящей работе выделены и исследованы анионные комплексы Np(VI) с однозарядными внешнесферными катионами аммония NH₄⁺, гуанидиния C(NH₂)₃⁺ и тетраметиламмония N(CH₃)₄⁺: [NH₄][NpO₂(cbc)₃] (I), [C(NH₂)₃][NpO₂(cbc)₃] (II), [N(CH₃)₄][NpO₂(cbc)₃] (III), cbc⁻ = C₄H₇(COO)⁻. На примере этих соединений можно также проследить роль водородного связывания в формировании структуры.

Экспериментальная часть

В работе использовали Нсbc фирмы Aldrich (98%) без дополнительной очистки. Перхлорат Np(VI), полученный упариванием запасных азотнокислых растворов с концентрированной HClO₄, растворяли в воде и осаждали водным раствором аммиака с последующим промыванием полученного осадка водой. Осадок растворяли в водном растворе 0.5 моль/л Нсbc и добавляли водный раствор ~0.5 моль/л соли, полученной нейтрализацией циклобутанкарбоновой кислоты аммиаком, карбонатом гуанидиния или гидроксидом тетраметиламмония. При медленном испарении при комнатной температуре (~18–20°C) в реакционных смесях с NH₄⁺, C(NH₂)₃⁺ и N(CH₃)₄⁺ образовались кристаллы, пригодные для PCA.

Рентгенодифракционные эксперименты выполнены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Kappa Apex II (излучение Мо K_{α} , графитовый монохроматор) при 100 К. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [11]. Все структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [12]),

Παραγιστη	$[NH_4][NpO_2(cbc)_3]$	$[C(NH_2)_3][NpO_2(cbc)_3]$	$[N(CH_3)_4][NpO_2(cbc)_3]$	
Параметр	(I)	(I) (II)		
Формула	C ₁₅ H ₂₅ NO ₈ Np	C ₁₆ H ₂₇ N ₃ O ₈ Np	C ₁₉ H ₃₃ NO ₈ Np	
M	584.36	626.40	640.46	
Сингония	Ромбическая	Тетрагональная	Триклинная	
Пространственная группа	$P2_{1}2_{1}2_{1}$	$I4_1/a$	PĪ	
a, Å	11.6090(3)	16.8287(8)	13.4977(11)	
b, Å	12.2676(3)	16.8287(8)	16.5702(13)	
<i>c</i> , Å	13.0989(4)	30.4145(15)	30.739(2)	
α, град	90	90	89.678(2)	
β, град	90	90	88.663(2)	
ү, град	90	90	84.505(2)	
$V, Å^3; Z$	1865.47(9); 4	8613.5(9); 16	6841.6(9); 12	
$ρ_{\text{выч.}}$, $Γ/cm^3$	2.081	1.932	1.865	
$\mu(MoK_{\alpha}), \text{ mm}^{-1}$	3.634	3.154	2.976	
Число измеренных/независимых отражений	16215/5694	31513/3714	78435/36068	
Число независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$	5278	2019	21906	
Число уточняемых параметров	238	247	1568	
$R(F); wR(F^2) [I > 2\sigma(I)]$	0.0241; 0.0406	0.0756; 0.1264	0.0506; 0.0775	
$R(F); wR(F^2)$ [весь массив]	0.0290; 0.0420	0.1538; 0.1570	0.1044; 0.0942	
GOOF	0.971	1.186	0.944	
$\Delta \rho_{\text{max}}$ и $\Delta \rho_{\text{min}}$, е Å ⁻³	0.842; -0.943	3.710; -3.802	1.484; -1.623	

Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента

структуры уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2014 [13]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Мелкие кристаллы соединения **II** оказались низкого качества, и найденную модель удалось уточнить только до $R1 \sim 8\%$. Атомы H анионов C₄H₇COO⁻ и катионов гуанидиния C(NH₂)⁺₃ (**II**) и тетраметиламмония N(CH₃)⁺₄ (**III**) введены на геометрически рассчитанные позиции и уточнены с $U_{\rm H} = 1.2U_{3\rm KB}$ (N,C), а атомы H катиона NH⁺₄ (**I**) найдены на разностном синтезе Фурье и уточнены с ограничением расстояний N–H и $U_{\rm H} = 1.2U_{3\rm KB}$ (N).

Детали рентгеноструктурного эксперимента и основные кристаллографические данные приведены в табл. 1. Координаты атомов депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных, депоненты CCDC 1832939–1832941.

Результаты и обсуждение

Основу структур **I–III** составляют анионные комплексы $[NpO_2(cbc)_3]^-$, окруженные однозарядными катионами NH_4^+ , $C(NH_2)_3^+$ или $N(CH_3)_4^+$. Анионный комплекс имеет обычное для подобных комплексов строение с тремя бидентатно-циклическими анионами $C_4H_7COO^-$ в экваториальном поясе. Координационные полиэдры (КП) атомов Np – гексагональные бипирамиды с атомами О катионов NpO_2^{2+} в апикальных позициях. На рис. 1 и 2 представлены фрагменты структур **I** и **II**, в табл. 2 – длины связей и валентные углы в координационном окружении атомов Np

в этих структурах. Отметим, что слишком большой разброс в некоторых длинах связей в комплексе II (например, Np=O, табл. 2) является следствием низкого качества кристалла. В соединении III присутствует шесть кристаллографически независимых формульных единиц, на рис. 3 представлен фрагмент структуры и на примере одной из шести независимых структурных единиц [центральный атом Np(1) анионного комплекса и атом N(1) внешнесферного катиона N(CH₃)⁴, n = 1] показана нумерация атомов



Рис. 1. Фрагмент структуры [NH₄][NpO₂(cbc)₃] (I). Температурные эллипсоиды показаны с 30%-ной вероятностью, *пунктирными линиями* показаны водородные связи; то же на рис. 2.



Рис. 2. Фрагмент структуры [C(NH₂)₃][NpO₂(cbc)₃] (II).



Рис. 3. Фрагмент структуры [N(CH₃)₄][NpO₂(cbc)₃] (**III**), координационное окружение атома Np(1). Температурные эллипсоиды показаны с 30%-ной вероятностью.

в структуре и табл. 3.

Различие в строении анионных комплексов [NpO₂ (cbc)₃]⁻ в структурах **I–III** проявляется прежде всего в конформационных особенностях анионов C₄H₇COO⁻. Углы перегиба по средней линии циклических фрагментов анионов изменяются в пределах 19–29 (**I**), 24–35 (**II**) и 18–32° (**III**). Торсионные углы, показывающие поворот циклического фрагмента относительно карбоксилатной группы анионов cbc1, cbc2, cbc3, рассчитанные через атомы [O(4)C(1)C(2)·C(3)], [O(6)C(6)C(7)C(8)] и [O(8)C(11)C(12)C(13)], приведены в табл. 4.

Таблица 2. Длины связей (*d*) и валентные углы (ω) в КП Np в структурах I и II

Параметр	Ι	II	
Связь	d, Å		
Np(1)=O(1)	1.757(3)	1.849(14)	
Np(1)=O(2)	1.748(4)	1.709(15)	
Np(1)–O(3)	2.478(3)	2.359(12)	
Np(1)–O(4)	2.475(4)	2.397(13)	
Np(1)–O(5)	2.460(3)	2.472(12)	
Np(1)–O(6)	2.461(3)	2.577(14)	
Np(1)–O(7)	2.448(4)	2.523(12)	
Np(1)–O(8)	2.500(3)	2.462(14)	
C(1)–O(3)	1.276(6)	1.33(2)	
C(1)–O(4)	1.267(5)	1.29(2)	
C(1)–C(2)	1.489(6)	1.50(3)	
Среднее (С-С) _{цикл}	1.533(8)	1.51(3)	
C(6)–O(5)	1.266(6)	1.28(2)	
C(6)–O(6)	1.272(6)	1.31(2)	
C(6)–C(7)	1.495(6)	1.52(3)	
Среднее (С-С) _{цикл}	1.540(8)	1.54(3)	
C(11)–O(7)	1.285(5)	1.33(2)	
C(11)–O(8)	1.261(6)	1.21(3)	
C(11)–C(12)	1.500(7)	1.54(3)	
Среднее (С–С) _{цикл}	1.540(7)	1.48(4)	
Угол	ω, град		
O(1)=Np(1)=O(2)	179.39(17)	175.1(7)	
O(3)-Np(1)-O(4)	52.22(11)	55.9(5)	
O(5)–Np(1)–O(6)	52.91(12)	52.1(5)	
O(7)-Np(1)-O(8)	52.57(10)	52.5(5)	
O(3)-Np(1)-O(8)	67.18(11)	68.7(5)	
O(4)-Np(1)-O(5)	67.61(11)	65.4(4)	
O(6)-Np(1)-O(7)	67.72(11)	65.1(5)	

Соединение I можно рассматривать как изоструктурное соединению Cs[NpO₂(cbc)₃] [10] с близкими параметрами ячейки. В структуре I также можно выделить 3-связанную сетку, построенную на основе катионов NH₄⁺ и NpO₂²⁺, в которой каждый атом Np связан с тремя атомами N и каждый атом N связан с тремя атомами Np. Образуется трехмерная сетка (10,3) ([14], с. 139), построенная из десятиугольников, симметрия которой близка к кубической.

В структурах **I** и **II** водородное взаимодействие типа N–H···O с атомами O анионов C₄H₇COO⁻ является важным структурообразующим фактором. Каждый катион NH⁺₄ (**I**) и C(NH₂)⁺₃(**II**) связывает по три анионных комплекса [NpO₂(cbc)₃]⁻ (рис. 4, табл. 5) в трехмерный электронейтральный каркас.

В отличие от соединений I и II, где положение составных частей структуры друг относительно друга фиксирует также и водородное взаимодействие типа N–H···O, в структуре III катионы тетраметиламмония как доноры протонов образуют весьма слабые водородные связи типа С–H···O с атомами O

Параметр	Np(1)	Np(2)	Np(3)	Np(4)	Np(5)	Np(6)
Связь	d, Å					
Np(n)=O(n1)	1.750(5)	1.748(5)	1.742(5)	1.755(5)	1.747(5)	1.752(5)
Np(n)=O(n2)	1.756(5)	1.759(5)	1.747(5)	1.752(5)	1.758(5)	1.744(6)
Np(n)-O(n3)	2.433(5)	2.473(5)	2.489(5)	2.431(5)	2.443(5)	2.454(5)
Np(n)-O(n4)	2.441(5)	2.434(5)	2.466(5)	2.467(5)	2.450(5)	2.474(5)
Np(n)-O(n5)	2.484(5)	2.475(5)	2.451(5)	2.473(5)	2.461(5)	2.449(5)
Np(n)-O(n6)	2.442(6)	2.490(5)	2.465(5)	2.496(5)	2.446(5)	2.458(5)
Np(n)-O(n7)	2.460(5)	2.448(5)	2.462(5)	2.475(5)	2.418(5)	2.445(5)
Np(n)-O(n8)	2.416(5)	2.425(5)	2.463(5)	2.423(5)	2.475(5)	2.444(5)
C(<i>n</i> 1)–O(<i>n</i> 3)	1.260(8)	1.252(9)	1.263(8)	1.248(9)	1.251(8)	1.269(9)
C(<i>n</i> 1)–O(<i>n</i> 4)	1.266(9)	1.287(9)	1.273(9)	1.272(9)	1.269(9)	1.250(8)
C(n1)-C(n2)	1.484(11)	1.497(12)	1.507(10)	1.491(10)	1.494(11)	1.513(10)
Среднее (С-С)цикл	1.548(13)	1.508(15)	1.534(11)	1.512(12)	1.527(12)	1.541(12)
C(<i>n</i> 6)–O(<i>n</i> 5)	1.263(9)	1.256(9)	1.261(9)	1.261(9)	1.262(9)	1.272(8)
C(<i>n</i> 6)–O(<i>n</i> 6)	1.262(9)	1.265(8)	1.255(9)	1.262(9)	1.284(8)	1.259(9)
C(<i>n</i> 6)–C(<i>n</i> 7)	1.506(11)	1.491(10)	1.520(11)	1.519(11)	1.487(11)	1.511(11)
Среднее (С–С) _{цикл}	1.528(12)	1.533(13)	1.540(11)	1.520(14)	1.543(12)	1.527(13)
C(<i>n</i> 11)–O(<i>n</i> 7)	1.258(9)	1.261(10)	1.276(9)	1.261(9)	1.263(9)	1.258(9)
C(<i>n</i> 11)–O(<i>n</i> 8)	1.290(9)	1.265(10)	1.257(10)	1.264(8)	1.246(8)	1.280(8)
C(<i>n</i> 11)–C(<i>n</i> 12)	1.475(10)	1.493(11)	1.511(12)	1.489(10)	1.488(10)	1.493(11)
Среднее (С-С) _{цикл}	1.526(12)	1.526(18)	1.506(15)	1.535(11)	1.526(15)	1.524(13)
Угол		ω, град				
O(n1)=Np(n)=O(n2)	179.7(3)	179.3(3)	179.9(3)	179.9(3)	179.2(3)	179.2(3)
O(n3)-Np(n)-O(n4)	53.06(17)	52.85(17)	52.66(17)	52.72(17)	52.95(17)	52.47(17)
O(n5)-Np(n)-O(n6)	52.82(17)	52.24(17)	52.59(17)	52.58(17)	53.17(17)	52.66(16)
O(n7)-Np(n)-O(n8)	53.12(18)	53.06(19)	52.58(17)	52.84(17)	52.49(18)	53.00(16)
O(n3)-Np(n)-O(n8)	66.59(17)	67.01(18)	68.56(17)	65.36(17)	66.13(17)	68.06(17)
O(n4)-Np(n)-O(n5)	69.09(18)	67.65(18)	66.05(17)	66.26(17)	68.69(18)	65.77(16)
O(n6)-Np(n)-O(n7)	65.55(17)	68.14(18)	67.83(18)	70.40(17)	66.60(18)	68.46(16)

Таблица 3. Длины связей (d) и валентные углы (ω) в КП атомов Np в структуре [N(CH₃)₄][NpO₂(cbc)₃] (III)



Рис. 4. Водородные связи, образованные катионами NH_4^+ и $C(NH_2)_3^+$ в структурах I и II. Атомы H анионов $C_4H_7COO^-$ не показаны. Операции симметрии: I: a - (x + 1/2, -y + 3/2, -z), b - (1 - x, y - 1/2, -z + 1/2); II: a - (y + 5/4, -x + 5/4, z + 9/4), b - (x - 1/2, y - 1, -z - 3/2).



Рис. 5. Упаковка молекул в структуре III. Атомы Н анионов C₄H₇COO⁻ не показаны.

Соединение	cbc1	cbc2	cbc3
Ι	4.0(7)	28.4(7)	-86.3(6)
II	-154(3)	17(3)	-180(2)
III, $[Np(1)O_2(cbc)_3]^-$	111.6(9)	-166.94(8)	-129.4(8)
III, $[Np(2)O_2(cbc)_3]^-$	-177.1(9)	-0.7(11)	-175.1(11)
III, $[Np(3)O_2(cbc)_3]^-$	-175.1(6)	12.1(11)	-60.3(13)
III, $[Np(4)O_2(cbc)_3]^-$	42.5(12)	-21.9(12)	-159.6(7)
III, $[Np(5)O_2(cbc)_3]^-$	62.6(10)	72.1(10)	-32.9(12)
III , $[Np(6)O_2(cbc)_3]^-$	-127.4(8)	136.7(9)	151.4(8)

Таблица 4. Торсионные углы в структурах I-III (град)

анионных комплексов, и межатомные контакты С…О лежат в пределах 3.150(9)–3.484(10) Å. Такой тип взаимодействия не является структурообразующим, но способствует стабилизации структуры. Наличие в структуре III крупных внешнесферных катионов тетраметиламмония обусловливает, повидимому, стерические затруднения при упаковке катионов и комплексных анионов. Это влияет на строение анионов [NpO₂(cbc)₃][–] и приводит к конформационному различию между ними и, как следствие, к понижению симметрии кристалла с образованием большого количества кристаллографически независимых формульных единиц (рис. 5).

D–H…A	D–H, Å	H…A, Å	D…A, Å	D–Н···А, град	Операция симметрии
$[NH_4][NpO_2(cbc)_3]$ (I)					
N(1)-H(1)···O(4)	0.86(2)	1.98(3)	2.835(6)	170(5)	x + 1/2, -y + 3/2, -z
N(1)–H(2)····O(3)	0.84(2)	2.05(4)	2.821(6)	153(6)	
N(1)–H(3)····O(7)	0.84(2)	2.00(3)	2.823(5)	165(6)	1-x, y-1/2, -z+1/2
N(1)-H(4)···O(8)	0.84(2)	2.21(4)	2.927(6)	143(5)	
$[C(NH_2)_3][NpO_2(cbc)_3] (II)$					
N(1)-H(1)····O(7)	0.88	2.12	2.92(2)	152	-y + 5/4, x + 1/4, z + 1/4
N(1)–H(2)···O(3)	0.88	1.89	2.76(2)	172	
N(2)–H(3)····O(4)	0.88	1.90	2.77(2)	167	x, y + 1/2, 1 - z
N(2)–H(4)····O(8)	0.88	2.04	2.83(2)	149	
N(3)–H(5)····O(7)	0.88	2.26	3.04(2)	148	-y + 5/4, x + 1/4, z + 1/4
N(3)-H(6)···O(5)	0.88	2.14	2.89(2)	144	x, y + 1/2, 1 - z

Таким образом, выделены три новых комплекса Np(VI) с анионами циклобутанкарбоновой кислоты и однозарядными внешнесферными катионами: $[NH_4][NpO_2(cbc)_3]$ (I), $[C(NH_2)_3][NpO_2(cbc)_3]$ (II) и $[N(CH_3)_4][NpO_2(cbc)_3]$ (III). Строение комплекса I близко к строению изученного ранее соединения Cs[NpO_2(cbc)_3]. В комплексах I и II водородное взаимодействие типа N–H···O с атомами O анионов C₄H₇COO⁻ стабилизирует кристаллическую упаковку. В комплексе III крупные внешнесферные катионы N(CH₃)⁴ являются причиной различия в стереохимии анионных комплексов [NpO₂(cbc)₃]⁻.

Рентгенодифракционные эксперименты выполнены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН. Работа выполнена при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (тема N AAAA-A18-118040590105-4).

Список литературы

- Grigoriev M. S., Antipin M. Yu., Krot N. N. // Acta Crystallogr., Sect. E. 2005. Vol. 61, N 10. P. m2078–m2079.
- [2] Серёжкин В. Н., Григорьев М. С., Абдульмянов А. Р. и

др. // Кристаллография. 2015. Т. 60, N 6. С. 906–914.

- [3] Савченков А. В., Вологжанина А. В., Серёжкин В. Н. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59, N 2. С. 235–241.
- [4] Grigoriev M. S., Fedosseev A. M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2011. Vol. 67, N 6. P. m205–m207.
- [5] Андреев Г. Б., Буданцева Н. А., Федосеев А. М., Антипин М. Ю. // Пятая Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2006»: Тез. докл. Дубна, 23–27 октября 2006 г. С. 73–74.
- [6] Grigoriev M. S., Fedosseev A. M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2011. Vol. 67, N 6. P. m205–m207.
- [7] Иванова А. Г., Юсов А. Б., Григорьев М. С., Федосеев А. М. // Радиохимия. 2014. Т. 56, N 4. С. 317–321.
- [8] Чарушникова И. А., Григорьев М. С., Федосеев А. М. // Радиохимия. 2017. Т. 59, N 5. С. 385–392.
- [9] Чарушникова И. А., Григорьев М. С., Федосеев А. М. // Радиохимия. 2017. Т. 59, N 6. С. 488–494.
- [10] Григорьев М. С., Чарушникова И. А., Федосеев А. М. // Радиохимия. 2018. Т. 60, N 5. С. 442–446.
- [11] Sheldrick G. M. SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
- [12] Sheldrick G. M. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. Vol. 64, N 1. P. 112–122.
- [13] Sheldrick G. M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. Vol. 71, N 1. P. 3–8.
- [14] Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир. 1987. Т. 1. 408 с.