

Катион-катионное взаимодействие в комплексе Np(V) с анионами циклобутанкарбоновой кислоты $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{cbc})_2]$

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

^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

Выделен в кристаллическом виде и исследован методом рентгеноструктурного анализа комплекс Np(V) состава $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{cbc})_2]$. Координационное окружение атома Np(1) – пентагональная бипирамида с атомами O группы NpO_2 в апикальных позициях. Экваториальную плоскость бипирамиды формируют один атом O соседней группы NpO_2 и четыре атома O трех анионов $\text{C}_4\text{H}_7\text{COO}^-$. В структуре найдено катион-катионное (КК) взаимодействие (взаимная координация линейных диоксокатионов NpO_2^+), в результате которого образуются цепочки из катионов NpO_2^+ . Мостиковые анионы связывают катионы NpO_2^+ вдоль цепочек, образуя бесконечные анионные цепочки $[\text{NpO}_2(\text{cbc})_2]_n^{n-}$, вытянутые вдоль направления [001] в кристалле. Катионы Na^+ , расположенные между анионными цепочками $[\text{NpO}_2(\text{cbc})_2]_n^{n-}$, связывают их в направлении [010]. В результате в кристалле образуются электронейтральные слои, параллельные плоскости (011).

Ключевые слова: нептуний(V), циклобутанкарбоновая кислота, синтез, кристаллическая структура, катион-катионное взаимодействие.

DOI: 10.1134/S0033831119040051

В последнее время были достаточно подробно изучены комплексы шестивалентных актинидов с анионами циклопропанкарбоновой и циклобутанкарбоновой кислот [1–7], однако отсутствуют сведения о соединениях Np(V) с вышеуказанными анионами. В случае Np(V) отсутствуют существенные ограничения методов синтеза, связанные с окислением анионов этих кислот, например, при использовании гидротермального синтеза. Однако предварительные опыты показали, что практически всегда в реакционных системах формируются исключительно мелкокристаллические продукты, не подходящие для структурных исследований. Тем не менее, нам удалось синтезировать в виде монокристаллов комплекс состава $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{cbc})_2]$ ($\text{cbc}^- = \text{C}_4\text{H}_7\text{COO}^-$). Его строение изучено методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Экспериментальная часть

В работе использовали Ncbc фирмы Aldrich (98%) без дополнительной очистки. Гидроксид Np(V) осаждали из водного раствора нитрата нептуноила 1 моль/л NaOH, промывали водой и растворяли в минимальном количестве водного раствора ~0.5 моль/л Ncbc. К полученному раствору добавляли водный раствор ~0.5 моль/л соли Mcbc, где M – катион щелочного металла (Li, Na, K, Rb, Cs), гуанидиния, аммония или тетраметиламмония. При медленном испарении при комнатной температуре (~18–20°C) в реакционной смеси только в случае Na^+ формировались сростки очень тонких светло-зеленых кристаллов, из которых удалось отобрать образцы для РСА. Во всех остальных случаях обра-

зовывались мелкокристаллические продукты.

Рентгенодифракционный эксперимент выполнен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Каппа Apex II (излучение MoK_α , графитовый монохроматор) при 100 К. Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [8]. Структура расшифрована прямым методом (SHELXS97 [9]) и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2014 [10]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов как рацемический двойник с вкладом второго домена 0.14(2). Атомы H у анионов $\text{C}_4\text{H}_7\text{COO}^-$ введены на геометрически рассчитанные позиции с $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экив}}(\text{C})$. Детали рентгеноструктурного эксперимента и основные кристаллографические данные приведены в табл. 1. Координаты атомов депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных, депонент CCDC 1832943.

Результаты и обсуждение

Основу структуры составляют анионные комплексы $[\text{NpO}_2(\text{cbc})_2]^-$ и катионы Na^+ (рис. 1). В анионном комплексе атом Np(1) имеет пентагонально-бипирамидальное окружение с атомами O группы NpO_2 в апикальных позициях. Экваториальную плоскость бипирамиды формируют один атом O соседней группы NpO_2 и четыре атома O трех анионов $\text{C}_4\text{H}_7\text{COO}^-$, максимальное отклонение атомов O от среднеквадратичной плоскости экватора состав-

Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	Значение
Формула	$C_{10}H_{14}O_6NaNp$
M	490.20
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	Cc
$a, \text{Å}$	26.4812(8)
$b, \text{Å}$	7.6843(2)
$c, \text{Å}$	6.3714(2)
β , град	97.304(2)
$V, \text{Å}^3; Z$	1285.99(7); 4
$\rho_{\text{выч.}}, \text{г/см}^3$	2.532
$\mu(\text{MoK}\alpha), \text{мм}^{-1}$	5.273
Число измеренных/независимых отражений	9693/3636
Число независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$	3444
Число уточняемых параметров	164
$R(F); wR(F^2) [I > 2\sigma(I)]$	0.0218; 0.0359
$R(F); wR(F^2)$ [весь массив]	0.0243; 0.0366
$GOOF$	0.999
$\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}, \text{e}^{-\text{Å}^{-3}}$	0.599; -1.125

Таблица 2. Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	ω , град
$Np(1)=O(1)$	1.875(5)	$O(1)Np(1)O(2)$	177.87(18)
$Np(1)=O(2)$	1.830(5)	$O(1)Np(1)O(1a)$	98.48(10)
$Np(1)-O(1a)$	2.431(4)	$O(2)Np(1)O(1a)$	83.60(18)
$Np(1)-O(3)$	2.496(4)	$O(3)Np(1)O(4)$	52.37(13)
$Np(1)-O(4)$	2.489(4)	$O(1a)Np(1)O(3)$	78.07(14)
$Np(1)-O(5)$	2.428(4)	$O(1a)Np(1)O(5)$	81.89(14)
$Np(1)-O(6b)$	2.408(4)	$O(4)Np(1)O(6b)$	72.67(14)
		$O(5)Np(1)O(6b)$	75.91(14)
$C(1)-O(3)$	1.264(7)	$O(3)C(1)O(4)$	119.2(6)
$C(1)-O(4)$	1.288(7)	$O(3)C(1)C(2)$	122.0(6)
$C(1)-C(2)$	1.490(9)	$O(4)C(1)C(2)$	118.8(5)
Среднее $(C-C)_{\text{цикл}}$	1.538(12)	$C(1)C(2)C(3)$	119.9(6)
		$C(1)C(2)C(5)$	114.5(6)
		Среднее $(CCC)_{\text{цикл}}$	88.5(6)
$C(6)-O(5)$	1.254(8)	$O(5)C(6)O(6)$	123.4(6)
$C(6)-O(6)$	1.289(7)	$O(5)C(6)C(7)$	120.0(6)
$C(6)-C(7)$	1.497(9)	$O(6)C(6)C(7)$	116.6(6)
Среднее $(C-C)_{\text{цикл}}$	1.546(10)	$C(6)C(7)C(8)$	116.2(5)
		$C(6)C(7)C(10)$	120.9(6)
		Среднее $(CCC)_{\text{цикл}}$	88.6(6)

^a Операции симметрии: $a - (x, 1 - y, z - 1/2)$; $b - (x, 1 - y, z + 1/2)$.

ляет $0.200(3) \text{ Å}$ [атом $O(3)$]. Длины связей и валентные углы внутри координационного полиэдра (КП) атома $Np(1)$ приведены в табл. 2.

Катионы Na^+ имеют кислородное окружение в виде нерегулярного 6-вершинника, длины связей

Таблица 3. Длины связей (d) в КП $Na(1)$

Связь	$d, \text{Å}$	Операция симметрии
$Na(1)-O(1)$	2.673(6)	$x, 1 - y, z + 1/2$
$Na(1)-O(2)$	2.300(9)	$x, y, z + 1$
$Na(1)-O(2)$	2.361(6)	$x, 2 - y, z + 1/2$
$Na(1)-O(4)$	2.253(10)	
$Na(1)-O(4)$	2.784(7)	$x, 2 - y, z + 1/2$
$Na(1)-O(6)$	2.367(8)	$x, 1 - y, z + 1/2$

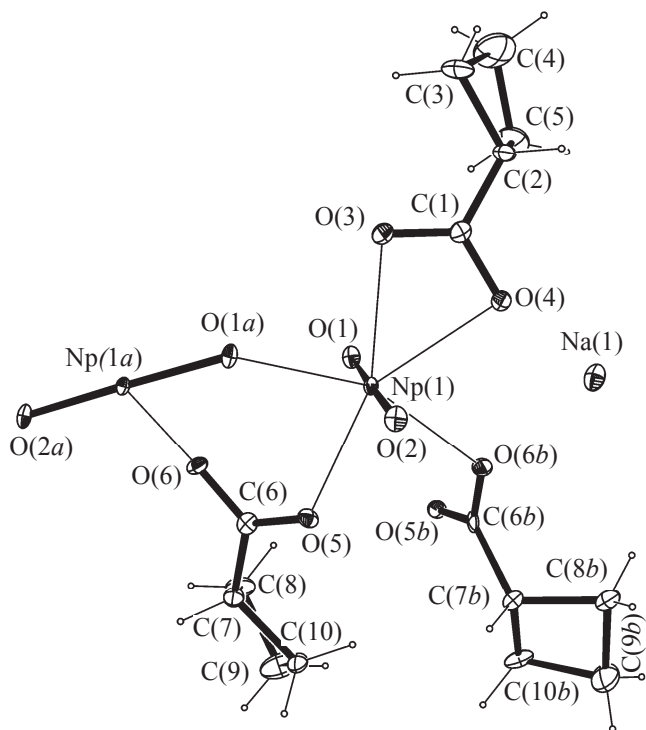


Рис. 1. Фрагмент структуры $Na[NpO_2(cbc)_2]$. Эллипсоиды температурных смещений даны с 50%-ной вероятностью. Пунктирными линиями показаны катион-катионные связи; то же на рис. 2. Операции симметрии: $a - (x, 1 - y, -1/2 + z)$; $b - (x, 1 - y, 1/2 + z)$.

внутри КП атома $Na(1)$ приведены в табл. 3. Полиэдры атомов Na связываются общими ребрами $[O(2) \cdots O(4)]$ в зигзагообразные цепочки вдоль направления $[001]$.

В структуре найдены два кристаллографически неэквивалентных аниона $C_4H_7COO^-$. Один анион [атомы углерода $C(1)-C(5)$] является бидентатно-циклическим, второй [атомы углерода $C(6)-C(10)$] выполняет мостиковую функцию, связывая два соседних атома Np . Бидентатно-циклический (cbc1) и бидентатно-мостиковый (cbc2) анионы образуют разные по прочности координационные связи внутри КП атома $Np(1)$, средние длины связей $Np-O_{cbc}$ равны 2.492 (cbc1) и 2.418 Å (cbc2). При этом длины связей в карбоксилатных группах COO^- анионов cbc1 и cbc2 одинаковы в пределах погрешности (табл. 2).

Разница в строении анионов проявляется в конформационных характеристиках. В табл. 4 приведе-

Таблица 4. Конформационные характеристики анионов $C_4H_7COO^-$: торсионные углы (град), отклонение атомов от среднеквадратичной плоскости циклического фрагмента (Δ , Å), углы перегиба (ϕ , град) по средней линии циклических фрагментов

cbc1		cbc2	
параметр	значение	параметр	значение
[O(3)C(1)C(2)C(3)]	4.1(10)	[O(5)C(6)C(7)C(8)]	-115.5(7)
[O(4)C(1)C(2)C(3)]	-179.9(6)	[O(6)C(6)C(7)C(8)]	62.3(7)
[O(3)C(1)C(2)C(5)]	-99.5(7)	[O(5)C(6)C(7)C(10)]	-9.5(9)
[O(4)C(1)C(2)C(5)]	76.4(8)	[O(6)C(6)C(7)C(10)]	168.3(6)
$\Delta_{\text{цикл}}$	$\pm 0.126(5)$	$\Delta_{\text{цикл}}$	$\pm 0.120(4)$
ϕ	26.0(9)	ϕ	24.6(8)

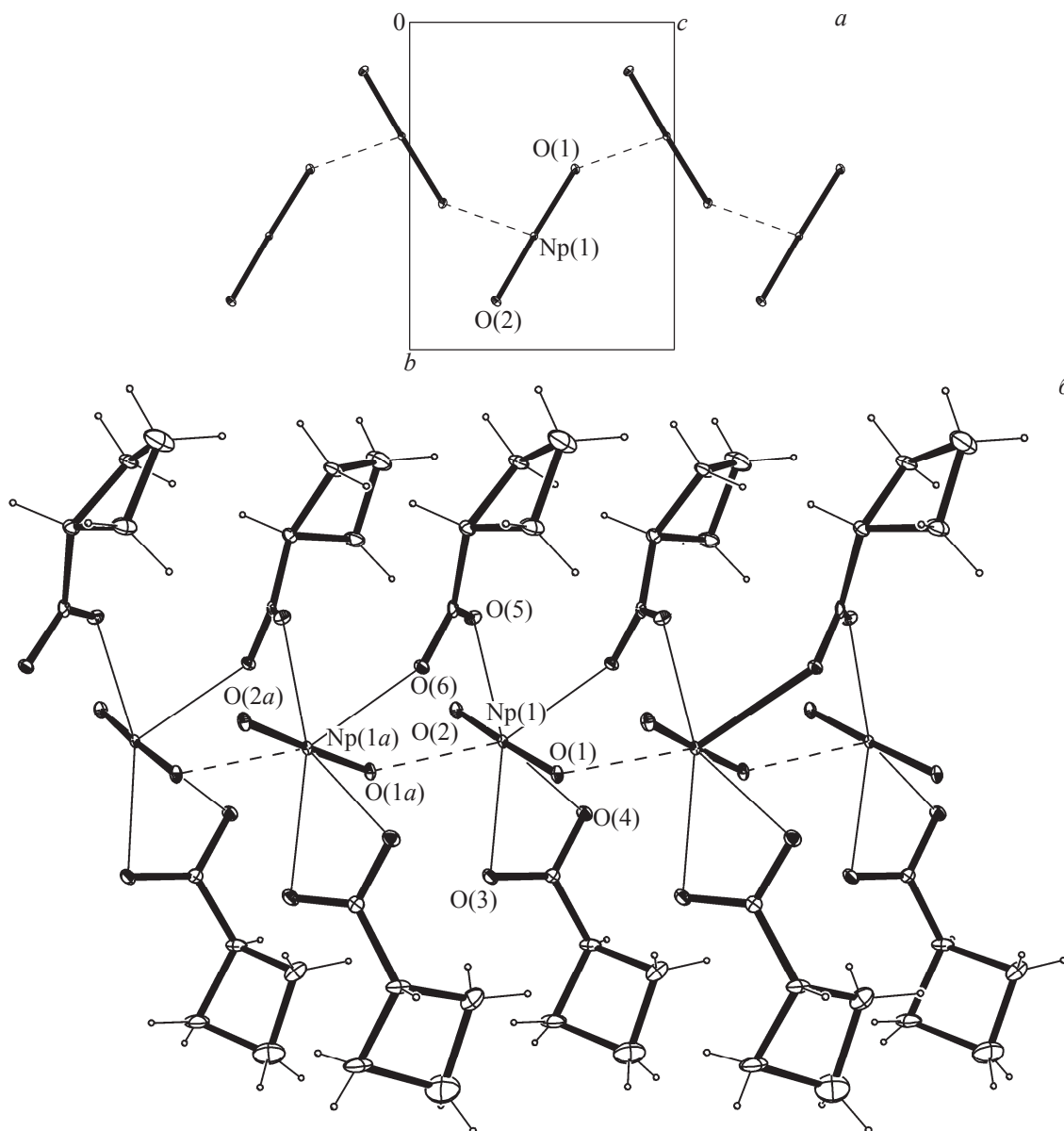


Рис. 2. КК взаимодействие в структуре $Na[NpO_2(cbc)_2]$: *a* – цепочка из катионов NpO_2^+ , *b* – анионная цепочка $[NpO_2(cbc)_2]_n^-$.

ны торсионные углы, показывающие поворот циклического фрагмента относительно карбоксилатной группы в анионах cbc1, cbc2. Здесь же приведены углы перегиба (ϕ) по средней линии циклических фрагментов и максимальное отклонение атомов уг-

лерода от среднеквадратичной плоскости циклического фрагмента (Δ). В анионах cbc1 и cbc2 двугранные углы между плоской частью аниона (атомы CCOO) и циклическим фрагментом равны $55.8(3)^\circ$ и $45.3(3)^\circ$ соответственно.

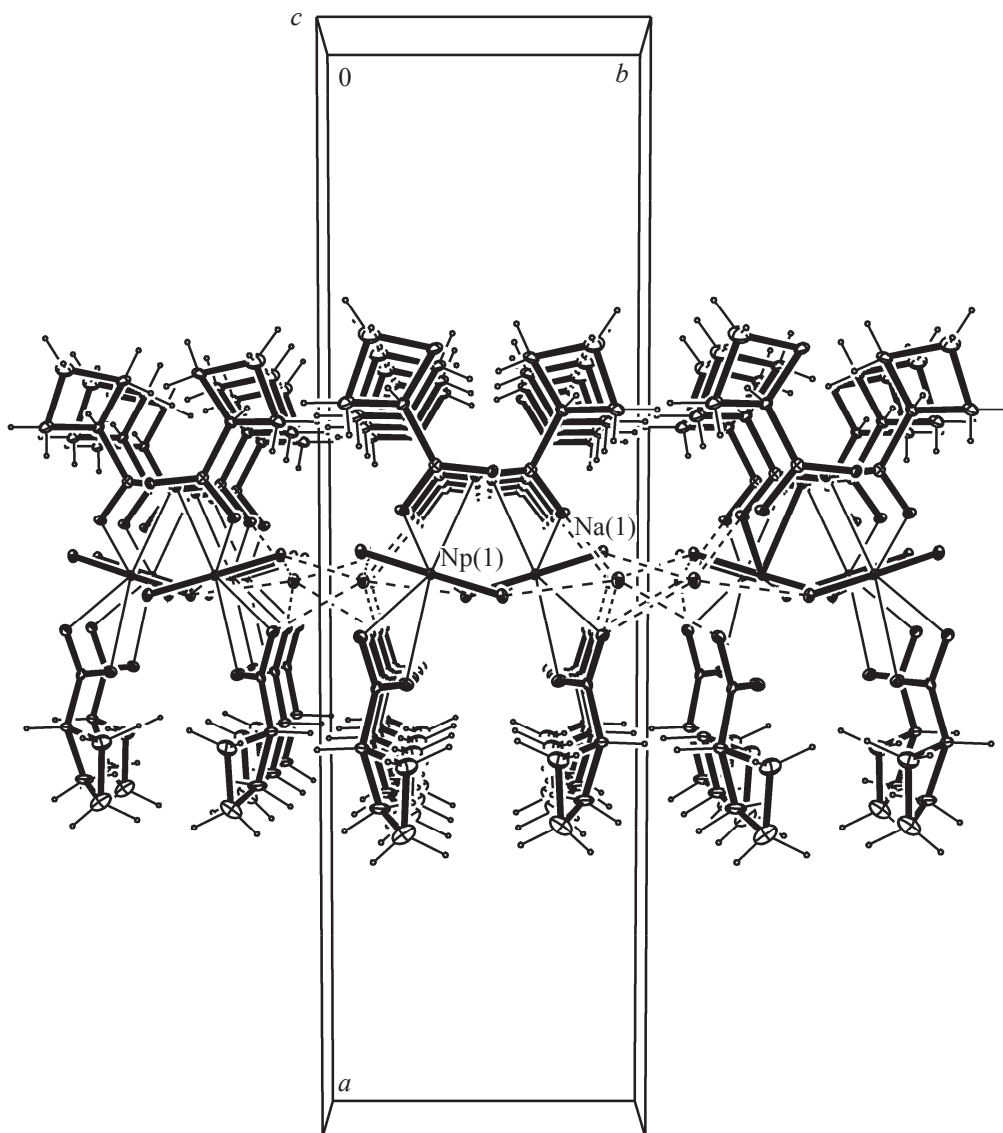


Рис. 3. Электронейтральный слой $Na[NpO_2(cbc)_2]_n$.

В структуре найдено катион-катионное (КК) взаимодействие, или взаимная координация линейных диоксокатионов NpO_2^+ , в результате которого образуются цепочки из катионов NpO_2^+ (рис. 2, *a*). Мостиковые анионы связывают катионы NpO_2^+ вдоль цепочек (рис. 2, *b*), образуя бесконечные анионные цепочки $[NpO_2(cbc)_2]_n^{n-}$, вытянутые вдоль направления $[001]$ в кристалле. Межатомное расстояние $Np \cdots Np$ в цепочке из катионов NpO_2^+ равно $3.9445(3) \text{ \AA}$.

Наиболее распространенным типом координации анионов монокарбоновых кислот к диоксокатионам пяти- и шестивалентных актинидов является бидентатно-циклический. В соединениях $Np(V)$ при наличии КК взаимодействия часто наблюдается мостиковая координация, при которой карбоксильные группы координированы к двум атомам Np , связанным за счет взаимной координации ионов непуано-

ла. Так, в структуре $[NpO_2(bipy)(OOCCH_2OH)] \cdot 1.5H_2O$ [11] катионы NpO_2^+ связаны КК взаимодействием в бесконечные цепочки, а бидентатно-мостиковые гликолят-ионы дополнительно связывают соседние в цепочках атомы Np . В структуре $[NpO_2(OOCH)(H_2O)]$ [12] бидентатно-мостиковые формиат-ионы дополнительно связывают атомы Np в четырехсвязанной «квадратной» катионной сетке. В соединениях с димерными катионами $(NpO_2)_2$ с «боковой» координацией, при которой непуаноил-ионы объединяются в димеры за счет двух связей $Np-O$, бидентатно-мостиковые анионы монокарбоновых кислот дополнительно связывают атомы Np в димерах и, вероятно, способствуют образованию таких димеров [13, 14]. В ряде случаев бидентатные карбоксильные группы проявляют повышенную (больше двух) координационную емкость. В структуре безводного формиата непуаноила $[NpO_2(OOCH)]$ [12] с четырехсвязанной «алмазной» кати-

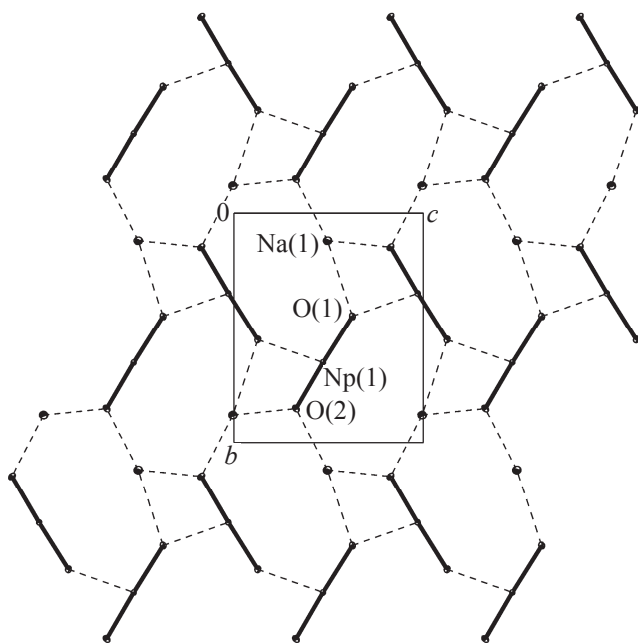


Рис. 3. Смешанно-элементная катионная сетка в структуре $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{cbc})_2]$.

онной сеткой один из атомов O бидентатно-мостикового формиат-иона выступает в качестве мостикового для двух атомов Np, при этом координационная емкость формиат-иона достигает трех. В структурах ацетатов нептуноила $[(\text{NpO}_2)_2(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ [15] и $[(\text{NpO}_2)_2(\text{OOCCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [16] с «квадратными» катионными сетками один из ацетат-ионов бидентатно-мостиковый (координационная емкость 2), второй демонстрирует необычный способ координации, при котором оба атома O являются мостиковыми для двух атомов Np, соединенных КК связями (координационная емкость этого ацетат-иона 4). При значительном разнообразии типов координации анионов монокарбоновых кислот в соединениях Np(V) с КК взаимодействием ионов нептуноила единственным аналогом (по типам координации ацидолиганда) рассматриваемого в настоящей работе комплекса можно считать соединение $\text{NH}_4[(\text{NpO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [17], в котором одновременно присутствуют бидентатно-циклические и бидентатно-мостиковые пропионат-ионы, последние связывают два атома Np, соединенные КК взаимодействием.

Цепочки, в которых диоксокатионы NpO_2^+ являются одновременно и лигандами и координирующими центрами, встречаются довольно часто в структурах соединений Np(V) [18–23].

В организации структуры $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{cbc})_2]$ имеет принципиальное отличие от других цепочечных структур с КК взаимодействием. Катионы Na^+ , локализуясь между анионными цепочками $[\text{NpO}_2 \cdot (\text{cbc})_2]_n^{n-}$, связывают их в направлении [010]. В результате в кристалле образуются электронейтраль-

ные слои, параллельные плоскости (011) (рис. 3). В слоях можно выделить плоские смешанно-элементные катионные сетки из NpO_2^+ и Na^+ (рис. 4). В сетке каждая группа NpO_2 задействована в двух КК связях – как лиганд и как координирующий центр, и, кроме того, связывается с тремя катионами Na^+ .

Известно, что КК взаимодействие впервые было обнаружено при изучении поведения Np(V) и уранила в перхлоратных растворах [24, 25]. Было также установлено, что в растворах катионы Na^+ неактивны по отношению к катионам NpO_2^+ . Следовательно, можно полагать, что возникновение таких катионных сеток в кристалле $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{cbc})_2]$ происходит не из-за специфического взаимодействия, подобного найденному в смешанно-элементных соединениях, содержащих в своей структуре КК связи однозарядного NpO_2^+ с более высокозарядными катионами *f*-элементов, такими как Np^{4+} или Th^{4+} [26–32]. Вероятной причиной образования таких катионных сеток является маленькие размеры щелочных катионов, позволяющих им поместиться между цепочками из катионов NpO_2^+ . Расстояния $\text{Np} \cdots \text{Na}$ в сетке лежат в пределах 3.525(7)–4.091(3) Å (среднее значение 3.745 Å). Внутри полиэдра атома Na(1) наблюдается заметная разница в длинах связей с «ильными» атомами O групп NpO_2 , заметно слабее связь с атомом O(1), включенным в КК взаимодействие. Но при этом в группе NpO_2 разница в длинах связей $\text{Np}=\text{O}$ такая же, как в других соединениях с катионными цепочками.

Таким образом, получен новый комплекс Np(V) с анионами циклобутанкарбоновой кислоты, в структуре которого КК взаимодействие связывает диоксокатионы NpO_2^+ в цепочки. Малый радиус катионов Na^+ позволяет им локализоваться между цепочками с КК связями, и это способствует образованию смешанно-элементных сеток с катионами разной природы.

Рентгенодифракционный эксперимент выполнен 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

- [1] 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.
- [2] Grigoriev M. S., Fedosseev A. M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2011. Vol. 67, N 6. P. m205–m207.
- [3] Иванова А. Г., Юсов А. Б., Григорьев М. С., Федосеев А. М. // Радиохимия. 2014. Т. 56, N 4. С. 317–321.
- [4] Чарушникова И. А., Григорьев М. С., Федосеев А. М. // Радиохимия. 2017. Т. 59, N 5. С. 385–392.
- [5] Чарушникова И. А., Григорьев М. С., Федосеев А. М. // Радиохимия. 2017. Т. 59, N 6. С. 488–494.

- [6] Григорьев М. С., Чарушникова И. А., Федосеев А. М. // Радиохимия. 2018. Т. 60, N 5. С. 442–446.
- [7] Чарушникова И. А., Григорьев М. С., Федосеев А. М. // Радиохимия. 2019. Т. 61, N 4. С. 308–313.
- [8] Sheldrick G. M. SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
- [9] Sheldrick G. M. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. Vol. 64, N 1. P. 112–122.
- [10] Sheldrick G. M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. Vol. 71, N 1. P. 3–8.
- [11] Charushnikova I. A., Krot N. N., Starikova Z. A. // Radiochim. Acta. 2009. Vol. 97, N 10. P. 587–592.
- [12] Григорьев М. С., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. и др. // Радиохимия. 1989. Т. 31, N 4. С. 37–44.
- [13] Grigoriev M. S., Krot N. N., Bessonov A. A., Suponitsky K. Yu. // Acta Crystallogr., Sect. E. 2007. Vol. 63, N 2. P. m561–m562.
- [14] Charushnikova I. A., Krot N. N., Starikova Z. A. // Radiochim. Acta. 2007. Vol. 95, N 9. P. 495–500.
- [15] Чарушникова И. А., Перминов В. П., Кацер С. Б. // Радиохимия. 1995. Т. 37, N 6. С. 493–498.
- [16] Андреев Г. Б., Антипин М. Ю., Буданцева Н. А., Крот Н. Н. // Координац. химия. 2005. Т. 31, N 11. С. 844–847.
- [17] Григорьев М. С., Антипин М. Ю., Крот Н. Н. // Радиохимия. 2006. Т. 48, N 1. С. 7–10.
- [18] Григорьев М. С., Чарушникова И. А., Батулин Н. А., Крот Н. Н. // ЖНХ. 1995. Т. 40, N 5. С. 732–735.
- [19] Григорьев М. С., Чарушникова И. А., Крот Н. Н. и др. // ЖНХ. 1996. Т. 41, N 4. С. 539–542.
- [20] Budantseva N. A., Andreev G. B., Fedoseev A. M. et al. // Radiochim. Acta. 2006. Vol. 94, N 2. P. 69–74.
- [21] Григорьев М. С., Батулин Н. А., Бессонов А. А., Крот Н. Н. // Радиохимия. 1995. Т. 37, N 1. С. 15–18.
- [22] Андреев Г. Б., Буданцева Н. А., Антипин М. Ю., Крот Н. Н. // Координац. химия. 2002. Т. 28, N 6. С. 465–469.
- [23] Andreev G., Budantseva N., Tananaev I., Myasoedov B. // Inorg. Chem. Commun. 2010. Vol. 13. P. 679–682.
- [24] Sullivan J. C., Hindman J. C., Zielen A. J. // J. Am. Chem. Soc. 1961. Vol. 83. P. 3373–3378.
- [25] Sullivan J. C. // J. Am. Chem. Soc. 1962. Vol. 84. P. 4256–4259.
- [26] Almond P. M., Sykora R. E., Skanthakumar S. et al. // Inorg. Chem. 2004. Vol. 43, N 3. P. 958–963.
- [27] Charushnikova I., Bossé E., Guillaumont D., Moisy P. // Inorg. Chem. 2010. Vol. 49, N 5. P. 2077–2082.
- [28] Jin G. B. // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52, N 21. P. 12317–12319.
- [29] Чарушникова И. А., Федосеев А. М. // Радиохимия. 2014. Т. 56, N 1. С. 3–7.
- [30] Чарушникова И. А., Крот Н. Н., Григорьев М. С. // Радиохимия. 2014. Т. 56, N 5. С. 400–406.
- [31] Чарушникова И. А., Крот Н. Н. // Радиохимия. 2015. Т. 57, N 4. С. 324–328.
- [32] Чарушникова И. А., Крот Н. Н., Федосеев А. М. // Радиохимия. 2016. Т. 58, N 5. С. 385–389.