

КАТИОН-КАТИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КОМПЛЕКСАХ БЕНЗОАТА И САЛИЦИЛАТА Np(V) С N-СОДЕРЖАЩИМИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2020 г. И. А. Чарушникова^{a,*}, Н. Н. Крот^a, В. П. Перминов^a

^a 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 27.12.2018, после доработки 27.12.2018, принята к публикации 22.01.2019

Гидротермальным методом получены два новых соединения Np(V): бензоат состава $[(\text{NpO}_2)_3(\text{py})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1**) и салицилат состава $[(\text{NpO}_2)(\text{phen})(\text{HOOC}_7\text{H}_4\text{O}_2)]$ (**2**), где py = пиридин, phen = 1,10-фенантролин. Исследование их строения методом рентгеноструктурного анализа показало, что катионы NpO_2^+ связываются между собой катион-катионными связями, образуя искаженные квадратные сетки в соединении **1** и зигзагообразные цепочки в **2**.

Ключевые слова: нептуний(V), бензойная кислота, салициловая кислота, пиридин, 1,10-фенантролин, синтез, кристаллическая структура, катион-катионное взаимодействие

DOI: 10.31857/S0033831120010025

При изучении свойств бензоатов пятивалентного нептуния $\text{NpO}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1-4$) [1] на основании электронных спектров поглощения (ЭСП) твёрдых соединений был сделан вывод о присутствии в их структуре специфического, так называемого катион-катионного (КК) взаимодействия диоксокатионов NpO_2^+ , в котором они выступают одновременно как лиганды и как координирующие центры. Расшифровка структуры дигидрата бензоата Np(V), точный состав которого описывается формулой $[(\text{NpO}_2)(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ [2, 3], показала, что в кристалле диоксокатионы связываются в квадратные сетки. Включение в состав бензоата N-донорных лигандов, таких как 2,2'-бипиридин $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ (bipy) и 1,10-фенантролин $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ (phen) [4, 5], сопровождается образованием димерных катионов $\text{Np}_2\text{O}_4^{2+}$, в которых ионы NpO_2^+ попарно связаны друг с другом КК связями. Такой тип КК взаимодействия впервые наблюдался в структуре меллитата Np(V) состава $\text{Na}_4[(\text{NpO}_2)_2\text{C}_6(\text{COO})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [6]. Димерные катионы $\text{Np}_2\text{O}_4^{2+}$ найдены также и в комплексах фторпроизводных бензоатов Np(V)

с bipy состава $[(\text{NpO}_2)_2(\text{bipy})_2(o\text{-FC}_7\text{H}_4\text{O}_2)_2]$ [7], или с phen состава $[(\text{NpO}_2)_2(\text{phen})_2(o\text{-FC}_7\text{H}_4\text{O}_2)_2]$ и $[(\text{NpO}_2)_2(\text{phen})_2(p\text{-FC}_7\text{H}_4\text{O}_2)_2]$ [8]. Однако в м-нитробензоате Np(V) состава $[(\text{NpO}_2)(\text{bipy})(\text{NO}_2\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{bipy}$ КК взаимодействие отсутствует [9].

В продолжение исследования КК взаимодействия в комплексах бензоатов Np(V) и их производных с N-содержащими лигандами были синтезированы бензоат состава $[(\text{NpO}_2)_3(\text{py})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (py = пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, **1**) и салицилат состава $[(\text{NpO}_2)(\text{phen})(\text{HOOC}_7\text{H}_4\text{O}_2)]$ (**2**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза соединений **1** и **2** был использован нейтральный раствор 0.14 моль/л NpO_2Cl , полученный растворением гидроксида Np(V) в разбавленной HCl без избытка. Нептуний перед использованием очищали ионообменным методом, концентрацию Np(V) определяли спектрофотометрически по его светопоглощению при 980 нм. Растворы бензоата лития и салицилата лития по-

Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	1	2
Формула	$C_{26}H_{24}NO_{14}Np_3$	$C_{19}H_{13}N_2O_5Np$
<i>M</i>	1285.46	586.31
Сингония	Моноклинная	Ромбическая
Пространственная группа	$P2_1/n$	$Pbca$
Параметры ячейки:		
<i>a</i> , Å	5.6319(7)	21.4066(15)
<i>b</i> , Å	17.146(2)	6.3217(4)
<i>c</i> , Å	31.559(4)	26.1875(18)
β, град	95.119(1)	90
<i>V</i> , Å ³ ; <i>Z</i>	3035.3(6); 4	3543.9(4); 8
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2.813	2.198
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм ⁻¹	6.648	3.818
Количество измеренных/независимых отражений	18089/8037	48137/6478
Количество независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$	5672	4680
Количество уточняемых параметров	398	249
$R(F)$; $wR(F^2)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0845; 0.2195	0.0300; 0.0834
$R(F)$; $wR(F^2)$ [весь массив]	0.1108; 0.2314	0.0529; 0.1033
<i>GOOF</i>	1.063	0.878
$\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}$, $e\cdot\text{Å}^{-3}$	8.515; -6.232	2.294; -1.690

лучали растворением в стехиометрических количествах LiOH соответствующих кислот марки ч., дополнительно очищенных перекристаллизацией. Использовали также водные растворы пиридина, нитрата пиридина и раствор фенантролина в этаноле. Растворы готовили из реагентов марки ч.д.а. Вода была дважды перегнанной.

Соединение **1** синтезировали следующим образом. К 0.1 мл раствора 0.14 моль/л NpO_2Cl , помещённого в стеклянную ампулу, добавляли 0.04 мл раствора 0.5 моль/л $Li(C_7H_5O_2)$, 0.1 мл раствора 0.5 моль/л ру и 0.1 мл раствора 0.1 моль/л $руHNO_3$. Ампулу запаивали и выдерживали при 115°C 3 сут. В итоге на стенках ампулы образовались большие пластинчатые кристаллы зелёного цвета, пригодные для рентгеноструктурных исследований.

В случае приготовления **2** в стеклянную ампулу помещали 0.1 мл раствора $Np(V)$, 0.04 мл рас-

творы 0.25 моль/л $Li(HOC_7H_4O_2)$, 0.04 мл раствора 0.25 моль/л рhen и 0.1 мл воды. После запаивания ампулу выдерживали 3 сут при 140°C. В результате были получены друзы светло-зелёных пластинчатых кристаллов. Один из них был выбран для структурных исследований.

Рентгенодифракционные эксперименты выполнены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Карра Арех II (излучение $MoK\alpha$, графитовый монохроматор) при 100 К. Измерены интенсивности рефлексов в полусферах обратного пространства. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [10]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [11]) и уточнены полноатричными методами наимень-

Таблица 2. Длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град) в структуре **1**^a

Связь	d	Угол	ω
Np ¹ =O ¹¹	1.825(12)	O ¹¹ Np ¹ O ¹²	176.4(5)
Np ¹ =O ¹²	1.844(12)	O ¹ Np ¹ O ^{32A}	68.2(4)
Np ¹ –O ^{32A}	2.434(12)	O ^{22B} Np ¹ O ¹	74.1(4)
Np ¹ –O ^{22B}	2.398(12)	O ^{6A} Np ¹ O ^{32A}	75.0(5)
Np ¹ –O ¹	2.423(12)	O ^{6A} Np ¹ O ^{1w}	71.9(5)
Np ¹ –O ^{6A}	2.380(15)	O ^{22B} Np ¹ O ^{1w}	70.9(5)
Np ¹ –O ^{1w}	2.546(14)		
Np ² =O ²¹	1.844(12)	O ²¹ Np ² O ²²	176.8(5)
Np ² =O ²²	1.841(12)	O ² Np ² O ¹¹	72.7(5)
Np ² –O ¹¹	2.432(12)	O ^{31C} Np ² O ³	74.5(4)
Np ² –O ^{31C}	2.330(11)	O ¹¹ Np ² O ³	70.8(4)
Np ² –O ²	2.404(13)	O ^{31C} Np ² N ¹	72.7(5)
Np ² –O ³	2.495(13)	O ² Np ² N ¹	69.4(5)
Np ² –N ¹	2.599(16)		
Np ³ =O ³¹	1.881(12)	O ³¹ Np ³ O ³²	177.8(5)
Np ³ =O ³²	1.858(12)	O ^{12D} Np ³ O ⁵	77.9(5)
Np ³ –O ^{12D}	2.359(12)	O ⁵ Np ³ O ²¹	74.7(4)
Np ³ –O ²¹	2.432(12)	O ²¹ Np ³ O ⁴	72.5(5)
Np ³ –O ⁴	2.446(15)	O ^{12D} Np ³ O ^{2w}	70.4(4)
Np ³ –O ⁵	2.387(14)	O ⁴ Np ³ O ^{2w}	65.4(4)
Np ³ –O ^{2w}	2.620(13)		
Np ¹ ⋯Np ²	4.0658(9)	Np ¹ O ¹¹ Np ²	145.2(6)
Np ¹ ⋯Np ^{3A}	4.0955(9)	Np ¹ O ¹² Np ^{3D}	158.4(6)
Np ² ⋯Np ³	4.0233(9)	Np ² O ²¹ Np ³	140.0(7)
		Np ² O ²² Np ^{1C}	159.1(7)
		Np ³ O ³¹ Np ^{2B}	155.0(7)
		Np ³ O ³² Np ^{1A}	144.9(6)

^a Операции симметрии: А – (1/2 – x , –1/2 + y , 3/2 – z); В – (x + 1, y , z); С – (x – 1, y , z); D – (3/2 – x , –1/2 + y , 3/2 – z).

ших квадратов (SHELXS-2014 [12]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы Н у кольцевых атомов углерода анионов C₆H₅COO[–] и HOC₆H₄COO[–], молекул пиридина (**1**) и фенантролина (**2**) введены на геометрически рассчитанные позиции с $U_{\text{H}} = 1.2U_{\text{эКВ}}(\text{C})$. Атомы Н у молекулы воды в **1** найдены с использованием программы [13]. Атом Н у гидроксигруппы аниона HOC₆H₄COO[–] локализован на разностном синтезе Фурье. Все атомы Н уточнены с $U_{\text{H}} = 1.5U_{\text{эКВ}}(\text{O})$ и ограниченными межатомными расстояниями О–Н и валентными углами Н–О–Н.

Результаты уточнения и основные кристаллографические данные для структур **1** и **2** приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2 и 3. Координаты атомов депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных, депоненты CCDC 1857134, 1857135.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура **1** слоистого типа состоит из катионов NpO₂⁺, анионов C₆H₅COO[–], координационно-связанных молекул пиридина и воды.

Три кристаллографически независимых атома Np имеют окружение в виде пентагональных

Таблица 3. Длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град) в структуре 2^a

Связь	d	Угол	ω
Np ¹ =O ¹¹	1.877(3)	O ¹¹ Np ¹ O ¹²	175.34(13)
Np ¹ =O ¹²	1.808(3)	O ¹¹ ANp ¹ O ¹	78.58(10)
Np ¹ -O ^{11A}	2.428(3)	O ^{2B} Np ¹ O ¹	71.66(10)
Np ¹ -O ¹	2.450(3)	O ^{2B} Np ¹ N ¹	75.60(10)
Np ¹ -O ^{2B}	2.429(3)	O ¹¹ ANp ¹ N ²	73.50(10)
Np ¹ -N ¹	2.618(3)	N ¹ Np ¹ N ²	62.13(10)
Np ¹ -N ²	2.666(3)		
C ¹³ -O ¹	1.240(5)	O ¹ C ¹³ O ²	125.0(4)
C ¹³ -O ²	1.284(5)	O ¹ C ¹³ C ¹⁴	118.7(4)
C ¹⁵ -O ³	1.347(5)	O ² C ¹³ C ¹⁴	116.3(4)
C ¹³ -C ¹⁴	1.495(6)	O ³ C ¹⁵ C ¹⁴	123.2(4)
Среднее (C-C) _{цикл}	1.393(8)	O ³ C ¹⁵ C ¹⁶	117.8(4)
		Средн. (CCC)	120.0(5)
Np ¹ ...Np ^{1A}	4.0418(3)	Np ¹ ANp ¹ Np ^{1B}	102.895(8)

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

Таблица 4. Водородные связи в структурах

D-H...A	D-H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D-H...A, град	Операция симметрии для А
[(NpO ₂) ₃ (py)(C ₇ H ₅ O ₂) ₃ (H ₂ O) ₂] (1)					
O ^{1w} -H ¹ ...O ⁴	0.85	2.36	3.12(2)	148.0	
O ^{1w} -H ² ...O ³	0.86	2.09	2.879(18)	152.7	$x + 1, y, z$
O ^{2w} -H ³ ...O ¹	0.85(2)	1.99(8)	2.814(18)	163(24)	$-x + 3/2, y + 1/2, -z + 3/2$
O ^{2w} -H ⁴ ...O ³	0.85(2)	2.30(18)	2.921(18)	130(19)	$x + 1, y, z$
C ²⁶ -H ²⁴ ...O ²¹	0.95	2.64	3.21(2)	119.1	
[NpO ₂ (phen)(НОС ₇ H ₄ O ₂)] (2)					
O ³ -H ¹ ...O ²	0.85(2)	1.78(4)	2.572(5)	154(8)	
C ¹ -H ² ...O ²	0.95	2.40	3.016(5)	122.1	$-x + 1/2, y + 1/2, z$
C ¹ -H ² ...O ¹²	0.95	2.38	3.075(5)	129.3	$x, y + 1, z$
C ¹² -H ⁹ ...O ¹¹	0.95	2.29	2.965(5)	127.8	$-x + 1/2, y - 1/2, z$

бипирамид (рис. 1). Экваториальные плоскости координационных полиэдров (КП) атомов Np¹ и Np³ формируют атомы кислорода двух анионов C₆H₅COO⁻, двух катионов NpO₂⁺ и молекулы воды. В координационном окружении атомам Np² место молекулы воды занимает молекула пиридина. КК взаимодействие катионов NpO₂⁺ приводит к образованию квадратных катионных сеток (рис. 2, табл. 2).

Три независимых бензоат-иона являются бидентатно-мостиковыми лигандами и связывают между собой соседние катионы NpO₂⁺. Они имеют обычные для анионов C₆H₅COO⁻ геометрические характеристики. Длины связей в карбоксилатных группировках COO лежат в пределах 1.23(2)–1.35(2) Å и здесь явно просматривается тенденция к удлинению связи C=O с атомом кислорода, включённым в качестве акцептора протона в водородную связь с молекулой воды. Средние для трёх

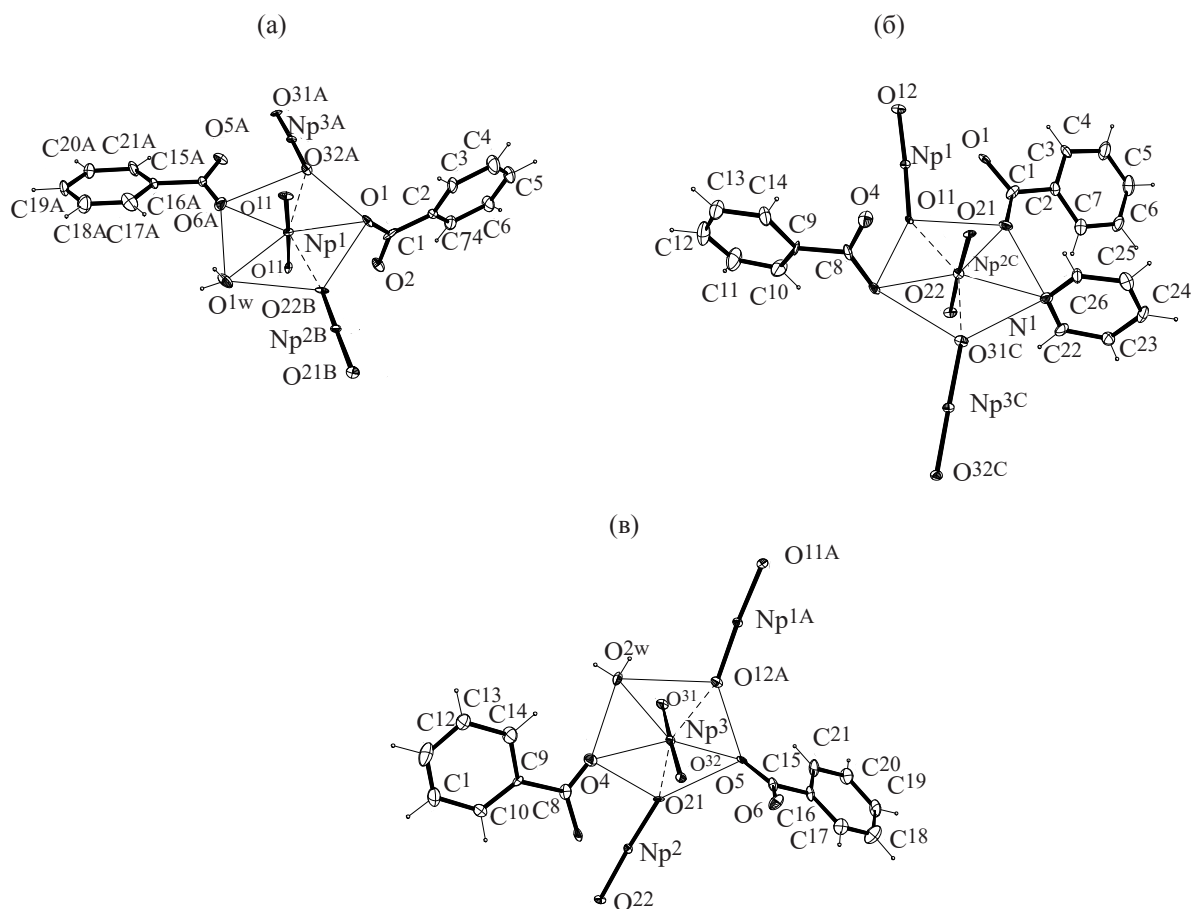


Рис. 1. Координационное окружение атомов Np в структуре $[(\text{NpO}_2)_3(\text{py})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1): (а) атом Np^1 ; (б) атом Np^2 ; (в) атом Np^3 . Эллипсоиды температурных смещений даны с 30% вероятностью. Пунктирными линиями показаны КК связи. Операции симметрии: А – $(1/2-x, -1/2+y, 3/2-z)$; В – $(x+1, y, z)$; С – $(x-1, y, z)$; D – $(3/2-x, 1/2+y, 3/2-z)$.

анионов длины связей $C_{sp3}-C_{sp2}$ равны $1.50(3)$ Å, циклические связи С–С равны $1.40(4)$ Å.

Пиридин в качестве молекулярного лиганда входит в координационное окружение атома Np^2 . Его усреднённые длины связей имеют следующие значения: длина связей N–С равна $1.30(3)$ Å, циклической связи С–С – $1.40(3)$ Å. Валентный угол CNC равен $119.7(18)^\circ$, среднее значение для углов NCC равно $124(2)^\circ$, для углов CCC – $118(2)^\circ$.

Лиганды – пиридин и бензоат-ионы – располагаются по обе стороны от катионных сеток (рис. 3), образуют нейтральные слои, перпендикулярные направлению $[001]$ в кристалле. Две независимые молекулы воды, включённые в координационное окружение атомов Np^1 и Np^3 , являются донорами протонов в водородных связях (табл. 4), дополнительно связывающих составные части структуры в слоях.

Сравним строение **1** со строением бензоата нептуноила состава $[(\text{NpO}_2)(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ [2, 3].

Структура $[(\text{NpO}_2)(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ слоистого типа содержит четыре кристаллографически независимые формульные единицы, при этом все атомы Np имеют координационное окружение одинакового состава. Экваториальная плоскость пентагональных бипирамид всех четырёх атомов Np содержат два атома кислорода соседних катионов NpO_2^+ , два атома кислорода двух бензоат-ионов и молекулу воды. Разница в строении КП атомов нептуния заключается лишь в том, что для атома Np^3 наблюдается иной порядок расположения атомов кислорода в экваториальном поясе бипирамиды, здесь молекула воды располагается между двумя группировками NpO_2 . В КП других атомов Np молекула воды располагается между

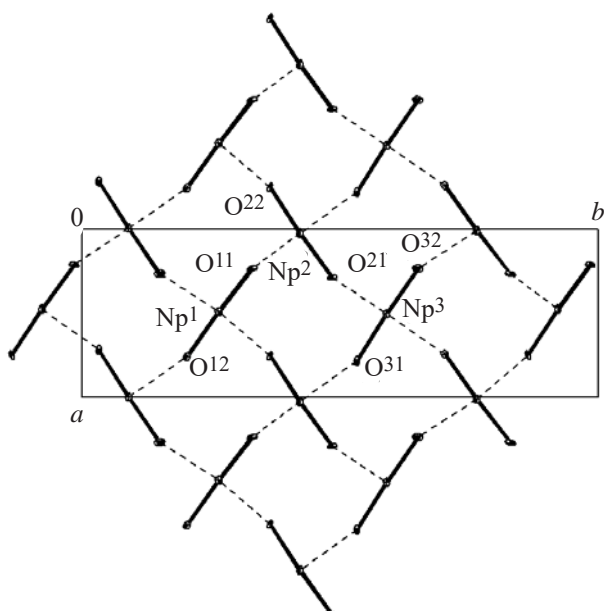


Рис. 2. Катионная сетка в структуре 1. Проекция на плоскость (110).

группировкой NpO_2 и анионом. Расстояния $\text{Np}=\text{O}$ в группировках NpO_2 находятся в пределах от 1.82(1) до 1.87(1) Å, а углы $\text{O}=\text{Np}=\text{O}$ – от 179.0(6) до 175.1(6)°. В экваториальных плоскостях КП атомов Np расстояния $\text{Np}-\text{O}$ изменяются от 2.40(1) до 2.50(1) Å для «ильных» атомов кислорода, от 2.39(1) до 2.53(1) Å для атомов кислорода бензоат-ионов и от 2.52(1) до 2.58(2) Å для молекул воды. КК взаимодействие приводит к образованию искаженных квадратных катионных сеток, параллельных (010). Расстояния $\text{Np}\cdots\text{Np}$ находятся в пределах от 4.015(1) до 4.238(1) Å.

В исследованном соединении 1 координационное окружение атомов Np^1 и Np^3 такое же, как у атомов Np^1 , Np^2 и Np^4 в бензоате $[(\text{NpO}_2)(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$. Замена одной молекулы воды на N-донорный лиганд пиридин не приводит к изменению характера КК взаимодействия, однако разброс в межатомных расстояниях $\text{Np}\cdots\text{Np}$ в 1 меньше (табл. 2), чем в бензоате. В 1 катионная сетка гофрирована и условная плоскость, объединяющая все атомы Np , имеет перегибы $\sim 143^\circ$, как это видно на рис. 3. Гофрировка возникает под влиянием двух факторов: «стягивания» мостиковыми анионами и дополнительного наложения водородного взаимодействия. В бензоате $[(\text{NpO}_2)(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ катионная

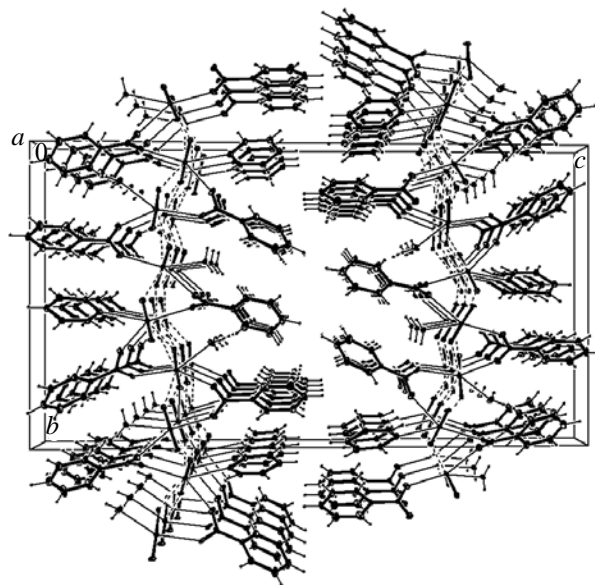


Рис. 3. Упаковка молекул в структуре 1. Пунктирными линиями показаны КК связи.

сетка сильно искажена и среднеквадратичная плоскость, рассчитанная через все атомы Np , неплоская в пределах ± 0.892 Å.

Кристаллическая структура соединения 2 состоит из катионов NpO_2^+ , салицилат-ионов $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ и молекул фенантролина, связанных в электронейтральные бесконечные цепочки $[(\text{NpO}_2)(\text{phen})(\text{HOC}_7\text{H}_4\text{O}_2)]_n$.

Атом Np^1 в структуре имеет координационное окружение в виде пентагональной бипирамиды, в экваториальную плоскость которой включены два атома кислорода от двух салицилат-ионов, один атом кислорода от соседнего катиона NpO_2^+ и два атома азота фенантролина (рис. 4). Длины связей внутри КП атома Np^1 приведены в табл. 3. КК взаимодействие связывает катионы NpO_2^+ в цепочки, вытянутые вдоль направления [010] в кристалле.

Анион $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ является бидентатно-мостиковым лигандом и связывает соседние в катионной цепочке группы NpO_2 . Длины связей и валентные углы в анионе приведены в табл. 3. Длины связей в карбоксилатной группе COO сильно различаются из-за включения атома кислорода O^2 в качестве акцептора протона в очень прочную внутримолекулярную водородную связь с OH -группой (рис. 4, табл. 4). Группа COO повёрнута

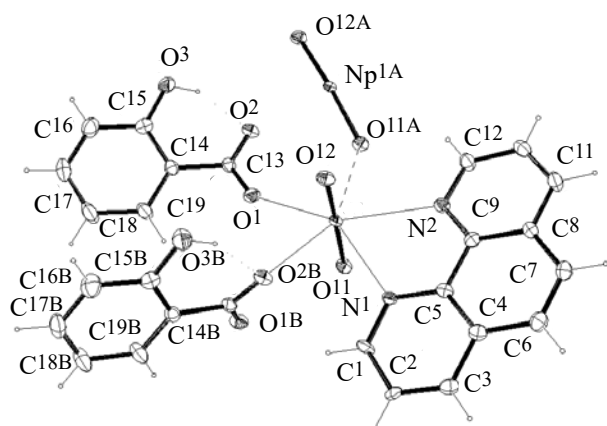


Рис. 4. Координационное окружение атома Np^1 в структуре $[NpO_2(phen)(HOC_7H_4O_2)]$ (**2**). Эллипсоиды температурных смещений даны с 50%-ной вероятностью. Пунктирными линиями показаны КК и водородные связи. Операции симметрии: А – $(-x + 1/2, y - 1/2, z)$; В – $(-x + 1/2, y + 1/2, z)$.

относительно плоскости фенольного остатка на угол $19.7(4)^\circ$.

Молекулярный лиганд фенантролин имеет длины связей и валентные углы такие же, как в других структурах, например в исследованных ранее комплексах бензоата, *o*-фторбензоата и *n*-фторбензоата $Np(V)$ с фенантролином [8]. Молекулярный лиганд плоский в пределах $\pm 0.103(4)$ [отклонение атома C^2], средняя длина связей $C-N$ равна $1.342(5)$ Å, связей $(C-C)_{цикл} - 1.403(6)$ Å.

Салицилат-ионы, связывая соседние в катионной цепочке группы NpO_2 , способствуют тому, что цепочки становятся неплоскими. Иными словами, катионы NpO_2^+ с атомами Np^{1A} и Np^{1B} (рис. 5) лежат в плоскости, которая образует с плоскостью катионов с атомами Np^1 , Np^{1C} и Np^{1D} двугранный угол $\sim 116^\circ$. Салицилат-ионы располагаются с внутренней стороны цепочек, а молекулы координационно-связанного фенантролина – с наружной стороны (рис. 6).

Сопоставим строение салицилата **2** со строением бензоатов и фторпроизводных бензоатов нептуноила в комплексах с фенантролином [8].

Сравнение строения бензоата $[(NpO_2)_2(phen)_2(C_7H_4O_2)_2]$ [8] и салицилата **2** показало, что при переходе от бензоата к салицилату КК сохраняется, но димерные катионы $Np_2O_4^{2+}$ размыкаются и образуются катионные цепочки. По-видимому, это происходит под влиянием ги-

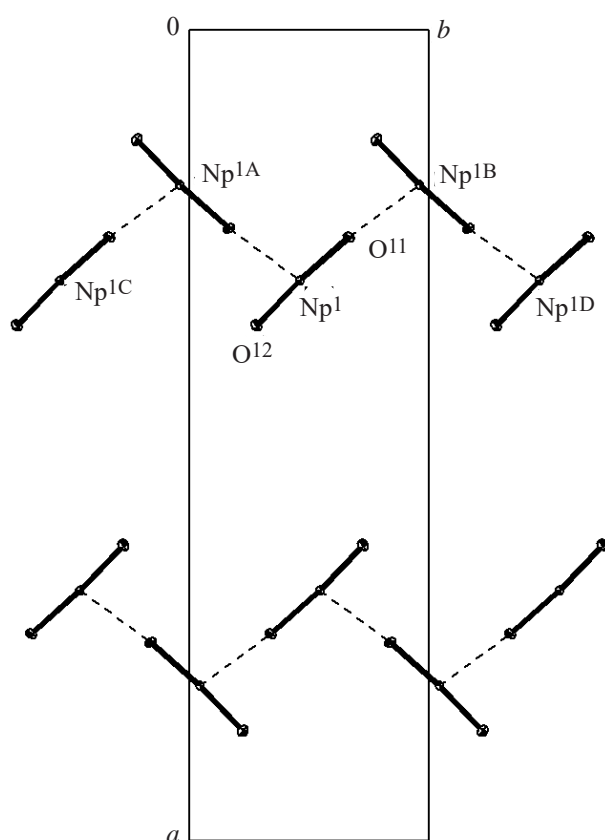


Рис. 5. Катионные цепочки в структуре **2**, проекция на плоскость (110).

дроксо-группы, хотя в бензоате $[(NpO_2)_2(phen)_2(o-FC_7H_4O_2)_2]$ наличие атома фтора в *орто*-положении безольного кольца не приводит к изменению структуры, димерные катионы $Np_2O_4^{2+}$ сохраняются. Внутри КП атомов Np^1 в соединениях **2**, $[(NpO_2)_2(phen)_2(C_7H_4O_2)_2]$ и фторпроизводных бензоата $Np(V)$ $[(NpO_2)_2(phen)_2(o-FC_7H_4O_2)_2]$ не наблюдается сколько-нибудь заметной разницы в средних длинах связей $Np-O$ с анионами $HOC_6H_4COO^-$, $C_6H_5COO^-$, *o*- $FC_6H_4COO^-$ и *p*- $FC_6H_4COO^-$.

Как уже отмечалось выше, влияние внутримолекулярного водородного связывания с гидроксогруппой в структуре **2** проявляется в заметном различии длин связей в карбоксилатной группе аниона (табл. 3). Нарушение делокализации отрицательного заряда в группе COO^- приводит к некоторому упрочнению связи Np^1-O в экваториальном поясе бипирамиды с атомом кислорода O^2 , задействованным в водородном взаимодействии

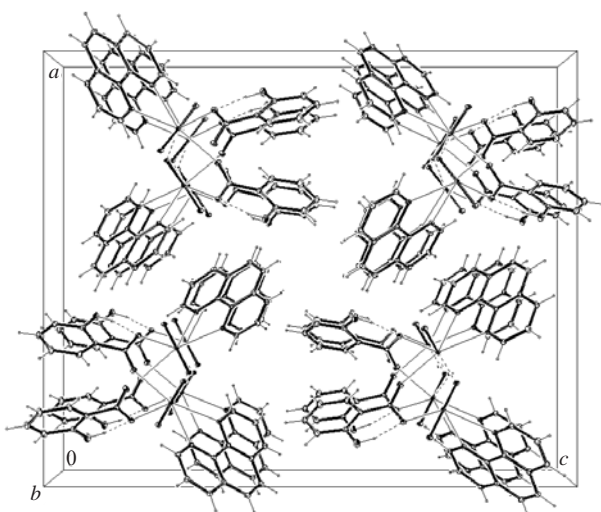


Рис. 6. Упаковка молекул в структуре 2. Цепочки $[(\text{NpO}_2)(\text{phen})(\text{HOOC}_7\text{H}_4\text{O}_2)]_n$ вытянуты вдоль оси b кристалла.

(рис. 1). Поворот группы COO относительно плоскости бензольного кольца, по-видимому, обусловлен мостиковой функцией аниона, связывающего два соседних в цепочке катиона NpO_2^+ . Салицилат-анион (связь $\text{Np}^1\text{—O}^1$) практически лежит в экваториальной плоскости бипирамиды [двугранный угол $20.0(2)^\circ$], второй анион (связь $\text{Np}^1\text{—O}^{2A}$) расположен почти перпендикулярно [угол $82.4(1)^\circ$]. В бензоатах и фторбензоатах анионы плоские и образуют с экваториальной плоскостью бипирамид углы $\sim 53^\circ$.

Сравнение геометрических характеристик катионных связей показало, что большая разница в длинах связей $\text{Np}=\text{O}$, найденная в димерных катионах $\text{Np}_2\text{O}_4^{2+}$, сохраняется и в цепочках 2: $\Delta = 0.060 \text{ \AA}$ в $[(\text{NpO}_2)_2(\text{phen})_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2)_2]$, $\Delta = 0.064 \text{ \AA}$ в $[(\text{NpO}_2)_2(\text{phen})_2(o\text{-FC}_7\text{H}_4\text{O}_2)_2]$, $\Delta = 0.063 \text{ \AA}$ в $[(\text{NpO}_2)_2(\text{phen})_2(p\text{-FC}_7\text{H}_4\text{O}_2)_2]$ и $\Delta = 0.069 \text{ \AA}$ в 2. Угол $\text{O}=\text{Np}=\text{O}$ практически не меняется, зато катионная связь $\text{Np}—\text{O}_{\text{yl}}$ в экваториальной плоскости изменяется заметно. Самая слабая связь [$2.4956(16)$ и $2.498(4) \text{ \AA}$] в o - и n -фторбензоатах, самая прочная – в салицилате [$2.428(3) \text{ \AA}$].

Вдоль цепочек $[(\text{NpO}_2)(\text{phen})(\text{HOOC}_7\text{H}_4\text{O}_2)]_n$ в структуре 2 возникает взаимодействие между π -системами колец А и С фенантролина (рис. 1). Расчёты, проведенные с использованием программ OLEX2 [14], показали, что расстояние между центрами колец составляет $\sim 3.60 \text{ \AA}$ и сдвиг колец от-

носительно друг друга равен 1.485 \AA , т.е. они перекрываются на треть.

Следует отметить, что в цепочечных кристаллических структурах, в которых также присутствует и КК взаимодействие, в зависимости от того, как основные структурообразующие элементы (анионы и катионы) связываются друг с другом, либо катионные цепочки могут быть плоские, либо катионы NpO_2^+ располагаются в параллельных плоскостях, либо в плоскостях под углом друг к другу, как в структуре 2. Например, в структуре гликолята нептуноила $[\text{NpO}_2(\text{bipy})(\text{OOC}_2\text{H}_2\text{OH})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [15], основной структурообразующий мотив – нептуноилгликолятные цепочки, в которых катионы также объединяются через КК связи. КК цепочки располагаются в плоскостях, двугранный угол между которыми равен $145.5(1)^\circ$. Наклон плоскостей возникает из-за объединения анионами катионов NpO_2^+ из разных плоскостей, так же как и в кристалле 2. В структуре гликолята возникает взаимодействие между π -системами колец бипиридина из соседних цепочек. Кольца перекрываются на треть и расстояние между центрами колец равно 3.53 \AA . Возможно, взаимодействие между π -системами колец из соседних цепочек в какой-то мере влияет на то, что двугранный угол между плоскостями из катионов NpO_2^+ в структуре гликолята гораздо больше, чем в структуре 2, так как в салицилате π -стекинг возникает вдоль цепочек.

В КП атома Np^1 гликолята разница в длинах связей $\text{Np}=\text{O}$ ($\Delta = 0.048 \text{ \AA}$) меньше, чем в структуре 2, угол $\text{O}=\text{Np}=\text{O}$ равен $176.1(2)^\circ$, а длина катионной связи $\text{Np}—\text{O}_{\text{yl}}$ равна $2.458(4) \text{ \AA}$. Наблюдается заметная разница в длинах связей $\text{Np}—\text{N}$ в КП атомов нептуния в структурах 2 и гликолята: $\Delta = 0.048 \text{ \AA}$ для фенантролина в 2 и $0.071(6) \text{ \AA}$ для бипиридина в гликоляте $[\text{NpO}_2(\text{bipy})(\text{OOC}_2\text{H}_2\text{OH})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Поскольку в структурах бензоатов $[(\text{NpO}_2)_2(\text{phen})_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2)_2]$ и $[(\text{NpO}_2)_2(\text{phen})_2(o\text{-FC}_7\text{H}_4\text{O}_2)_2]$ связи $\text{Np}—\text{N}$ выравнены, можно полагать, что большой разброс в длинах связей в 2 и гликоляте происходит под влиянием π -стекинга.

Таким образом, исследовано строение двух новых соединений Np(V) с молекулярными N-донорными лигандами – пиридином и фенантролином: бензоата состава $[(\text{NpO}_2)_3(\text{py})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1) и o -оксибензоата (салици-

лата) состава $[(\text{NpO}_2)(\text{phen})(\text{НОС}_7\text{H}_4\text{O}_2)]$ (**2**). В структуре **1** образуются квадратные катионные сетки, как в простом бензоате Np(V) . Замена бензоат-иона на салицилат-ион, гидроксогруппа которого образует прочную внутримолекулярную водородную связь с одним из атомов кислорода карбоксильной группы, приводит к образованию цепочечной структуры **2**.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чарушникова И.А., Афоняева Т.В., Перминов В.П., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1992. Т. 34, № 6. С. 7.
2. Krot N.N., Charushnikova I.A., Grigoriev M.S. // 22èmes Journées des Actinides (Program and Abstracts). Méribel, France, 1992. P. 35.
3. Григорьев М.С. Дис. ... д.х.н. М.: ИФХ РАН, 1995.
4. Бессонов А.А., Крот Н.Н., Григорьев М.С., Макаренков В.И. // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 3. С. 202.
5. Charushnikova I.A., Krot N.N., Starikova Z.A. // Radiochim. Acta. 2007. Vol. 95, N 3. P. 495.
6. Cousson A., Dabos S., Abazli H. et al. // J. Less-Common Met. 1984. Vol. 99, N 2. P. 233.
7. Grigoriev M.S., Krot N.N., Bessonov A.A., Suponitsky K.Yu. // Acta Crystallogr. Sect. E. 2007. Vol. 63, N 2. P. m561.
8. Чарушникова И.А., Крот Н.Н., Григорьев М.С. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 3. С. 223.
9. Charushnikova I.A., Grigoriev M.S., Krot N.N. // Radiochim. Acta. 2011. Vol. 99, N 4. P. 197.
10. Sheldrick G.M. SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
11. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. A. 2008. Vol. 64, N 1. P. 112–122.
12. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. C. 2015. Vol. 71, N 1, P. 3–8.
13. Nardelli M. // J. Appl. Crystallogr. 1999. Vol. 21, N 3. P. 563–571.
14. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // J. Appl. Crystallogr. 2009. Vol. 42, N 2. P. 339.
15. Charushnikova I.A., Krot N.N., Starikova Z.A. // Radiochim. Acta. 2009. Vol. 97, N 10. P. 587.