

НИТРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НЕПТУНИЯ(V) С КАТИОНАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ВО ВНЕШНЕЙ СФЕРЕ

© 2020 г. И. А. Чарушникова^{a,*}, М. С. Григорьев^a, А. М. Федосеев^a,
А. А. Бессонов^a, К. А. Лысенко^b

^a Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4;

^b Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, 119071, Москва, ул. Вавилова, 28
*e-mail: charushnikovai@ipc.rssi.ru

Получена 05.03.2019, после доработки 19.04.2019, принята к публикации 20.04.2019

Выделены в кристаллическом виде и исследованы методом рентгеноструктурного анализа нитратные комплексы пентавалентного нептуния со щелочными катионами во внешней сфере состава $\text{Li}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II), $\text{Cs}_3[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III), $\text{NaRb}_5[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (IV). В комплексах осуществляется катион-катионное (КК) взаимодействие ионов NpO_2^+ , приводящее к образованию квадратных (I, II) или тригонально-гексагональных (III, IV) катионных сеток. Атомы Np в структурах I–IV имеют координационное окружение в виде гексагональных бипирамид, экваториальную плоскость которых формируют атомы кислорода двух бидентатно-циклических нитрат-ионов и двух соседних катионов NpO_2^+ . Высокое качество монокристалла соединения II позволило провести прецизионный рентгенодифракционный эксперимент ($2\theta_{\text{max}} = 120^\circ$) и впервые для соединения Np осуществить исследование распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Приведены ИК и электронный спектр поглощения соединения II.

Ключевые слова: нептуний(V), синтез, кристаллическая структура, катион-катионное взаимодействие, распределение электронной плотности, электронные спектры поглощения, ИК спектры

DOI: 10.31857/S0033831120020021

Нитратные соединения нептуния(V) исследованы довольно подробно, однако структурно охарактеризованы всего пять соединений:

$[(\text{NpO}_2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1], $[\text{NpO}_2(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2(\text{NO}_3)]$ [2], $\text{Cs}_4[(\text{NpO}_2)_2\text{Cl}_4\text{NpO}_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ [3], анионный нитратный комплекс $\text{La}(\text{NpO}_2)_3(\text{NO}_3)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [4] и смешанно-элементный Th(IV)/Np(V) нитрат состава $[\text{H}_3\text{O}][\text{Th}_2(\text{NpO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_9(\text{NO}_3)_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5]. Принимая во внимание, что в технологии и лабораторной практике используются в основном азотнокислые растворы нептуния, представляется целесообразным расширить круг изученных анионных нитратных комплексов нептуноила с внешнесферными катионами различной природы.

Была предпринята попытка выделить кристаллы нитратов Np(V) с катионами щелочных метал-

лов от Li^+ до Cs^+ во внешней сфере. Были получены соединения состава $\text{Li}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II), $\text{Cs}_3[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III), $\text{NaRb}_5[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (IV).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все соединения, за исключением II, были синтезированы по единой методике: к раствору ~0.05 моль/л NpO_2NO_3 , полученному растворением гидроксида нептуноила, осаждённого из запасного раствора Np(V) раствором гидроксида натрия с последующей промывкой водой, в 0.3 моль/л HNO_3 , добавляли нитрат соответствующего катиона до концентрации последнего ~0.5–1.0 моль/л и оставляли при комнатной температуре для медленной кристаллизации. Цвет всех полученных комплексов с катионами щелочных металлов охарактеризовать как светло-желтый.

Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	I	II	III	IV
Формула	$H_4N_2O_{10}LiNp$	$H_4N_2O_{10}NaNp$	$H_2N_6O_{25}Cs_3Np_3$	$H_8N_{12}O_{52}NaRb_3Np_6$
<i>M</i>	435.99	452.04	1595.81	2880.52
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Тригональная	Моноклинная
Пространственная группа.	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P3</i>	<i>P2₁/n</i>
Параметры ячейки:				
<i>a</i> , Å	22.4581(8)	23.0536(5)	8.1654(1)	8.1743(2)
<i>b</i> , Å	5.8974(2)	6.0016(1)	8.1654(1)	20.6898(6)
<i>c</i> , Å	5.8124(2)	6.0159(1)	12.1520(4)	14.1987(3)
β , град	92.089(2)	91.1531(9)	90	90.083(2)
<i>V</i> , Å ³ ; <i>Z</i>	769.31(5); 4	832.18(3); 4	701.67(3); 1	2401.35(10); 2
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	3.764	3.608	3.777	3.984
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$, мм ⁻¹	8.792	8.177	10.851	13.408
Количество измеренных/независимых отражений	6385/1720	79480/5278	9825/1713	36630/10448
Количество независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$	1542	4253	1311	7156
Количество уточняемых параметров	72	73	58	322
$R(F)$; $wR(F^2)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0304; 0.0809	0.0098; 0.0217	0.0570; 0.1662	0.0630; 0.1428
$R(F)$; $wR(F^2)$ [весь массив]	0.0327; 0.0827	0.0147; 0.0231	0.0738; 0.1821	0.1004; 0.1594
<i>GOOF</i>	1.120	1.066	1.059	1.050
$\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}$, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	8.499; -2.964	2.153; -1.841	7.833; -4.893	5.852; -10.460

Монокристаллы натриевого соединения **II** получены при очень медленном испарении при комнатной температуре водного раствора, содержащего эквимольные количества NaNO_3 и NpO_2NO_3 , (pH 6–7). Электронный спектр поглощения (ЭСП) кристаллического **II** измеряли по стандартной методике [6], приготавливая спрессованные образцы с использованием предварительно плавленого для удаления следов влаги NaCl в качестве материала матрицы. Содержание $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в образце составляло около 2.8 мас%. Поскольку при съёмке ЭСП кристаллических соединений важным обстоятельством является достижение максимально возможного равномерного распределения вещества по объёму таблетки, чтобы убедиться в этом, производили несколько последовательных измерений до получения воспроизводимого по интенсивности светопоглощения спектра. После каждого измерения таблетку-образец соединения **II** возвращали в агатовую ступку, тщательно растирали и заново спрессовывали образец. Параллельно регистрировали ИК спектры образца соединения **II** с целью убедиться в их идентичности и, таким образом, в отсутствии твердофазного взаимодействия исследуемого вещества с материалом матрицы. Измерение ЭСП образцов, содер-

жащих $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-3100. Регистрацию ИК спектров осуществляли при помощи спектрометра Specord-M80.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Каппа Арех II (излучение MoK_α) при 100 К. Измерены интенсивности рефлексов в полусфере обратного пространства. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [7]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [8]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2014 [9]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы Н молекул воды в структурах **I** и **II** локализованы из разностного Фурье-синтеза и уточнены с $U_{\text{H}} = 1.5U_{\text{экви}}(\text{O})$ и ограничением расстояний O–H и углов H–O–H. В кристалле соединения **III** катион цезия Cs^2 и молекула воды (атом O^{1w}) размещаются в одной и той же позиции. Уточнение их позиционных и температурных параметров проводили

Таблица 2. Некоторые длины связей (d) и валентные углы (ω) в структурах $\text{Li}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**I**), $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**II**) и $\text{Cs}_3[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**III**)^a

Соединение	I	II	III	Соединение	I	II	III
Связь	$d, \text{Å}$			Угол	$\omega, \text{град}$		
$\text{Np}^1=\text{O}^1$	1.836(2)·2	1.8442(5)·2	1.835(6)·2	$\text{O}^1\text{Np}^1\text{O}^{1a}$	180.0	180.0	180.0
$\text{Np}^1-\text{O}^{1b}$	2.440(2)·2	2.4673(5)·2	2.408(6)·2	$\text{O}^{1b}\text{Np}^1\text{O}^2$	65.93(9)·2	66.269(16)·2	66.7(3)·2
Np^1-O^2	2.565(3)·2	2.6017(5)·2	2.527(13)·2	$\text{O}^{1c}\text{Np}^1\text{O}^3$	66.64(8)·2	65.643(16)·2	65.2(4)·2
Np^1-O^3	2.628(3)·2	2.5847(5)·2	2.533(13)·2	$\text{O}^2\text{Np}^1\text{O}^3$	48.85(8)·2	48.997(16)·2	50.3(4)·2
N^1-O^2	1.276(4)	1.2565(7)	1.254(16)	$\text{O}^2\text{N}^1\text{O}^3$	116.1(3)	117.03(5)	117.8(17)
N^1-O^3	1.257(4)	1.2655(7)	1.257(16)	$\text{O}^2\text{N}^1\text{O}^4$	121.7(3)	121.44(5)	121(2)
N^1-O^4	1.237(4)	1.2386(7)	1.205(17)	$\text{O}^3\text{N}^1\text{O}^4$	122.2(3)	121.53(5)	121(2)
$\text{Np}^1 \cdots \text{Np}^{1d}$	4.1401	4.2488	4.0827	$\text{Np}^1\text{O}^1\text{Np}^{1d}$	150.72(13)	160.22(3)	148.1(3)

^a Операции симметрии: **I**: a – (3/2–x, 3/2–y, 1–z); b – (3/2–x, y–1/2, 1/2–z); c – (x, 2–y, z+1/2); d – (3/2–x, y+1/2, 1/2–z). **II**: a – (1/2–x, 3/2–y, 1–z); b – (1/2–x, y+1/2, 3/2–z); c – (x, 1–y, z–1/2); d – (1/2–x, y–1/2, 3/2–z). **III**: a – (1–x, 1–y, 1–z); b – (y, –x+y, 1–z); c – (1–y, 1+x–y, z); d – (–x+y, 1–x, z)

Таблица 3. Длины связей (d) и валентные углы (ω) в КП атомов Np структуры $\text{NaRb}_5[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**IV**)^a

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
$\text{Np}^1=\text{O}^1$	1.853(9)	$\text{Np}^2=\text{O}^3$	1.846(8)	$\text{Np}^3=\text{O}^5$	1.851(8)
$\text{Np}^1=\text{O}^2$	1.864(9)	$\text{Np}^2=\text{O}^4$	1.860(9)	$\text{Np}^3=\text{O}^6$	1.855(9)
$\text{Np}^1-\text{O}^{5a}$	2.415(8)	$\text{Np}^2-\text{O}^{1c}$	2.428(9)	$\text{Np}^3-\text{O}^{3d}$	2.409(9)
$\text{Np}^1-\text{O}^{6b}$	2.436(9)	Np^2-O^2	2.388(9)	Np^3-O^4	2.372(9)
Np^1-O^7	2.514(8)	$\text{Np}^2-\text{O}^{13}$	2.554(9)	$\text{Np}^3-\text{O}^{19}$	2.525(9)
Np^1-O^8	2.563(9)	$\text{Np}^2-\text{O}^{14}$	2.534(9)	$\text{Np}^3-\text{O}^{20}$	2.584(9)
$\text{Np}^1-\text{O}^{10}$	2.564(9)	$\text{Np}^2-\text{O}^{16}$	2.565(8)	$\text{Np}^3-\text{O}^{22}$	2.561(8)
$\text{Np}^1-\text{O}^{11}$	2.541(8)	$\text{Np}^2-\text{O}^{17}$	2.553(9)	$\text{Np}^3-\text{O}^{23}$	2.562(9)
$\text{Np}^1 \cdots \text{Np}^2$	4.0999	$\text{Np}^2 \cdots \text{Np}^3$	4.0728	$\text{Np}^3 \cdots \text{Np}^1$	4.1137(5)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
$\text{O}^1\text{Np}^1\text{O}^2$	178.8(4)	$\text{O}^3\text{Np}^2\text{O}^4$	178.4(4)	$\text{O}^5\text{Np}^3\text{O}^6$	177.6(4)
$\text{O}^{5a}\text{Np}^1\text{O}^8$	63.5(3)	$\text{O}^{1c}\text{Np}^2\text{O}^{13}$	66.9(3)	$\text{O}^{3d}\text{Np}^3\text{O}^{19}$	64.7(3)
$\text{O}^{5a}\text{Np}^1\text{O}^{11}$	64.6(3)	$\text{O}^{1c}\text{Np}^2\text{O}^{16}$	65.1(3)	$\text{O}^{3d}\text{Np}^3\text{O}^{22}$	63.6(3)
$\text{O}^{6b}\text{Np}^1\text{O}^7$	65.1(3)	$\text{O}^2\text{Np}^2\text{O}^{14}$	65.8(3)	$\text{O}^4\text{Np}^3\text{O}^{20}$	66.7(3)
$\text{O}^{6b}\text{Np}^1\text{O}^{10}$	67.7(3)	$\text{O}^2\text{Np}^2\text{O}^{17}$	64.5(3)	$\text{O}^4\text{Np}^3\text{O}^{23}$	66.7(3)
$\text{O}^7\text{Np}^1\text{O}^8$	50.3(2)	$\text{O}^{13}\text{Np}^2\text{O}^{14}$	49.9(3)	$\text{O}^{19}\text{Np}^3\text{O}^{20}$	49.5(3)
$\text{O}^{10}\text{Np}^1\text{O}^{11}$	49.7(2)	$\text{O}^{16}\text{Np}^2\text{O}^{17}$	49.5(2)	$\text{O}^{22}\text{Np}^3\text{O}^{23}$	49.7(3)
$\text{Np}^1\text{O}^1\text{Np}^{2b}$	147.0(5)	$\text{Np}^2\text{O}^3\text{Np}^{3a}$	148.9(5)	$\text{Np}^3\text{O}^5\text{Np}^{1d}$	148.5(5)
$\text{Np}^1\text{O}^2\text{Np}^2$	149.0(5)	$\text{Np}^2\text{O}^4\text{Np}^3$	148.2(5)	$\text{Np}^3\text{O}^6\text{Np}^{1c}$	146.7(5)

^a Операции симметрии: a – (1+x, y, z); b – (x+1/2, –y+1/2, z+1/2), c – (x–1/2, –y+1/2, z–1/2); d – (x–1, y, z).

с половинными кратностями, атомы Н у молекулы воды **III** не локализовывали. В структуре **IV** позиции атомов Н у молекулы воды O^{1w} локализованы из Фурье-синтеза, у молекулы воды O^{2w} найдены с помощью программы [10].

Кристаллы нитрата Np(V) с катионами K^+ во внешней сфере оказались сростками, что не позволило выделить подходящий для РСА кристалл. Соединение с катионами Rb^+ во внешней сфере рентгеноаморфно.

Основные кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы в структурах **I–IV** приведены в табл. 2, 3. Координаты атомов депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных, депоненты CCDC 1896397–1896400.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение комплексов $\text{Li}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I**) и $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**II**).** Нитраты

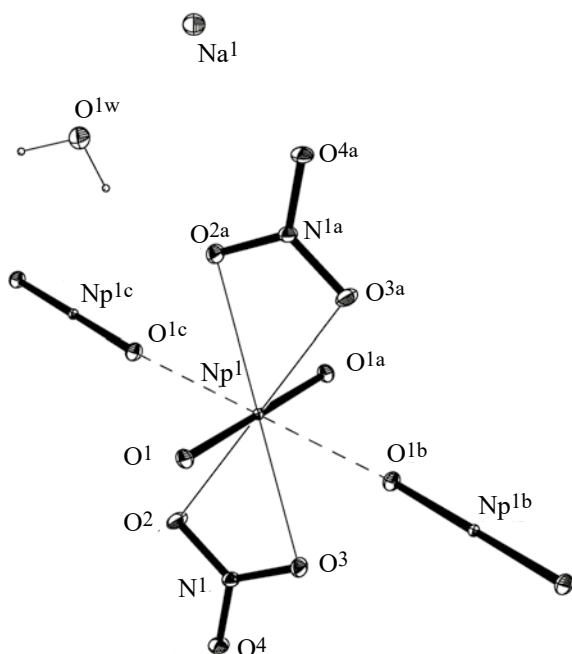


Рис. 1. Фрагмент структуры $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II). Эллипсоиды температурных смещений даны с вероятностью 50%. Пунктирными линиями показаны КК связи. Операции симметрии: а – $(1/2-x, 3/2-y, 1-z)$; б – $(1/2-x, 1/2+y, 3/2-z)$; с – $(x, 1-y, z-1/2)$.

$\text{Li}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) и $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II) изоструктурны, они состоят из комплексных анионов $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]^{n-}$, катионов Li^+ (или Na^+) и молекул воды.

Атомы Np в обеих структурах расположены в центрах инверсии (позиция 4с) и имеют координационное окружение в виде гексагональных бипирамид с атомами кислорода групп NpO_2 в апикальных позициях. Экваториальную плоскость бипирамид формируют атомы кислорода двух нитрат-ионов и двух соседних катионов NpO_2^+ . Координационный полиэдр (КП) атомов Np и нумерация атомов в структурах I и II показаны на рис. 1 на примере натриевого соединения. Длины связей внутри координационного окружения атомов Np представлены в табл. 2. Отклонения атомов кислорода от среднеквадратичной плоскости экваториального окружения диоксокатионов NpO_2^+ не превышают $0.184(2)$ Å (I), $0.1465(4)$ Å (II).

В структурах I и II катионы NpO_2^+ участвуют в катион-катионном (КК) взаимодействии, выступая одновременно в роли координационного центра для двух соседних диоксокатионов и бидентат-

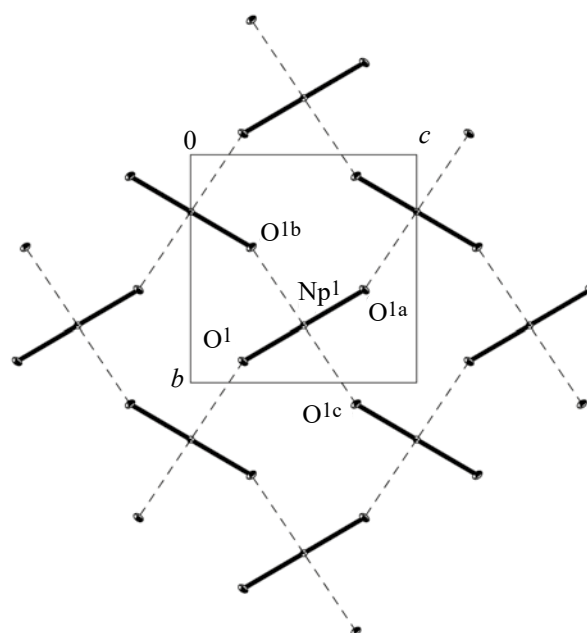


Рис. 2. Катионная сетка в структуре $\text{Li}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I). Проекция на плоскость (011). Пунктирными линиями показаны КК связи. Операции симметрии: а – $(3/2-x, 3/2-y, 1-z)$; б – $(3/2-x, y-1/2, 1/2-z)$; с – $(x, 2-y, 1/2+z)$.

но-мостикового лиганда, связываясь в квадратные сетки, представленные на рис. 2 на примере литиевого соединения. Подобные катионные сетки присутствуют во многих соединениях пятивалентного нептуния [11]. Бидентатно-циклические нитрат-ионы располагаются по обе стороны катионных сеток, в результате образуются анионные слои $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_n^{n-}$, перпендикулярные направлению $[100]$ в кристаллах I и II.

Атомы Li (I) [или Na (II)] локализируются в частных позициях на осях второго порядка, их окружение в виде искажённых октаэдров формируют атомы кислорода четырёх молекул воды [длины связей $\text{Li}-\text{O}^w$ $2.029(7)$ и $2.120(3)$ Å; длины связей $\text{Na}-\text{O}^w$ $2.3271(7)$ и $2.3467(6)$ Å] и двух атомов кислорода O^4 нитрат-ионов из соседних слоёв $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_n^{n-}$ [длины связей $\text{Li}-\text{O}_{\text{nitrate}}$ $2.378(8)$ Å, $\text{Na}-\text{O}_{\text{nitrate}}$ $2.4360(6)$ Å]. Полиэдры Li и Na связываются общими рёбрами $[\text{O}^{1w} \cdots \text{O}^{1w}]$ в зигзагообразные цепочки вдоль направления $[001]$, расположенные между слоями. Межатомные расстояния $\text{Li} \cdots \text{Li}$ в цепочках равны $3.039(6)$ Å, $\text{Na} \cdots \text{Na} - 3.2269(4)$ Å. Водородные связи с участием молекул воды и ато-

Таблица 4. Водородные связи с молекулами воды в структурах **I** и **II**

D–H...A	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D–H...A, град	Операция симметрии для A
Li[NpO ₂ (NO ₃) ₂] ₂ ·2H ₂ O (I)					
O ^{1w} –H ¹ ...O ²	0.843(19)	1.98(3)	2.770(4)	155(6)	1/2–x, 3/2+y, 3/2–z
O ^{1w} –H ² ...O ⁴	0.850(19)	2.42(6)	2.982(4)	124(5)	
Na[NpO ₂ (NO ₃) ₂] ₂ ·2H ₂ O (II)					
O ^{1w} –H ¹ ...O ³	0.854(16)	2.039(17)	2.8142(8)	151(2)	1/2–x, 3/2+y, 1–z
O ^{1w} –H ² ...O ⁴	0.843(16)	2.038(17)	2.8620(8)	165(3)	1/2–x, 1/2+y, 1–z

мов кислорода нитрат-ионов (табл. 4) связывают цепочки из КП атомов Li (или Na) и анионные слои [NpO₂(NO₃)₂]_n^{n–}.

Следует отметить, что в структурах **I**, **II** водородное взаимодействие типа O^w–H...O заметно влияет на длины связей N–O в анионах NO₃[–] и длины связей Np–O_{nit} в КП атомов Np. Например, в структуре **I** Н-связи образуются между молекулами воды гидратной оболочки катионов Li⁺ и нитрат-ионами. В анионе NO₃[–] имеет место заметное различие в длинах связей N¹–O² и N¹–O³ (табл. 2), атом O² как акцептор протона участвует в прочном водородном связывании (табл. 4). Внутри КП атома Np¹ длина связи Np¹–O² заметно короче связи Np¹–O³. Иными словами, для атома кислорода O² ослабление ковалентной связи с атомом азота сопровождается упрочнением координационной связи с атомом нептуния.

Строение комплексов Cs₃[NpO₂(NO₃)₂]₃·H₂O (III**), NaRb₅[NpO₂(NO₃)₂]₆·4H₂O (**IV**).** В структурах **III**, **IV** катионы NpO₂⁺ также участвуют в КК взаимодействии и связываются КК связями в плоские тригонально-гексагональные сетки (рис. 3).

Координационное окружение атома Np в структуре **III** такое же, как в структуре **I** (рис. 1, табл. 2). Отклонение атомов кислорода от экваториальной плоскости гексагональной бипирамиды атома Np не превышает 0.102(7) Å. Межатомное расстояние Np...Np в тригонально-гексагональной катионной сетке структуры **III** меньше, чем в квадратной сетке структур **I** и **II** (табл. 2). Бидентатно-циклические нитрат-ионы располагаются по обе стороны плоской катионной сетки, образуя анионные слои [NpO₂(NO₃)₂]_n^{n–}, параллельные плоскости (110) в кристалле, катионы Cs⁺ располагаются в каналах вдоль оси *c*.

В структуре **III** локализованы два независимых катиона Cs⁺. Оба атома щелочного металла находятся на осях третьего порядка, атом Cs¹ в пози-

ции 2с, атом Cs² в позиции 2d. Атом Cs¹ локализуется в гексагональном канале, и его окружение формируют атомы кислорода одного анионного слоя. Атом Cs² локализуется между анионными слоями, его координационное окружение в виде тригональной призмы формируют по три концевых атома нитрат-ионов из соседних слоёв, длины связей Cs²–O⁴ равны 3.04(2) Å. Как отмечалось выше, в кристалле этот катион Cs⁺ делит позицию с молекулой воды, следовательно, она разупорядочена относительно оси 3. Молекула воды образует слабые водородные связи типа O^{1w}–H...O⁴.

Был проведён сравнительный анализ координационного окружения катионов Cs⁺ в структуре с использованием программы TOPOS [12]. Анализ подтвердил КЧ 6 для атома Cs², вклад этих взаимодействий составляет ~100%. Для Cs¹ вклад контактов с атомами O² и O³ составляет ~59%. На расстоянии 3.853(9) Å имеются шесть контактов с атомом кислорода O¹, которые дают вклад ~22%. Ещё ~16% дают вклады шести контактов с атомами кислорода O⁴ на расстояниях 4.43(3) Å, причём

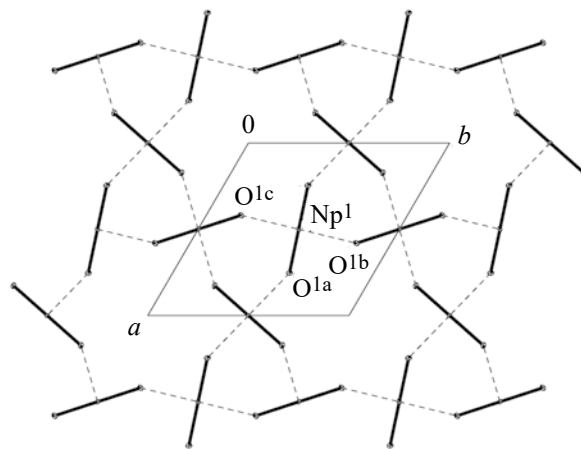


Рис. 3. Катионная сетка в структуре Cs₃[NpO₂(NO₃)₂]₃·H₂O (**III**). Проекция на плоскость (110). Пунктирными линиями показаны КК связи. Операции симметрии: а – (1–x, 1–y, 1–z); б – (1–y, 1+x–y, z); в – (y, –x+y, 1–z).

атомы O⁴ являются непрямыми соседями атома Cs¹.

Структура **IV** состоит из комплексных анионов $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]^-$, катионов Rb⁺, Na⁺ и молекул воды. Присутствие Na⁺ в составе комплекса, по всей видимости, связано с недостаточно полным удалением гидроксида натрия из осадка гидроксида нептуноила путём промывки водой в данном конкретном случае.

Три кристаллографически независимых атома нептуния имеют координационное окружение в виде гексагональных бипирамид с двумя бидентатно-циклическими нитрат-ионами и двумя группами NpO₂ в экваториальной плоскости. На рис. 4 представлено окружение атомов Np¹, Np² и Np³ и нумерация атомов структуре, в табл. 3 приведены длины связей в КП атомов нептуния. Максимальное отклонение атомов кислорода от среднеквадратичной плоскости экватора составляет ±0.188(6), ±0.235(6), ±0.158(6) Å для полиэдров Np¹, Np², Np³ соответственно.

Шесть кристаллографически независимых бидентатно-циклических анионов NO₃⁻ характеризуются такими же, как и в других соединениях, геометрическими характеристиками. Средняя для шести анионов длина связей N–O с координационно связанными атомами кислорода равна 1.265(14) Å, для концевых атомов кислорода средняя длина связей равна 1.227(14) Å. Бидентатные анионы, располагаясь по обе стороны тригонально-гексагональной катионной сетки, образуют анионные слои $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_n^-$.

В структуре **IV** присутствуют три кристаллографически независимых катиона Rb⁺. Атом Rb¹ локализуется в центре симметрии в позиции 2c, атомы Rb² и Rb³ – в общем положении. В целом это даёт 5 атомов рубидия на одну формульную единицу. Координационное окружение атома Rb¹ – 12-вершинник, длины связей внутри полиэдра лежат в пределах 2.981(10)–3.424(10) Å (среднее значение 3.137 Å). КП атома Rb² – 14-вершинник, длины связей лежат в пределах 2.931(10)–3.617(10) Å (среднее значение 3.283 Å). КП атома Rb³ – 9-вершинник, длины связей изменяются от 2.812(9) до 3.774(9) Å (среднее значение 3.145 Å).

Недостаток положительного заряда компенсируется включением в структуру **IV** маленького катиона Na⁺. Атом Na¹ локализуется в центре симме-

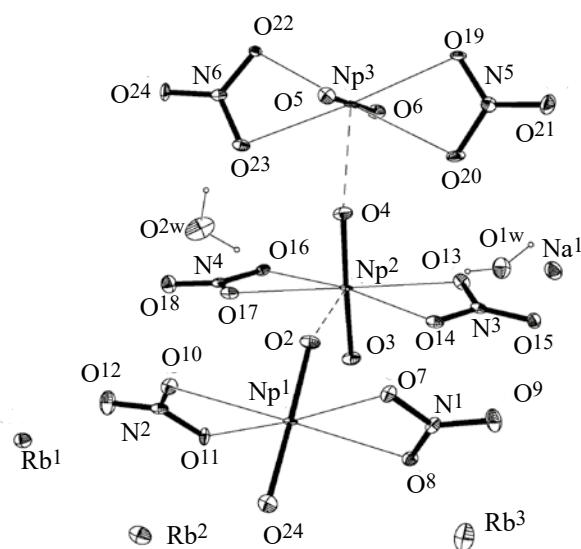


Рис. 4. Фрагмент структуры $\text{NaRb}_5[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**IV**). Эллипсоиды температурных смещений показаны с 30% вероятностью. Пунктирными линиями показаны КК связи.

три в позиции 2d, его кислородное окружение в виде искажённого октаэдра формируют концевые атомы кислорода нитрат-ионов O¹⁸, O²⁴ и молекулы воды O^{1w}. Длины связей внутри КП атома Na¹ лежат в пределах 2.383(9)–2.482(10) Å (среднее значение 2.446 Å).

Катионы Na⁺ и Rb⁺ в кристалле соединения **IV** образуют катионные прослойки между анионными слоями $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_n^-$. Две кристаллографически независимые молекулы воды включены в координационное окружение катионов Na⁺ и Rb⁺ и являются донорами протонов в очень слабом водородном связывании, в котором контакты O^w...O превышают 3 Å. Анализ свободного пространства в кристалле показал, что в структуре **IV** нет места для размещения дополнительных молекул воды.

КК взаимодействие в нитратах Np(V). Распределение электронной плотности в структуре $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II). Взаимная координация катионов NpO₂⁺ весьма часто наблюдается в структурах нитратов пентавалентного нептуния разного состава. Например, в нитрате состава $[(\text{NpO}_2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1] КК взаимодействие приводит к образованию бесконечных лент, содержащих два типа катионов NpO₂⁺. Катионы первого типа являются бидентатными лигандами с пентагонально-бипирамидальным кислородным окружением, второго типа – моно-

дентатными лигандами с гексагонально-бипирамидальным окружением. В кристалле соединения $[\text{NpO}_2(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2(\text{NO}_3)]$ [2] образуются зигзагообразные цепочки, в которых катионы NpO_2^+ являются монодентатными лигандами с пентагонально-бипирамидальным кислородным окружением. В кристалле $\text{Cs}_4[(\text{NpO}_2)_2\text{Cl}_4\text{NpO}_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ [3] один из двух независимых катионов NpO_2^+ является бидентатным лигандом с пентагонально-бипирамидальным кислородным окружением, он скрепляет анионные цепочки состава $[(\text{NpO}_2)_2\text{Cl}_4]^{2n-}$ в анионные слои. Нитрат-ион входит в координационное окружение катиона, образующего КК связи. Отметим, что КК взаимодействие наблюдается и в смешанно-элементном Th(IV)/Np(V) нитрате $[\text{H}_3\text{O}][\text{Th}_2(\text{NpO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_9(\text{NO}_3)_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5].

Ранее исследовалось строение нитрата пятивалентного нептуния с лантаном состава $\text{La}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [4], в структуре которого впервые были найдены тригонально-гексагональные катионные сетки. Длины связей в гексагональной бипирамиде атома Np равны: $\text{Np}=\text{O}$ 1.852(4) Å, $\text{Np}-\text{O}_{\text{yl}}$ 2.417(4) Å, $\text{Np}-\text{O}_{\text{nit}}$ 2.548(6) Å. Межатомное расстояние $\text{Np} \cdots \text{Np}$ равно 4.199 Å, угол $\text{Np}-\text{O}-\text{Np}$ – 149.3(2)°. Все эти параметры близки к найденным в структурах III, IV. Особенностью строения $\text{La}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ является то, что катионы La^{3+} , расположенные между анионными слоями $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_n^{n-}$, окружены на расстоянии 2.45(4) Å шестью разупорядоченными по двум позициям молекулами воды. Концевые атомы кислорода бидентатных нитрат-ионов из окружения атома нептуния в координации с атомом La не участвуют.

Из вышеизложенного ясно, что КК взаимодействие играет важную роль в образовании кристаллов нитратов пятивалентного нептуния, в некоторых соединениях оно является основным структурообразующим фактором. Например, в нитрате $(\text{NpO}_2)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ благодаря КК взаимодействию образуются электронейтральные ленты состава $[\text{Np}^1\text{O}_2\text{Np}^2\text{O}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4]_n$, которые связываются в кристалле Н-связями. В нитрате $\text{La}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ анионные слои $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_n^{n-}$ связываются в кристаллическую упаковку благодаря электростатическому взаимодействию с высокозарядными катионами La^{3+} , расположенными в межслоевом пространстве. В смешанно-элементном Th(IV)/Np(V) нитрате мож-

но выделить слои $[\text{Th}_2(\text{NpO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_9(\text{NO}_3)_{12}]_n^{n-}$, в которых осуществляется два типа катионных связей: $\text{NpO}_2^+ \cdots \text{Th}^{4+}$ и $\text{NpO}_2^+ \cdots \text{NpO}_2^+$, и КК взаимодействие также является основным структурообразующим фактором. Трёхмерная сетка Н-связей дополнительно стабилизирует кристаллическую упаковку этого соединения, ионы оксония H_3O^+ и молекулы воды являются донорами протонов в водородном связывании.

Исходя из корреляции длина связи–прочность связи, можно сделать вывод, что катион-катионные связи в данных соединениях прочнее, чем координационные связи между атомом Np и атомами O нитрат-ионов. Высокое качество монокристалла натриевого нитрата II позволило провести прецизионный рентгенодифракционный эксперимент ($2\theta_{\text{max}} = 120^\circ$) и впервые для пятивалентного нептуния провести рентгенодифракционные исследования распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$.

Для аналитического представления $\rho(\mathbf{r})$ с учётом её асферичности нами использовалась мультипольная модель Хансена–Коппенса, в рамках которой электронная плотность каждого атома представляется в виде суммы сферически симметричных хартри-фоковских остовных и валентных плотностей электронов, а также асферических гармоник, описывающих деформацию валентной оболочки при образовании атомами химической связи:

$$\rho^{\text{at}} = P_{\text{core}} \rho_{\text{core}}(\mathbf{r}) + \kappa^3 P_{\text{val}} \rho_{\text{val}}(\kappa' \mathbf{r}) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \kappa'' R_{kl}(\kappa'' \mathbf{r}) \sum_{m=-l_{\text{max}}}^{+l_{\text{max}}} P_{lm} Y_m^l(\theta, \phi),$$

где P_{core} , P_{val} , P_{lm} – уточняемые методом наименьших квадратов коэффициенты заселенностей мультиполей. Полное число электронов, связанных с одним атомом, равно $P_{\text{core}} + P_{\text{val}} + P_{lm}$, (члены с $l \neq 0$ при интегрировании по всему пространству становятся равными нулю). Функции ρ_{core} и ρ_{val} строятся из хартри-фоковских атомных орбиталей, а в качестве радиальных выбраны слейтеровские функции. В мультипольной модели уточняются параметры расширения-сжатия валентной оболочки (κ') и мультиполей (κ''), заселенности валентной оболочки и мультипольные заселенности, а также тепловые и позиционные параметры. Характер химической связи в данном соединении исследовали в рамках топологической теории Р. Ф. Бейдера «Атомы в молекуле» [13]. Для оценки энергии

взаимодействий, образованных атомом металла, была использована эмпирическая корреляция Эспинозы–Лекомта [14].

Анализ критических точек показал, что контакт $Np^{1-}O^{1A}$ отвечает связывающему взаимодействию (рис. 5). Энергии взаимодействия $Np^{1-}O^{1A}$, согласно корреляции Эспинозы–Лекомта, составила 17.2 ккал/моль. Энергия связи с нитратом равна 14.2 ккал/моль, что подтверждает данные корреляций длина связи–прочность связи.

ЭСП и ИК спектр кристаллического комплекса $Na[NpO_2(NO_3)_2] \cdot 2H_2O$ (II). К особенностям ЭСП (рис. 6) следует отнести весьма незначительную величину максимальной оптической плотности в диапазоне длин волн 950–1050 нм, несмотря на высокое содержание исследуемого вещества в спрессованной таблетке. Оно заметно превышало нормальные для таких измерений значения, поскольку обычно для подобных измерений достаточным оказывается 0.5–1.5 % исследуемого вещества от массы материала матрицы и при этом молярный коэффициент погашения находится на уровне его значений для растворов пятивалентного нептуния, т.е. составляет 380–400 л/(моль·см). Рассчитанный молярный коэффициент экстинкции в случае исследуемых кристаллов оказался менее 50 л/(моль·см). Фактически можно констатировать ослабление характерной для нептуноил-иона NpO_2^+ $f-f$ -полосы поглощения в области 980 нм почти на порядок. Обычно наблюдаемая в ЭСП иона нептуноила сателлитная полоса поглощения меньшей интенсивности в области

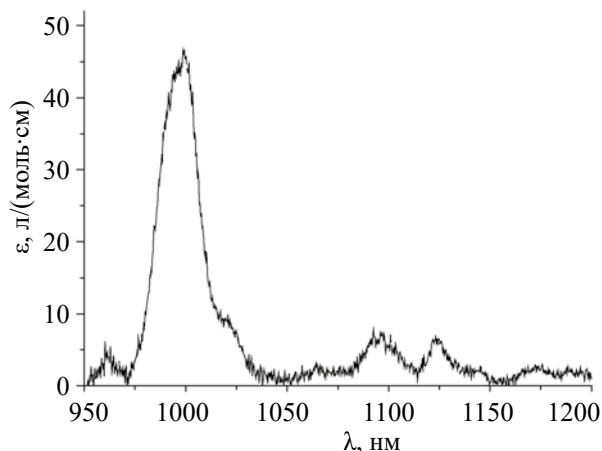


Рис. 6. ЭСП кристаллического $Na[NpO_2(NO_3)_2] \cdot 2H_2O$ (II) (4.43 мг/155 мг NaCl плавл.).

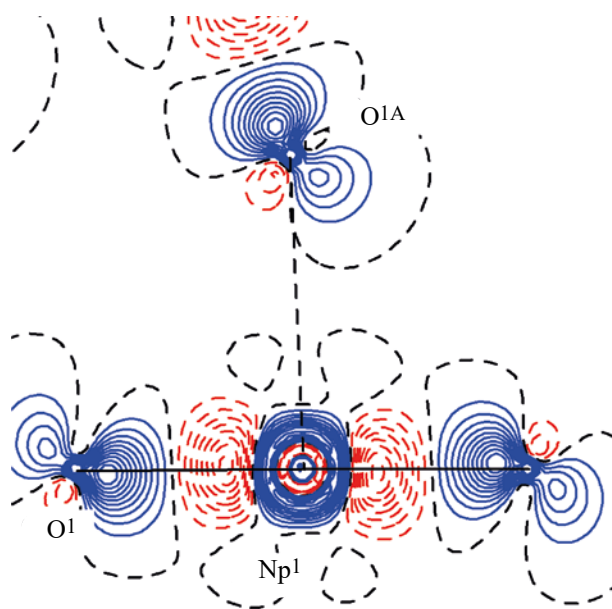


Рис. 5. Сечение деформационной электронной плотности в области КК взаимодействия $Np^{1-}O^{1A}$ в структуре $Na[NpO_2(NO_3)_2] \cdot 2H_2O$ (II).

1030 в спектре II также сильно ослаблена и проявляется в виде плеча невысокой интенсивности. К настоящему времени известно, что наиболее часто встречающимся координационным окружением нептуния(V) в кристаллах (и растворах) считается пентагонально-бипирамидальное кислородное окружение, хотя известны и исключения из этого правила [11]. Как видно из приведенных выше описаний новых и исследованных ранее структур нитратных соединений $Np(V)$, в них часто наблюдается гексагональное кислородное окружение

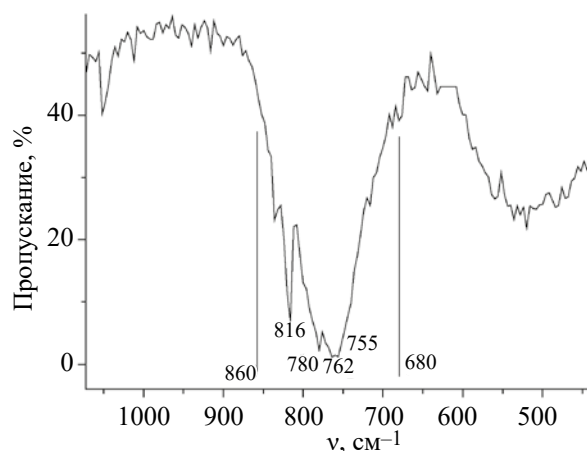


Рис. 7. Фрагмент ИК спектра кристаллического $Na[NpO_2(NO_3)_2] \cdot 2H_2O$ (II) (NaCl плавл.).

катиона NpO_2^+ . Очевидно, что особенность кристаллического строения натриевого комплекса **II** как раз и относится к таким исключениям, где координационное окружение центрального атома нептуния близко к centrosymmetricному и где из-за выполнения правила Лапорта оказываются запрещенными $f-f$ -переходы и, как следствие, в ЭСП не проявляются характерные узкие полосы поглощения.

Необходимо добавить также, что косвенным указанием на такую особенность кристаллического строения соединения **II** можно считать и цвет самих его кристаллов: вместо обычно характерного для кристаллических соединений пятивалентного нептуния насыщенного зеленого эти кристаллы были окрашены в светло-серый цвет со слабым зеленоватым оттенком.

Был измерен ИК спектр соединения **II** (рис. 7). Максимум полосы антисимметричных валентных колебаний диоксокатиона нептуноила смещен в область низких значений волновых чисел, что, как правило, проявляется при сильном комплексобразовании или при КК взаимодействии нептуноильных групп. Обращает на себя внимание существенное расщепление полосы антисимметричных валентных колебаний диоксокатионов. Объяснением этому, очевидно, служит как раз обнаруженная в ходе рентгеноструктурного исследования кристаллов $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сетчатая система КК связей в структуре соединения.

Таким образом, исследовано строение нитратных комплексов пятивалентного нептуния с щелочными катионами во внешней сфере. В комплексах с катионами щелочных металлов (**I–IV**) осуществляется КК взаимодействие ионов NpO_2^+ , приводящее к образованию квадратных (**I, II**) или тригонально-гексагональных (**III, IV**) катионных сеток. Размер внешнесферного однозарядного катиона определяет вид катионной сетки. Большие полости в структуре с тригонально-гексагональными катионными сетками непригодны для маленьких катионов щелочных металлов. Как уже упоминалось выше, пригодные для структурных исследований нитраты пятивалентного нептуния с катионами K^+ и Rb^+ во внешней сфере выделить не удалось. Не удалось также сделать рентгенофазовый анализ калиевого нитрата нептуноила, чтобы подтвердить принадлежность данного сое-

динения к той или иной группе КК сеток. Впервые для соединений Np проведено прецизионное рентгенодифракционное исследование распределения электронной плотности, позволившее оценить энергию КК взаимодействия в кристалле. Для соединения **II** измерены оптические и ИК спектры, отражающие centrosymmetricное строение координационного окружения центрального атома и систему КК связей в структуре.

Рентгенодифракционные эксперименты выполнены в Центре коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А18-118040590105-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Крот Н.Н. и др. // ЖНХ. 1994. Т. 39, N 3. С. 179.
2. Андреев Г.Б., Буданцева Н.А., Антипин М.Ю., Крот Н.Н. // Координац. химия. 2002. Т. 28, N 11. С. 465.
3. Томилин С.В., Волков Ю.Ф., Мелкая Р.Ф. и др. // Радиохимия. 1986. Т. 28, N 3. С. 304.
4. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Крот Н.Н. // Радиохимия. 2005. Т. 47, N 6. С. 504.
5. Чарушникова И.А., Крот Н.Н. // Радиохимия. 2015. Т. 57, N 4. С. 324.
6. Бессонов А.А., Буданцева Н.А., Федосеев А.М., Афонасьева Т.В., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1990. Т. 32, N 5. С. 24.
7. Sheldrick G.M. SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
8. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. A. 2008. Vol. 64, N 1. P. 112.
9. Sheldrick, G.M. // Acta Crystallogr. Sect. C. 2015. Vol. 71, N 1. P. 3.
10. Nardelli M. // J. Appl. Crystallogr. 1999. Vol. 21, N 3. P. 563.
11. Крот Н.Н., Григорьев М.С. // Успехи химии. 2004. Т. 73, N 1. С. 94.
12. Blatov V.A. // IUCr CompComm Newsllett. 2006. N 7. P. 4.
13. Bader R.F.W. // Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford University Press, USA, 1994.
14. Espinosa E., Alkorta I., Rozas I., Elguero J., Molins E. // Chem. Phys. Lett. 2001. Vol. 336. P. 457.