

НИТРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НЕПТУНИЯ(V) С ОРГАНИЧЕСКИМИ ОДНОЗАРЯДНЫМИ КАТИОНАМИ ВО ВНЕШНЕЙ СФЕРЕ

© 2020 г. И. А. Чарушникова*, М. С. Григорьев, А. М. Федосеев

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

Получена 05.03.2019, после доработки 15.04.2019, принята к публикации 23.04.2019

Выделены в кристаллическом виде и исследованы методом рентгеноструктурного анализа нитратные комплексы пятивалентного нептуния с однозарядными органическими катионами во внешней сфере состава $[\text{H}_3\text{O}][\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_3$ (**I**), $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**II**), $[\text{HIm}][\text{NpO}_2(\text{Im})_5](\text{NO}_3)_2$ (**III**), где Im – имидазол, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$. В комплексе с гуанидинием (**I**) осуществляется катион-катионное (КК) взаимодействие ионов NpO_2^+ , приводящее к образованию тригонально-гексагональных катионных сеток. В соединениях **II** и **III** КК взаимодействие отсутствует.

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

DOI: 10.31857/S0033831120030028

В работе [1] был описан синтез, строение и некоторые свойства нитратных комплексов нептуния(V) со щелочными катионами Li^+ , Na^+ , Rb^+ и Cs^+ во внешней сфере. Оказалось, что для этих комплексов характерно образование катион-катионных (КК) связей между диоксокатионами NpO_2^+ , приводящее к образованию в структуре квадратных (соединения $\text{Li}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или тригонально-гексагональных (соединения $\text{Cs}_3[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaRb}_5[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) катионных сеток.

В продолжение исследования нитратных комплексов Np(V) выделены кристаллы нитратов Np(V) с органическими однозарядными катионами гуанидиния $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$, тетраметиламмония $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ и имидазоля HIm^+ (Im – $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$) во внешней сфере. Были получены соединения состава $[\text{H}_3\text{O}][\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_3$ (**I**), $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**II**), $[\text{HIm}][\text{NpO}_2(\text{Im})_5](\text{NO}_3)_2$ (**III**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **I**, **II** были синтезированы по методике, описанной в работе [1]: к раствору ~0.05 моль/л NpO_2NO_3 прибавляли нитрат соответствующего катиона до концентрации послед-

него ~0.5–1.0 моль/л и оставляли при комнатной температуре для медленной кристаллизации. Цвет образовавшихся кристаллов можно описать как зеленоватый с желтым оттенком (**I**) и светло-зеленый (**II**). В случае комплекса с имидазолом **III** водный раствор ~1 моль/л имидазола нейтрализовали 1 моль/л HNO_3 до pH полученного раствора не выше 6.5–7.0. В результате медленной кристаллизации при комнатной температуре образовались кристаллы ярко-зеленого цвета.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Карра Арх 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 [2]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [3]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2014 [4]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Структура **III** уточнялась как рацемический двойник с вкладом

Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	I	II	III
Формула	$C_2H_{15}N_{12}O_{25}Np_3$	$C_4H_{16}N_3O_{10}Np$	$C_{18}H_{25}N_{14}O_8Np$
M	1318.26	503.20	802.52
Сингония	Гексагональная	Моноклинная	Ромбическая
Пространственная группа	$P6_3/m$	$P2/c$	$Pna2_1$
$a, \text{\AA}$	8.2179(2)	10.9081(7)	33.650(3)
$b, \text{\AA}$	8.2179(2)	5.6601(4)	7.2445(6)
$c, \text{\AA}$	21.3408(12)	11.6195(7)	11.6471(10)
$\beta, \text{град}$	90	113.622(1)	90
$V, \text{\AA}^3; Z$	1248.14(9); 2	657.29(7); 2	2839.3(4); 4
$\rho_{\text{выч}}, \text{г}/\text{см}^3$	3.518	2.543	1.877
$\mu(\text{Mo}K_\alpha), \text{мм}^{-1}$	8.149	5.159	3.727
Количество измеренных/независимых отражений	20513/1812	11024/2915	33162/8184
Количество независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$	1336	2217	6224
Количество уточняемых параметров	73	108	371
$R(F); wR(F^2) [I > 2\sigma(I)]$	0.0492; 0.1223	0.0130; 0.0268	0.0341; 0.0518
$R(F); wR(F^2) [\text{весь массив}]$	0.0741; 0.1388	0.0221; 0.0296	0.0560; 0.0578
$GOOF$	1.067	1.0290	1.011
$\Delta\rho_{\text{max}} \text{ и } \Delta\rho_{\text{min}}, e/\text{\AA}^3$	10.783; -5.497	0.399; -0.903	0.863; -1.250

второго домена 0.24(2). Атомы Н катиона оксония (**I**) и молекул воды (**II**) локализованы из разностного Фурье-синтеза и уточнены с $U_H = 1.5U_{\text{экв}}(O)$ и ограничением расстояний O–Н и углов H–O–H. Атомы Н органических катионов гуанидиния $C(NH_2)_3^+$ (**I**), тетраметиламмония $N(CH_3)_4^+$ (**II**), имидазолия $C_3H_5N_2^+$ и молекулярного лиганда имидазола (**III**) введены на геометрически рассчитанные позиции с $U_H = 1.5U_{\text{экв}}(C)$ для **II** и $U_H = 1.2U_{\text{экв}}(N, C)$ для **I, III**.

Основные кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы в структурах **I–III** приведены в табл. 2, 3. Координаты атомов депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных, депозиты CCDC 1896401–1896403.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура **I** состоит из комплексных анионов $[NpO_2(NO_3)_2]^-$ и однозарядных катионов H_3O^+ и $C(NH_2)_3^+$ (рис. 1а). Катионы NpO_2^+ связываются в плоские тригонально-гексагональные сетки (рис. 1а), подобные найденным в структурах $Cs_3[NpO_2(NO_3)_2]_3 \cdot H_2O$ и $NaRb_5[NpO_2(NO_3)_2] \cdot 4H_2O$ [1] или $La(NpO_2)_3(NO_3)_6 \cdot nH_2O$ [5].

В структуре **I** атом Np^1 катиона NpO_2^+ локализуется на плоскости *m* в позиции *6h*. Координационное окружение атома Np^1 – гексагональная бипирамида, и длины связей внутри координационного полизэдра (КП) (табл. 2) такие же, как в структурах со щелочными катионами. Максимальное отклонение атомов кислорода от среднеквадратичной экваториальной плоскости бипирамиды не превышает $\pm 0.071(8)$ Å. Бидентатно-циклические нитрат-ионы располагаются по обе стороны тригонально-гексагональной катионной сетки, образуя слои состава $[NpO_2(NO_3)_2]_n^{n-}$, перпендикулярные направлению [001] в кристалле, между ними располагаются катионы оксония и гуанидиния.

Катион оксония в структуре **I** (атом кислорода O^{1w}) локализуется на инверсионной оси третьего порядка, позиция *2b*. Три атома водорода у катиона оксония разупорядочены по двум позициям и образуют шесть коротких контактов $[O^{1w}\cdots O 2.701(16)$ Å] с концевыми атомами O^5 нитрат-ионов соседних слоев, которые можно отнести к сравнительно прочным водородным связям.

Катион $C(NH_2)_3^+$ в структуре **I** локализуется в позиции *4f*. При этом атомы C^1 и N^2 располагаются на оси 3, а атомы N^3 и N^4 разупорядочены относительно этой оси. Аминогруппы гуаниди-

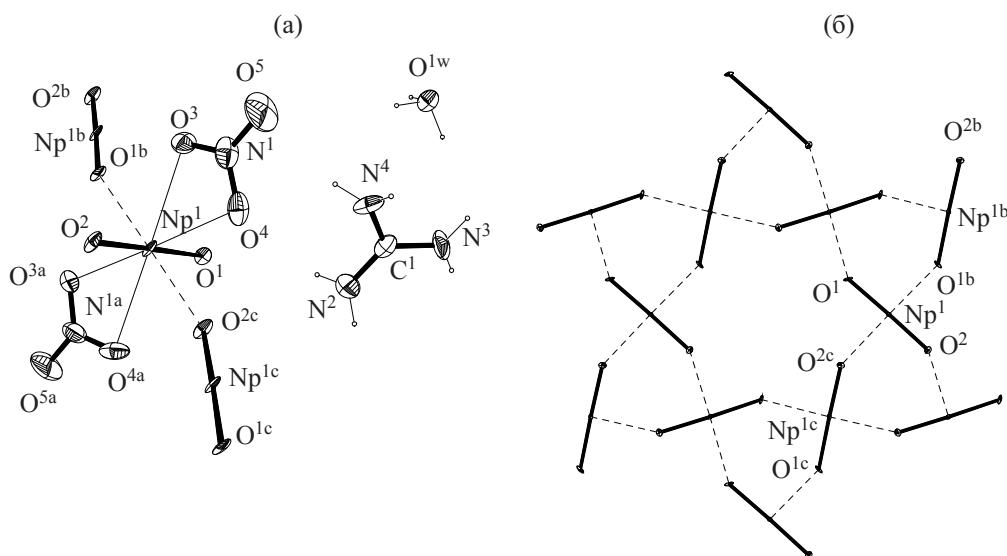


Рис. 1. Фрагмент структуры $[H_3O][C(NH_2)_3]_2[NpO_2(NO_3)_2]_3$ (**I**) (а) и тригонально-гексагональная катионная сетка в кристалле **I** (б). Эллипсоиды температурных смещений показаны с 30% вероятностью (разупорядоченность катионов H_3O^+ и $C(NH_2)_3^+$ не показана). Операции симметрии: а – $(x, y, 1/2-z)$; б – $(1-y, 1+x-y, z)$; в – $(2-y, 1+x-y, z)$.

ния участвуют в водородном взаимодействии типа $N-H\cdots O$, объединяющем слои $[NpO_2(NO_3)_2]_n^{n-}$. Акцепторами протонов выступают атомы кис-

лорода нитрат-ионов, причем концевой атом O^5 задействован по крайней мере в четырех сравнительно прочных связях (табл. 4). Контакты $N\cdots O$

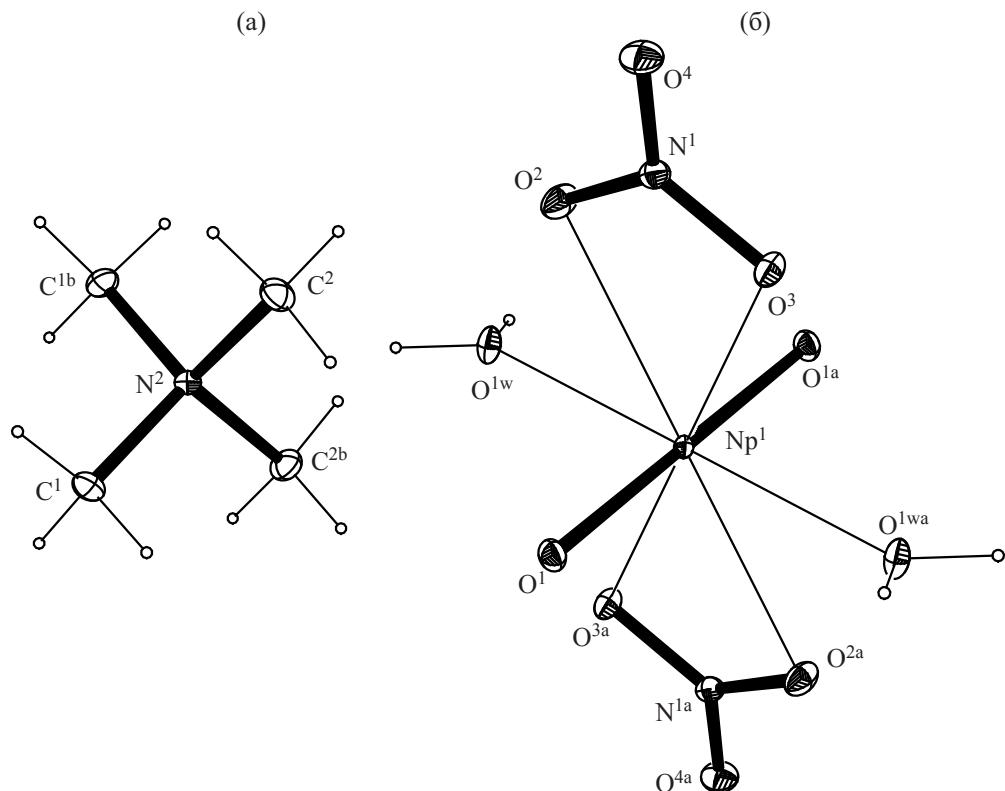


Рис. 2. Фрагмент структуры $[N(CH_3)_4][NpO_2(NO_3)_2(H_2O)_2$] (**II**). Эллипсоиды температурных смещений даны с 50% вероятностью. Операции симметрии: а – $(-x, 1-y, 1-z)$; б – $(-x-1, y, -z+1/2)$.

Таблица 2. Длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град) в структурах $[\text{H}_3\text{O}][\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_3$ (**I**) и $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**II**)^{*}

I				II			
Связь	d	Связь	d	Связь	d	Связь	d
$\text{Np}^1=\text{O}^1$	1.864(7)	N^1-O^4	1.264(17)	$\text{Np}^1=\text{O}^1$	1.8227(12)·2	Np^1-O^4	1.2283(18)
$\text{Np}^1=\text{O}^2$	1.829(7)	N^1-O^5	1.22(2)	$\text{Np}^1=\text{O}^2$	2.6318(12)·2	N^2-C^1	1.490(2)·2
$\text{Np}^1-\text{O}^{1a}$	2.422(6)	C^1-N^2	1.33(3)	Np^1-O^3	2.6033(12)·2	N^2-C^2	1.499(2)·2
$\text{Np}^1-\text{O}^{2b}$	2.424(7)	C^1-N^3	1.34(4)	$\text{Np}^1-\text{O}^{1w}$	2.4734(13)·2	$\text{Np}^1 \cdots \text{Np}^{1c}$	5.8097
Np^1-O^3	2.535(8)·2	C^1-N^4	1.29(3)	Np^1-O^2	1.2647(18)	$\text{Np}^1 \cdots \text{Np}^{1d}$	5.6601
Np^1-O^4	2.568(9)·2	$\text{Np}^1 \cdots \text{Np}^{1c}$	4.1107	Np^1-O^3	1.2725(19)		
N^1-O^3	1.218(15)	$\text{Np}^1 \cdots \text{Np}^{1d}$	4.1072				
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
$\text{O}^1\text{Np}^1\text{O}^2$	178.5(3)	$\text{O}^4\text{N}^1\text{O}^5$	119.6(14)	$\text{O}^1\text{Np}^1\text{O}^{1a}$	180.0	$\text{O}^2\text{N}^1\text{O}^4$	122.25(15)
$\text{O}^{1a}\text{Np}^1\text{O}^3$	64.7(2)·2	$\text{N}^2\text{C}^1\text{N}^3$	119.9(18)	$\text{O}^2\text{Np}^1\text{O}^{1w}$	65.76(4)·2	$\text{O}^3\text{N}^1\text{O}^4$	121.75(14)
$\text{O}^{2b}\text{Np}^1\text{O}^4$	66.5(3)·2	$\text{N}^2\text{C}^1\text{N}^4$	121(2)	$\text{O}^3\text{a}\text{Np}^1\text{O}^{1w}$	66.45(4)·2	$\text{C}^1\text{N}^2\text{C}^{1b}$	110.26(19)
$\text{O}^3\text{Np}^1\text{O}^4$	49.0(3)·2	$\text{N}^3\text{C}^1\text{N}^4$	119(3)	$\text{O}^2\text{Np}^1\text{O}^3$	48.53(4)·2	$\text{C}^1\text{N}^2\text{C}^2$	109.41(10)
$\text{O}^3\text{N}^1\text{O}^4$	116.9(14)	$\text{Np}^1\text{O}^1\text{Np}^{1c}$	146.9(4)	$\text{O}^2\text{N}^1\text{O}^3$	115.98(13)	$\text{C}^1\text{N}^2\text{C}^{2b}$	109.34(10)
$\text{O}^3\text{N}^1\text{O}^5$	123.3(16)	$\text{Np}^1\text{O}^1\text{Np}^{1d}$	149.6(4)				

^a Операции симметрии: **I**: а – $(1-y, 1+x-y, z)$; б – $(2-y, 1+x-y, z)$; в – $(-x+y, 1-x, z)$; г – $(1-x+y, 2-x, z)$; **II**: а – $(-x, 1-y, 1-z)$; б – $(-x-1, y, -z+1/2)$; в – $(x, -y+1, z-1/2)$; г – $(-x+1, -y, 1-z)$.

Таблица 3. Длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град) в структуре $[\text{HIm}][\text{NpO}_2(\text{Im})_5](\text{NO}_3)_2$ (**III**)

Связь	d	Связь	d	Угол	ω	Угол	ω
$\text{Np}^1=\text{O}^1$	1.842(5)	C^4-C^5	1.350(10)	$\text{O}^1=\text{Np}^1=\text{O}^2$	179.4(2)	$\text{C}^7\text{N}^7\text{C}^9$	105.2(7)
$\text{Np}^1=\text{O}^2$	1.829(5)	N^7-C^7	1.374(9)	$\text{N}^3\text{Np}^1\text{N}^5$	71.6(4)	$\text{C}^8\text{N}^8\text{C}^9$	107.5(8)
Np^1-N^3	2.548(7)	N^7-C^9	1.317(11)	$\text{N}^3\text{Np}^1\text{N}^{11}$	73.0(2)	$\text{C}^8\text{C}^7\text{N}^7$	110.0(9)
Np^1-N^5	2.540(4)	N^8-C^8	1.355(12)	$\text{N}^5\text{Np}^1\text{N}^7$	74.5(4)	$\text{C}^7\text{C}^8\text{N}^8$	106.4(8)
Np^1-N^7	2.542(7)	N^8-C^9	1.347(11)	$\text{N}^7\text{Np}^1\text{N}^9$	71.7(2)	$\text{N}^7\text{C}^9\text{N}^8$	110.9(7)
Np^1-N^9	2.583(6)	C^7-C^8	1.341(13)	$\text{N}^9\text{Np}^1\text{N}^{11}$	70.19(17)	$\text{C}^{10}\text{N}^9\text{C}^{12}$	104.5(7)
$\text{Np}^1-\text{N}^{11}$	2.580(7)	N^9-C^{10}	1.360(10)	$\text{O}^3\text{N}^1\text{O}^4$	118.5(7)	$\text{C}^{11}\text{N}^{10}\text{C}^{12}$	106.2(7)
N^1-O^3	1.248(8)	N^9-C^{12}	1.307(11)	$\text{O}^3\text{N}^1\text{O}^5$	120.8(7)	$\text{N}^9\text{C}^{10}\text{C}^{11}$	109.7(9)
N^1-O^4	1.271(7)	$\text{N}^{10}-\text{C}^{11}$	1.344(11)	$\text{O}^4\text{N}^1\text{O}^5$	120.6(7)	$\text{N}^{10}\text{C}^{11}\text{C}^{10}$	106.4(8)
N^1-O^5	1.235(8)	$\text{N}^{10}-\text{C}^{12}$	1.346(10)	$\text{O}^6\text{N}^2\text{O}^7$	122.0(7)	$\text{N}^9\text{C}^{12}\text{N}^{10}$	113.2(8)
N^2-O^6	1.230(8)	$\text{C}^{10}-\text{C}^{11}$	1.379(12)	$\text{O}^6\text{N}^2\text{O}^8$	119.2(7)	$\text{C}^{13}\text{N}^{11}\text{C}^{15}$	104.2(7)
N^2-O^7	1.240(8)	$\text{N}^{11}-\text{C}^{13}$	1.385(11)	$\text{O}^7\text{N}^2\text{O}^8$	118.8(7)	$\text{C}^{14}\text{N}^{12}\text{C}^{15}$	107.9(8)
N^2-O^8	1.278(8)	$\text{N}^{11}-\text{C}^{15}$	1.307(11)	$\text{C}^1\text{N}^3\text{C}^3$	104.4(7)	$\text{C}^{14}\text{C}^{13}\text{N}^{11}$	110.2(10)
N^3-C^1	1.381(10)	$\text{N}^{12}-\text{C}^{14}$	1.356(11)	$\text{C}^2\text{N}^4\text{C}^3$	108.0(7)	$\text{C}^{13}\text{C}^{14}\text{N}^{12}$	105.5(8)
N^3-C^3	1.310(9)	$\text{N}^{12}-\text{C}^{15}$	1.329(10)	$\text{C}^2\text{C}^1\text{N}^3$	110.7(7)	$\text{N}^{11}\text{C}^{15}\text{N}^{12}$	112.0(8)
N^4-C^2	1.353(11)	$\text{C}^{13}-\text{C}^{14}$	1.343(13)	$\text{C}^1\text{C}^2\text{N}^4$	105.4(8)	$\text{C}^{16}\text{N}^{13}\text{C}^{18}$	107.8(7)
N^4-C^3	1.343(11)	$\text{N}^{13}-\text{C}^{16}$	1.365(10)	$\text{N}^3\text{C}^3\text{N}^4$	111.5(8)	$\text{C}^{17}\text{N}^{14}\text{C}^{18}$	107.8(7)
C^1-C^2	1.347(11)	$\text{N}^{13}-\text{C}^{18}$	1.302(10)	$\text{C}^4\text{N}^5\text{C}^6$	105.4(6)	$\text{C}^{17}\text{C}^{16}\text{N}^{13}$	106.8(8)
N^5-C^4	1.376(10)	$\text{N}^{14}-\text{C}^{17}$	1.351(10)	$\text{C}^5\text{N}^6\text{C}^6$	107.0(6)	$\text{C}^{16}\text{C}^{17}\text{N}^{14}$	107.6(7)
N^5-C^6	1.317(11)	$\text{N}^{14}-\text{C}^{18}$	1.311(10)	$\text{C}^5\text{C}^4\text{N}^5$	109.2(7)	$\text{N}^{13}\text{C}^{18}\text{N}^{14}$	110.0(8)
N^6-C^5	1.353(10)	$\text{C}^{16}-\text{C}^{17}$	1.336(12)	$\text{C}^4\text{C}^5\text{N}^6$	107.1(6)		
N^6-C^6	1.346(9)			$\text{N}^5\text{C}^6\text{N}^6$	111.3(7)		

с атомом N^2 гуанидиния превышают 3.4 Å. Большие температурные смещения атома O^5 , вероятно, обусловлены влиянием водородного связывания с разупорядоченными катионами оксония и гуанидиния.

Соединения **II** и **III** с соотношением NpO_2^+ : $\text{NO}_3^- = 1 : 2$ отличаются от других исследованных нами нитратных комплексов с однозарядными катионами во внешней сфере тем, что в их кристаллической структуре нет КК взаимодействия.

Таблица 4. Водородные связи в структурах I–III

D–H···A	D–H, Å	H···A, Å	D···A, Å	D–H···A, град	Операция симметрии для A
[H ₃ O][C(NH ₂) ₃] ₂ [NpO ₂ (NO ₃) ₂] ₃ (I)					
N ³ –H ³ ···O ³	0.88	1.99	2.85(4)	165.2	<i>x, y – 1, z</i>
N ³ –H ³ ···O ⁵	0.88	2.37	2.98(4)	125.8	<i>x, y – 1, z</i>
N ³ –H ⁴ ···O ⁵	0.88	2.37	3.03(4)	131.4	<i>y, –x + y, –z</i>
N ⁴ –H ⁵ ···O ⁵	0.88	2.05	2.75(4)	135.4	<i>1 + x – y, x, –z</i>
N ⁴ –H ⁶ ···O ⁴	0.88	2.25	2.86(4)	126.0	
N ⁴ –H ⁶ ···O ⁵	0.88	2.36	3.12(4)	144.9	
[N(CH ₃) ₄][NpO ₂ (NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂] (II)					
O ^{1w} –H ¹ ···O ¹	0.88(2)	1.83(2)	2.7094(18)	173(3)	<i>1 – x, –y, 1 – z</i>
O ^{1w} –H ² ···O ³	0.80(2)	2.00(2)	2.7730(17)	164(2)	<i>x, 1 – y, z – 1/2</i>
[HIm][NpO ₂ (Im) ₅](NO ₃) ₂ (III)					
N ⁴ –H ¹ ···O ⁴	0.88	2.00	2.848(8)	161.6	<i>x, y + 1, z + 1</i>
N ⁶ –H ² ···O ⁸	0.88	1.98	2.835(8)	162.5	
N ⁸ –H ³ ···O ⁴	0.88	2.02	2.889(10)	170.5	
N ¹⁰ –H ⁴ ···O ¹	0.88	1.91	2.785(9)	170.8	<i>1 – x, 1 – y, z – 1/2</i>
N ¹² –H ⁵ ···O ²	0.88	1.90	2.777(9)	173.9	<i>1 – x, 2 – y, z + 1/2</i>
N ¹³ –H ⁶ ···O ⁸	0.88	1.89	2.771(8)	175.3	<i>–x + 3/2, y + 1/2, z – 1/2</i>
N ¹⁴ –H ⁷ ···O ³	0.88	1.95	2.818(8)	167.0	<i>–x + 3/2, y – 1/2, z + 1/2</i>

Структура **II** является островной и состоит из комплексных анионов [NpO₂(NO₃)₂(H₂O)₂][–] и катионов N(CH₃)₄⁺.

Атом Np¹ находится в центре инверсии в позиции 2*b* и имеет координационное окружение в виде гексагональной бипирамиды с двумя бидентатно-циклическими анионами NO₃[–] и двумя молекулами воды в экваториальной плоскости. В результате образуется центросимметричный анион [NpO₂(NO₃)₂(H₂O)₂][–] (рис. 2). Длины связей и валентные углы в КП атома Np¹ приведены в табл. 2, максимальное отклонение атомов кислорода от экваториальной плоскости бипирамиды составляет 0.1325(7) Å. В гексагональной бипирамиде атома Np¹ структуры **II** связи с анионами NO₃[–] заметно длиннее, чем в КП атомов нептуния структуры **I** и в структурах нитратных комплексов с щелочными катионами во внешней сфере с квадратными (комpleксы Li[NpO₂(NO₃)₂]·2H₂O и Na[NpO₂(NO₃)₂]·2H₂O) или тригонально-гексагональными (комплексы Cs₃[NpO₂(NO₃)₂]₃·H₂O и NaRb₅[NpO₂(NO₃)₂]₆·4H₂O) катионными сетками [1]. Отметим, что средние для этих соединений длины связей в экваториальной плоскости гексагональных бипирамид равны: Np–O_{nitr} 2.559 Å, Np–O_y 2.418 Å.

Молекула воды O^{1w}, включенная в координационное окружение атома Np¹, образует водородные связи, акцепторами протонов в которых являются атом кислорода O¹ катиона NpO₂⁺ и O³ аниона NO₃[–] (табл. 4, рис. 3). Водородные связи объединяют комплексные анионы [NpO₂(NO₃)₂(H₂O)₂][–] в слои, параллельные плоскости [100] в кристалле. Слабое водородное взаимодействие типа C_{sp}3–H···O [6], в котором акцепторами протонов являются атом O¹ катиона NpO₂⁺, атомы O² и O⁴ аниона NO₃[–], дополнительно стабилизирует кристаллическую упаковку. Контакты C···O лежат в пределах 3.309(2)–3.464(2) Å, контакты H···O – в пределах 2.55(3)–2.65(2) Å.

Катион тетраметиламмония N(CH₃)₄⁺ локализован на оси второго порядка в позиции 2*e*, он располагается между слоями из комплексных анионов [NpO₂(NO₃)₂(H₂O)₂][–].

Причиной отсутствия КК взаимодействия в структуре **II** являются, по-видимому, стерические затруднения, вызванные размерами внешнесферного катиона. В слоях из комплексных анионов [NpO₂(NO₃)₂(H₂O)₂][–], объединенных водородными связями, расстояние Np···Np превышает 5 Å (табл. 2), тогда как в соединениях с КК связями это расстояние не может превышать 4.3 Å, если

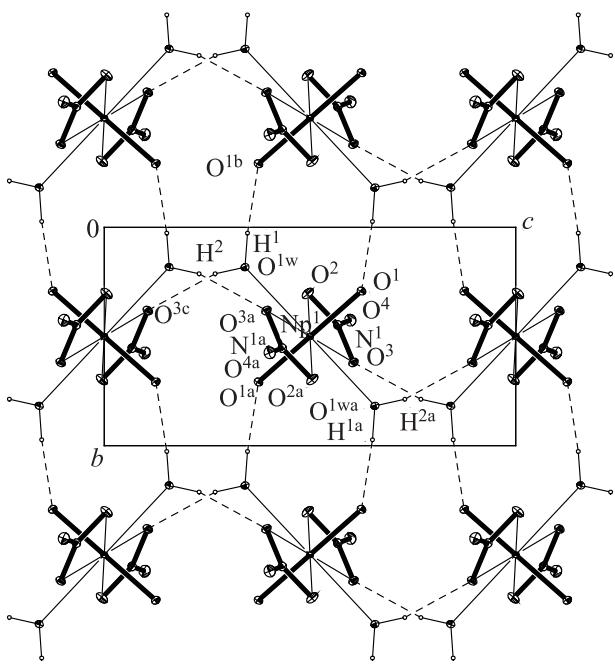


Рис. 3. Водородные связи в структуре $[N(CH_3)_4][NpO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ (II). Проекция в направлении $[100]$. Операции симметрии: а – $(-x, 1 - y, 1 - z)$; б – $(-x, -y, 1 - z)$; в – $(x, 1 - y, z - 1/2)$.

рассматривать его как сумму длин связей $Np=O$ и $Np-O_{yl}$, так как усредненные длины этих связей примерно равны 1.85 и 2.45 Å [7].

Структура III состоит из катионов NpO_2^+ и имидазолия $C_3H_5N_2^+$, молекул имидазола и нитрат-ионов. Атом Np^1 катиона NpO_2^+ находится в общем положении, в экваториальной плоскости его окружают пять молекул имидазола (рис. 4), образуя комплексный катион $[NpO_2(Im)_5]^+$. КП атома Np^1 – пентагональная бипирамида с «ильными» атомами кислорода группы NpO_2 в апикальных позициях (средняя длина связей $Np=O$ 1.836 Å, табл. 3). Средняя длина связей $Np-N$ в экваториальной плоскости бипирамиды равна 2.559 Å, максимальное отклонение атомов азота от среднеквадратичной плоскости экватора не превышает 0.197(4) Å.

Два независимых нитрат-иона не входят в координационное окружение нептуния. Избыток отрицательного заряда компенсируется включением в структуру III катиона имидазолия.

В формировании кристаллической упаковки соединения III важную роль играет водородное взаимодействие типа $N-H\cdots O$. Комплексные катионы $[NpO_2(Im)_5]^+$ связываются между собой водородными связями, акцепторами протонов в которых выступают «ильные» атомы кислорода катионов NpO_2^+ , а доноры протонов – иминные группы имидазола с атомами азота N^{10} и N^{12} (табл. 4). В результате образуются слои, в которых комплексные катионы $[NpO_2(Im)_5]^+$ располагаются таким образом, что молекулы имидазола, задействованные в H -связях с группами NpO_2 , располагаются внутри слоя из комплексных катионов (рис. 5). Плоскости этих молекул имидазола образуют с экваториальной плоскостью пентагональной бипирамиды двугранные углы 55.4(2)° (атомы $[N^9C^{12}N^{10}C^{11}C^{10}]$, рис. 4) и 50.3(2)° (атомы $[N^{11}C^{15}N^{12}C^{14}C^{13}]$). Кратчайшее межатомное расстояние $Np\cdots Np$ в слое равно 7.244 Å.

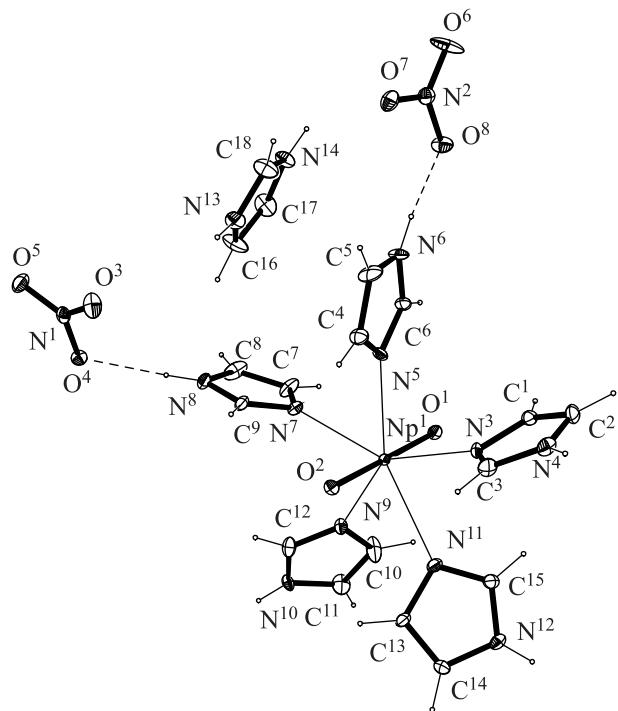


Рис. 4. Фрагмент структуры $[HIm][NpO_2(Im)_5](NO_3)_2$ (III). Эллипсоиды температурных смещений даны с 50%-ной вероятностью. Пунктирными линиями показаны водородные связи.

имодействие типа $N-H\cdots O$. Комплексные катионы $[NpO_2(Im)_5]^+$ связываются между собой водородными связями, акцепторами протонов в которых выступают «ильные» атомы кислорода катионов NpO_2^+ , а доноры протонов – иминные группы имидазола с атомами азота N^{10} и N^{12} (табл. 4). В результате образуются слои, в которых комплексные катионы $[NpO_2(Im)_5]^+$ располагаются таким образом, что молекулы имидазола, задействованные в H -связях с группами NpO_2 , располагаются внутри слоя из комплексных катионов (рис. 5). Плоскости этих молекул имидазола образуют с экваториальной плоскостью пентагональной бипирамиды двугранные углы 55.4(2)° (атомы $[N^9C^{12}N^{10}C^{11}C^{10}]$, рис. 4) и 50.3(2)° (атомы $[N^{11}C^{15}N^{12}C^{14}C^{13}]$). Кратчайшее межатомное расстояние $Np\cdots Np$ в слое равно 7.244 Å.

Анионы NO_3^- располагаются на внешних поверхностях слоев и связываются водородными связями с комплексными катионами $[NpO_2(Im)_5]^+$. Катионы имидазолия $C_3H_5N_2^+$ располагаются в межслоевом пространстве и как доноры протонов связываются с анионами NO_3^- . При этом анион с атомом азота N^1 связывается водородными

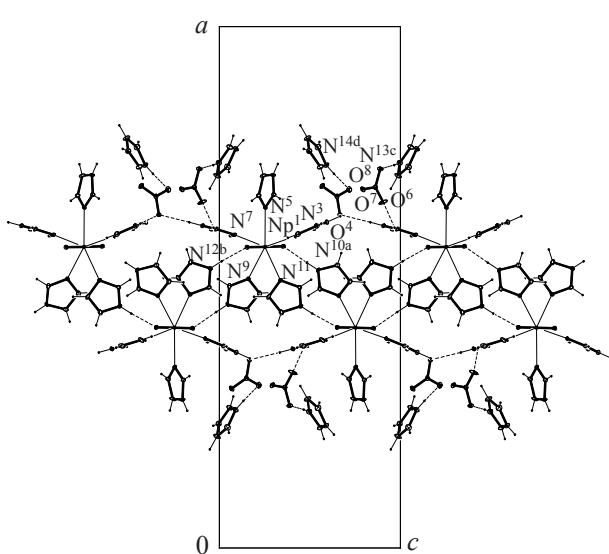


Рис. 5. Слои из комплексных катионов $[\text{NpO}_2(\text{Im})_5]^+$, анионов NO_3^- и катионов $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2^+$ в структуре **III**, проекция на плоскость [010]. Пунктирными линиями показаны водородные связи. Операции симметрии: а – $(1 - x, 1 - y, 1/2 + z)$; б – $(1 - x, 2 - y, -1/2 + z)$; в – $(x, y - 1, z)$; г – $(3/2x, 1/2 + y, -1/2 + z)$.

связями через атом O^4 с комплексным катионом $[\text{NpO}_2(\text{Im})_5]^+$ одного слоя и через атом O^3 с катионом имидазолия. Анион с атомом азота N^2 связывается относительно прочной водородной связью типа $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ (контакты $\text{C}^9\cdots\text{O}^6$ 3.052(11) Å, $\text{H}^{16}\cdots\text{O}^6$ 2.28 Å, угол $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$ 138°) с комплексным катионом этого же слоя, а через атомы O^8 – с комплексным катионом соседнего слоя и катионом имидазолия. Двугранные углы между экваториальной плоскостью пентагональной бипирамиды и плоскостями задействованных в этих связях молекул имидазола равны: 78.9(3)° (атомы $[\text{N}^3\text{C}^3\text{N}^4\text{C}^2\text{C}^1]$), 78.6(2)° (атомы $[\text{N}^5\text{C}^6\text{N}^6\text{C}^5\text{C}^4]$) и 77.3(3)° (атомы $[\text{N}^7\text{C}^9\text{N}^8\text{C}^8\text{C}^7]$).

В трехмерной системе водородных связей имеет место и взаимодействие типа $\text{C}_{sp^2}-\text{H}\cdots\text{O}$ с участием $\text{C}-\text{H}$ групп имидазола. Контакты $\text{C}\cdots\text{O}$ лежат в пределах 3.052(11)–3.380(10) Å, контакты $\text{H}\cdots\text{O}$ – в пределах 2.28–2.53 Å. Эти H -связи более прочные, чем связи типа $\text{C}_{sp^3}-\text{H}\cdots\text{O}$ в структуре **II**.

Образование «громоздких» комплексных катионов $[\text{NpO}_2(\text{Im})_5]^+$, по-видимому, и определяет структуру соединения **III**, так как для заполнения пространства кроме маленького нитрат-иона тре-

буются дополнительные элементы. В данном случае в роли таких элементов выступают как катион имидазолия, так и дополнительный анион NO_3^- . Они вносят в структуру вклады как кулоновского, так и водородного взаимодействий.

Таким образом, исследовано строение нитратных комплексов пятивалентного нептуния с одно- зарядными органическими катионами во внешней сфере. В комплексе с гуанидинием **I** осуществляется КК взаимодействие ионов NpO_2^+ с образованием тригонально-гексагональных катионных сеток. В соединении **II** с катионом $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ во внешней сфере КК взаимодействие отсутствует из-за стерических затруднений, и в КП атома Np вместо катионов NpO_2^+ включены молекулы воды. В структуре **III** наличие крупных комплексных катионов $[\text{NpO}_2(\text{Im})_5]^+$ также препятствует возникновению КК связей в кристалле. КП атомов Np – гексагональная (**I**, **II**) и пентагональная бипирамида (**III**).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чарушникова И.А., Григорьев М.С., Федосеев А.М., Бессонов А.А., Лысенко К.А. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 2. С. 114.
- Sheldrick G.M. SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. Vol. 64, N 1. P. 112.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. Vol. 71, N 1. P. 3.
- Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Кром Н.Н. // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 6. С. 504.
- Steiner T. // Chem. Commun. 1997. N 8. P. 727.
- Кром Н.Н., Григорьев М.С. // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 1. С. 94.