

Синтез и кристаллическое строение комплексов An(VI) с анионами циклобутанкарбоновой кислоты $[AnO_2(C_4H_7COO)_2(H_2O)_2]$ (An = U, Np) и $[AnO_2(C_4H_7COO)_2(H_2O)]$ (An = Np, Pu)

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

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

Получено 17.01.2017

УДК 539.26:(546.791.6+546.798.21+546.798.22)

Синтезированы и исследованы методом рентгеноструктурного анализа новые комплексы шестивалентных актинидов с анионами циклобутанкарбоновой кислоты (Hcbc): дигидраты $[AnO_2(cbc)_2(H_2O)_2]$ [An = U (**I**) или Np (**II**)] и моногидраты $[AnO_2(cbc)_2(H_2O)]$ [An = Np (**III**) или Pu (**IV**)]. Дигидраты **I**, **II** принадлежат к типу островных. Координационный полиэдр (КП) An(VI) в дигидратах – искаженная гексагональная бипирамида с атомами кислорода двух бидентатно-хелатных анионов $C_4H_7COO^-$ и двух молекул воды в экваториальной плоскости и атомами кислорода катионов AnO_2^{2+} в апикальных позициях. На геометрические характеристики КП An(VI) оказывает влияние водородное взаимодействие типа $O_w-H\cdots O_{cbc}$. Моногидраты **III**, **IV** имеют цепочечное строение. КП An(VI) – пентагональная бипирамида с атомами кислорода трех анионов $C_4H_7COO^-$ и одной молекулы воды в экваториальной плоскости. Два кристаллографически независимых аниона $C_4H_7COO^-$ имеют разные функции: один выступает как бидентатно-хелатный лиганд, второй – как бидентатно-мостиковый лиганд, связывая катионы AnO_2^{2+} в электронейтральные цепочки, вытянутые вдоль направления $[010]$ в кристалле. На строение цепочек большое влияние оказывает водородное связывание.

Ключевые слова: уран(VI), нептуний(VI), плутоний(VI), циклобутанкарбоновая кислота, синтез, кристаллическая структура.

Карбоксилатные комплексы урана и трансурановых элементов активно исследуются на протяжении длительного времени. Большинство исследованных комплексов с анионами монокарбоновых кислот – это соединения алкановых кислот, в частности ацетаты, пропионаты, бутираты, валераты. Среди соединений циклических монокарбоновых кислот исследованы соединения трансурановых элементов с циклопропанкарбоновой кислотой (Hcpc). Синтезированы и структурно охарактеризованы изоструктурные комплексы шестивалентных Np [1] и Am [2] с гуанидинием в качестве внешне-сферного катиона состава $[C(NH_2)_3][AnO_2(cpc)_3]$ и дигидрат уранила $[UO_2(cpc)_2(H_2O)_2]$ [3]. Также исследовано комплексообразование катионов AnO_2^{2+} (An = U, Np, Pu) с анионами $C_3H_5COO^-$ [3], полученные данные свидетельствуют о высокой стойкости к окислению циклопропанкарбоновой кислоты и ее анионов и об очень быстрой кристаллизации комплексов. Представляло интерес расширить ряд исследованных соединений циклоалканкарбоновых кислот, в частности исследовать соединения с циклобутанкарбоновой кислотой Hcbc. По ряду U(VI)–Np(VI)–Pu(VI) с анионами циклобутанкарбоновой кислоты были выделены два типа изоструктурных соединений: дигидраты состава $[AnO_2(cbc)_2(H_2O)_2]$, где An = U (**I**) или Np (**II**), и моногидраты состава $[AnO_2(cbc)_2(H_2O)]$, где An = Np (**III**) или Pu (**IV**).

Экспериментальная часть

В работе использовали Hcbc фирмы Aldrich (98%) без дополнительной очистки. В случае уранила твер-

дый UO_3 растворяли в минимальном количестве водного раствора 0.5 моль/л Hcbc. При медленном испарении при комнатной температуре (18–20°C) в реакционной смеси формировались сростки очень тонких пластинчатых практически бесцветных кристаллов, из которых удалось отобрать образцы для рентгеноструктурного анализа (РСА). В случае Np(VI) и Pu(VI) их твердые перхлораты, полученные упариванием запасных азотнокислых растворов с концентрированной $HClO_4$, растворяли в воде и осаждали водным раствором аммиака с последующим промыванием полученного осадка водой. Эти осадки растворяли в водном растворе 0.5 моль/л Hcbc. В случае Np(VI) в реакционной смеси образуется несколько типов кристаллических продуктов, включая сростки бледно-розового цвета, аналогичные уранильным. В случае Pu(VI) из реакционной смеси удалось извлечь светло-коричневатые кристаллы, пригодные для РСА.

Рентгенодифракционные эксперименты выполнены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Kappa Apex II (излучение MoK_α , графитовый монохроматор) при 100 К. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [4]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [5]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2014 [6]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. В структуре **III** атомы углерода C(6), C(7),

Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	I	II	III	IV
Формула	C ₁₀ H ₁₈ O ₈ U	C ₁₀ H ₁₈ O ₈ Np	C ₁₀ H ₁₆ O ₇ Np	C ₁₀ H ₁₆ O ₇ Pu
<i>M</i>	504.27	503.24	485.23	490.23
Сингония	Ромбическая	Ромбическая	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>Pccn</i>	<i>Pccn</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> , Å	7.7185(4)	7.7130(7)	11.5140(8)	11.5287(6)
<i>b</i> , Å	10.3873(4)	10.4104(11)	10.2574(7)	10.2758(6)
<i>c</i> , Å	17.4320(8)	17.3630(18)	10.9675(6)	10.9040(6)
β, град	90	90	99.952(5)	100.059(1)
<i>V</i> , Å ³ ; <i>Z</i>	1397.60(11); 4	1394.2(2); 4	1275.81(14); 2	1271.90(12); 2
ρ _{выч} , г/см ³	2.397	2.398	2.526	2.560
μ(MoK _α), мм ^{−1}	11.181	4.850	5.291	5.538
Число измеренных/независимых отражений	21609/3069	21689/3063	5888/1552	15711/3697
Число независимых отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1589	1587	1186	3145
Число уточняемых параметров	94	94	145	169
<i>R</i> (<i>F</i>); <i>wR</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0248; 0.0376	0.0212; 0.0317	0.0302; 0.0512	0.0200; 0.0422
<i>R</i> (<i>F</i>); <i>wR</i> (<i>F</i> ²) [весь массив]	0.0647; 0.0465	0.0590; 0.0401	0.0517; 0.0571	0.0279; 0.0450
<i>GOOF</i>	1.029	1.058	0.989	1.016
Δρ _{max} и Δρ _{min} , е·Å ^{−3}	1.180; −0.637	1.106; −0.799	0.991; −0.811	0.928; −1.276

Таблица 2. Длины связей (*d*) и валентные углы (ω) в структуре [AnO₂(cbc)₂(H₂O)₂] (**I**, **II**)^a

Связь	<i>d</i> , Å		Угол	ω, град	
	I	II		I	II
An(1)=O(1)	1.766(2)	1.754(2)	O(1)An(1)O(1a)	180.0	180.00(14)
An(1)–O(2)	2.461(2)	2.450(2)	O(2)An(1)O(3)	51.61(8)	51.78(7)
An(1)–O(3)	2.537(2)	2.538(2)	O(2a)An(1)O _w (1)	64.75(8)	64.56(7)
An(1)–O _w (1)	2.446(2)	2.440(2)	O(3)An(1)O _w (1)	63.73(8)	63.74(7)
C(1)–O(2)	1.280(4)	1.277(3)	O(2)C(1)O(3)	117.4(3)	118.1(2)
C(1)–O(3)	1.268(4)	1.264(3)	O(2)C(1)C(2)	119.6(3)	118.9(2)
C(1)–C(2)	1.491(5)	1.488(4)	O(3)C(1)C(2)	122.9(3)	122.9(2)
C(2)–C(3)	1.565(5)	1.563(4)	C(1)C(2)C(3)	114.7(3)	115.4(3)
C(2)–C(5)	1.531(5)	1.546(4)	C(1)C(2)C(5)	121.9(3)	121.3(2)
C(3)–C(4)	1.534(5)	1.550(5)	C(3)C(2)C(5)	88.0(2)	88.4(2)
C(4)–C(5)	1.543(5)	1.549(5)	C(2)C(3)C(4)	87.8(3)	87.5(2)
			C(3)C(4)C(5)	88.6(3)	88.8(2)
			C(2)C(5)C(4)	88.7(3)	88.2(2)

^a Операция симметрии: *a* – (1 – *x*, 1 – *y*, 1 – *z*).

C(8) анионов C₄H₇COO[−] и атом кислорода O_w(1) молекулы воды уточняли с фиксированными тепловыми параметрами, полученными после первого цикла полноматричного уточнения в анизотропном приближении. Атомы Н у анионов C₄H₇COO[−] введены на геометрически рассчитанные позиции с *U*_Н = 1.2*U*_{эkv}(C). Атомы Н у молекулы воды в структуре **III** найдены с использованием программы [7], в остальных структурах – локализованы на разностных синтезах Фурье, все атомы Н уточняли с *U*_Н = 1.5*U*_{эkv}(O) и ограниченными межатомными расстояниями O–Н и валентными углами Н–O–Н.

Детали рентгеноструктурного эксперимента и основные кристаллографические данные приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы в структурах приведены в табл. 2 и 3. Координаты атомов депонированы в Кембриджский центр кри-

сталлографических данных, депоненты CCDC 1526357–1526360.

Результаты и обсуждение

Дигидраты U (**I**) и Np (**II**) общего состава [AnO₂·(cbc)₂(H₂O)₂] принадлежат к типу островных.

Атом An в структуре дигидрата [AnO₂(cbc)₂·(H₂O)₂] находится в центре симметрии, его координационный полиэдр (КП) – искаженная гексагональная бипирамида, экваториальную плоскость которой формируют атомы О двух анионов C₄H₇COO[−] [средние длины связей An–O_{cbc} 2.499 (I) и 2.494 Å (II)] и двух молекул воды, как это показано на примере соединения **II** (рис. 1). Максимальное отклонение атомов О от среднеквадратичной плоскости составляет 0.0453(15) [O(2)] (I) и 0.0424(13) Å [O(2)] (II).

Таблица 3. Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре $[\text{AnO}_2(\text{cbc})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**III**, **IV**)^a

Связь	d , Å		Угол	ω , град	
	III	IV		III	IV
An(1)=O(1)	1.749(6)	1.740(2)	O(1)An(1)O(2)	179.3(3)	179.65(11)
An(1)=O(2)	1.741(6)	1.742(2)	O(3)An(1)O(4)	53.0(2)	53.35(8)
An(1)–O(3)	2.429(7)	2.423(2)	O(3)An(1)O(6a)	73.7(2)	76.12(8)
An(1)–O(4)	2.440(7)	2.430(2)	O(4)An(1)O(5)	75.7(2)	73.92(8)
An(1)–O(5)	2.416(6)	2.336(2)	O _w (1)An(1)O(6a)	80.5(2)	76.95(8)
An(1)–O(6a)	2.335(6)	2.401(2)	O _w (1)An(1)O(5)	77.1(2)	79.61(8)
An(1)–O _w (1)	2.399(7)	2.383(2)			
C(1)–O(3)	1.276(12)	1.262(4)	O(3)C(1)O(4)	116.8(10)	118.6(3)
C(1)–O(4)	1.274(11)	1.272(4)	O(3)C(1)C(2)	122.5(9)	120.1(3)
C(1)–C(2)	1.467(14)	1.498(5)	O(4)C(1)C(2)	120.6(10)	121.3(3)
C(2)–C(3)	1.541(15)	1.557(5)	C(1)C(2)C(3)	118.5(9)	116.3(3)
C(2)–C(5)	1.550(13)	1.535(5)	C(1)C(2)C(5)	121.6(10)	121.1(3)
C(3)–C(4)	1.527(14)	1.542(5)	C(3)C(2)C(5)	87.2(8)	87.1(3)
C(4)–C(5)	1.538(15)	1.542(5)	C(2)C(3)C(4)	89.3(8)	88.1(3)
			C(3)C(4)C(5)	88.1(8)	87.4(3)
			C(2)C(5)C(4)	88.6(8)	89.0(3)
C(6)–O(5)	1.270(11)	1.260(4)	O(5)C(6)O(6)	121.6(9)	121.8(3)
C(6)–O(6)	1.272(11)	1.275(4)	O(5)C(6)C(7)	118.2(9)	120.5(3)
C(6)–C(7)	1.486(13)	1.504(4)	O(6)C(6)C(7)	120.3(8)	117.6(3)
C(7)–C(8)	1.543(12)	1.548(5)	C(6)C(7)C(8)	121.3(8)	119.2(3)
C(7)–C(10)	1.561(14)	1.557(4)	C(6)C(7)C(10)	118.6(8)	118.5(3)
C(8)–C(9)	1.522(12)	1.547(5)	C(8)C(7)C(10)	86.9(7)	89.2(3)
C(9)–C(10)	1.537(13)	1.549(5)	C(7)C(8)C(9)	90.8(7)	88.5(2)
			C(8)C(9)C(10)	88.5(7)	89.5(3)
			C(7)C(10)C(9)	89.5(7)	88.1(3)

^a Операция симметрии: $a - (1 - x, y + 1/2, 1/2 - z)$ (**III**), $(1 - x, -1/2 + y, 3/2 - z)$ (**IV**).

Таблица 4. Геометрические характеристики анионов (cbc1 в **I** и **II**; cbc1 и cbc2 в **III** и **IV**), двугранный угол (ϕ , град) между карбоксилатной группой и циклическим фрагментом, максимальное отклонение (Δ , Å) атомов C от средне-квадратичной плоскости циклического фрагмента, угол перегиба (χ , град) циклического фрагмента

Соединение	cbc1			cbc2		
	ϕ_1	Δ_1	χ_1	ϕ_2	Δ_2	χ_2
I	55.0(3)	$\pm 0.136(2)$	151.9(4)			
II	54.3(3)	$\pm 0.138(2)$	151.5(3)			
III	67.8(5)	$\pm 0.134(6)$	152(1)	39(1)	$\pm 0.105(6)$	158(1)
IV	23.0(3)	$\pm 0.149(2)$	149.0(3)	37.1(3)	$\pm 0.112(2)$	156.9(4)

Анион $\text{C}_4\text{H}_7\text{COO}^-$ в структуре дигидрата $[\text{AnO}_2(\text{cbc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ является бидентатно-хелатным. В табл. 4 приведены геометрические характеристики аниона (cbc1), включающие в себя двугранный угол (ϕ) между плоскостью карбоксилатной группы и средне-квадратичной плоскостью цикла, максимальное отклонение атомов C от среднеквадратичной плоскости, рассчитанной через четыре атома цикла (Δ), и угол перегиба по средней линии цикла [через атомы C(2)···C(4), рис. 1].

Координационно связанная молекула воды O_w(1) образует водородные связи, в результате которых centrosymmetричные электронейтральные комплексы $[\text{AnO}_2(\text{cbc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ связываются в слои, парал-

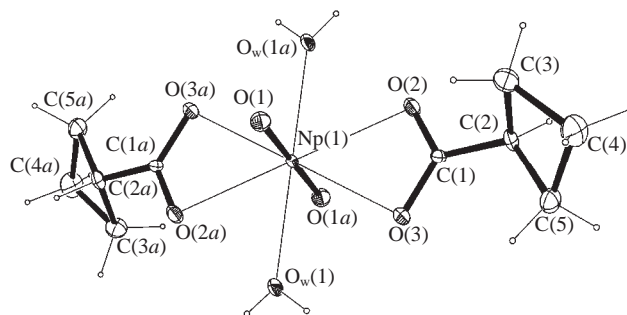


Рис. 1. Фрагмент структуры $[\text{NpO}_2(\text{cbc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**II**), эллипсоиды температурных смещений даны с 50%-ной вероятностью, операция симметрии: $a - (1 - x, 1 - y, 1 - z)$. Атомы H изображены сферами произвольного радиуса.