

## Кристаллическое строение $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{NpO}_4(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (en – этилендиамин, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ )

© И. А. Чарушникова\*, Н. Н. Крот, М. С. Григорьев

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 18.07.2016

УДК 539.26 : 546.798.21

Получено в кристаллическом виде и исследовано методом рентгеноструктурного анализа соединения  $\text{Np}(\text{VII})$  с катионами  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  состава  $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{NpO}_4(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (en – этилендиамин). Структура состоит из анионов  $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$  и катионов  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ , образующих электронейтральные слои, между которыми располагаются молекулы воды. В кристалле образуется трехмерная сетка водородных связей, в которой задействованы все составные части структуры. Прослежено влияние водородных связей на геометрические характеристики анионов  $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ .

**Ключевые слова:** нептуний(VII), комплексные катионы кобальта(III), синтез, кристаллическая структура.

В литературе описаны получение и некоторые свойства соединений  $\text{Np}(\text{VII})$  с трехзарядными комплексными катионами, такими как  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  [1–5],  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  [en – этилендиамин,  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ] [6],  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  [7] и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$  [2]. Из комплексов  $\text{Np}(\text{VII})$  с трехзарядными внешнесферными катионами структурно охарактеризованы только соединения с  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ :  $\text{LiCo}(\text{NH}_3)_6\text{Np}_2\text{O}_8(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [3],  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{NpO}_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [4, 5] и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [5]. Структура соединений с другими комплексными катионами не изучалась, поэтому представляло определенный интерес выяснить влияние природы и размера трехзарядных катионов на строение комплексов с  $\text{Np}(\text{VII})$ . Учитывая это, в настоящем исследовании мы получили монокристаллы и определили структуру соединения  $\text{Np}(\text{VII})$  с  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ , имеющего, по данным рентгеноструктурного исследования, состав  $[\text{Co}(\text{en})_3] \cdot [\text{NpO}_4(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , и провели сравнение со строением комплексов  $\text{Np}(\text{VII})$  с внешнесферным катионом  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .

### Экспериментальная часть

Исходные растворы  $\text{Np}(\text{VII})$  готовили по методике, описанной в работе [5]. Свежие растворы 0.1 моль/л  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  и  $\text{Co}(\text{en})_3\text{Cl}_3$  готовили из препаратов, очищенных двукратной перекристаллизацией. В исследовании использовали также титрованные растворы  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{LiOH}$  и  $\text{NaOH}$  марки ос.ч. Вода была дважды перегнанной.

Условия приготовления монокристаллов комплекса  $\text{Np}(\text{VII})$  с этилендиаминкобальтом(III) выбирали с учетом ранее полученных сведений [6] по растворимости и устойчивости соединения в щелочных растворах и сухом виде. С учетом результатов ряда дополнительных опытов монокристаллы готовили следующим образом. К 0.3 мл раствора

0.05 моль/л  $\text{Np}(\text{VII})$  в 0.35 моль/л  $\text{LiOH}$ , охлажденного в стакане со льдом, добавляли 0.1 мл раствора 0.5 моль/л  $\text{Co}(\text{en})_3\text{Cl}_3$ . При этом образовался объемистый мелкокристаллический осадок, в котором через 15 мин появились быстро растущие друзы темно-зеленых пластинчатых кристаллов. Перекристаллизация осадка закончилась в течение примерно получаса. Конечный продукт хранили в закрытой пробирке в холодильнике. В процессе хранения в течение 5 сут при  $0^\circ\text{C}$  под слоем маточного раствора видимых изменений кристаллов не было отмечено. Для рентгеноструктурного исследования были отобраны несколько тонких и хрупких пластинок, с которых были получены наборы экспериментальных данных, результаты лучшего из них представлены ниже.

Рентгенодифракционный эксперимент проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Карра Арех II (излучение  $\text{MoK}_\alpha$ , графитовый монохроматор). Экспериментальные данные для соединения получены при 100 К, поправки на поглощение введены по программе SADABS [8]. Структура расшифрована прямым методом (SHELXS97 [9]) и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL97 [9]) по  $F^2$  по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода у атомов N и C этилендиамина размещены в геометрически вычисленных позициях и уточнены с  $U_{\text{H}} = 1.2U_{\text{экр}}(\text{N}, \text{C})$ . Атомы водорода групп OH аниона  $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$  найдены на разностных синтезах Фурье, уточнены изотропно с  $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экр}}(\text{O})$  и ограниченными межатомными расстояниями O–H. Атомы водорода у молекул воды найдены с использованием программы [10], они участвовали в уточнении с  $U_{\text{изо}} = 1.5U_{\text{экр}}(\text{O})$  и ограничением межатомных расстояний и валентных углов.

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	Значение
Формула	$C_6H_{36}N_6O_{11}CoNp$
$M$	664.34
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$
$a$ , Å	10.4708(8)
$b$ , Å	12.2302(9)
$c$ , Å	14.8586(11)
$\beta$ , град	102.369(2)
$V$ , Å <sup>3</sup> ; $Z$	1858.6(2), 4
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	2.374
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ , мм <sup>-1</sup>	4.505
Число измеренных/независимых отражений	13756/4314
Число независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$	2870
Число уточняемых параметров	262
$R(F)$ ; $wR(F^2)$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0455; 0.0746
$R(F)$ ; $wR(F^2)$ [весь массив]	0.0860; 0.0909
$GOOF$	0.980
$\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}$ , е·Å <sup>-3</sup>	1.579; -1.476

Результаты уточнения и основные кристаллографические данные приведены в табл. 1. Координаты атомов структуры депонированы в базу данных неорганических кристаллических структур ([www.fiz-karlsruhe.de/depositing\\_crystal\\_structures.html](http://www.fiz-karlsruhe.de/depositing_crystal_structures.html)), депонент CSD 431386. Основные длины связей и валентные углы в структуре соединения приведены в табл. 2.

### Результаты и обсуждение

Структура  $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{NpO}_4(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  принадлежит к типу островных и построена из анионов  $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ , катионов  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  и молекул кристаллизационной воды (рис. 1).

Кислородное окружение атома Np(VII) в соединении представляет собой заметно искаженную тетрагональную бипирамиду, максимальное отклонение валентных углов от идеальных значений 90° и 180° составляет 6°. Усредненная длина связей Np=O в экваториальном поясе бипирамиды составляет 1.897 Å, разброс в длинах связей составляет  $\Delta = 0.062$  Å (табл. 2). Длины связей с атомами кислорода групп OH различаются незначительно.

Атом Co в катионе  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  имеет заметно искаженное октаэдрическое окружение, максимальное отклонение углов от идеальных значений составляет 6°, усредненное межатомное расстояние Co–N равно 1.953 Å. Три молекулы этилендиамина в координационном окружении  $\text{Co}^{3+}$  характеризуются средними межатомными расстояниями C–N 1.478 и C–C 1.499 Å. Торсионные углы, приведенные в табл. 3,

**Таблица 2.** Длины связей ( $d$ ) и валентные углы ( $\omega$ ) в структуре  $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{NpO}_4(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 

Связь	$d$ , Å	Угол	$\omega$ , град
Np(1)=O(1)	1.920(5)	O(1)=Np(1)=O(2)	177.6(2)
Np(1)=O(2)	1.894(5)	O(3)=Np(1)=O(4)	177.2(2)
Np(1)=O(3)	1.858(6)	O(5)=Np(1)=O(6)	175.79(19)
Np(1)=O(4)	1.917(6)	O(1)=Np(1)=O(3)	91.4(3)
Np(1)=O(5)	2.356(6)	O(1)=Np(1)=O(4)	89.7(3)
Np(1)=O(6)	2.346(6)	O(1)=Np(1)=O(5)	91.7(2)
		O(1)=Np(1)=O(6)	84.0(2)
		O(2)=Np(1)=O(3)	90.3(3)
		O(2)=Np(1)=O(4)	88.7(3)
		O(2)=Np(1)=O(5)	90.0(2)
		O(2)=Np(1)=O(6)	94.3(2)
		O(3)=Np(1)=O(5)	88.7(2)
		O(3)=Np(1)=O(6)	91.4(2)
		O(4)=Np(1)=O(5)	88.6(2)
		O(4)=Np(1)=O(6)	91.3(2)
Co(1)–N(1)	1.932(7)	N(1)–Co(1)–N(3)	174.0(3)
Co(1)–N(2)	1.972(7)	N(2)–Co(1)–N(5)	174.7(3)
Co(1)–N(3)	1.940(7)	N(4)–Co(1)–N(6)	175.1(3)
Co(1)–N(4)	1.954(7)	N(1)–Co(1)–N(2)	85.3(3)
Co(1)–N(5)	1.941(7)	N(1)–Co(1)–N(4)	90.9(3)
Co(1)–N(6)	1.978(7)	N(1)–Co(1)–N(5)	91.0(3)
		N(2)–Co(1)–N(3)	90.3(3)
		N(2)–Co(1)–N(4)	92.7(3)
		N(2)–Co(1)–N(6)	91.1(3)
		N(3)–Co(1)–N(4)	85.2(3)
		N(3)–Co(1)–N(5)	93.6(3)
		N(3)–Co(1)–N(6)	91.6(3)
		N(4)–Co(1)–N(5)	91.2(3)
		N(5)–Co(1)–N(6)	85.2(3)
N(1)–C(1)	1.453(10)	N(1)–C(1)–C(2)	105.0(7)
N(2)–C(2)	1.493(10)	N(2)–C(2)–C(1)	107.7(6)
C(1)–C(2)	1.510(11)		
N(3)–C(3)	1.482(11)	N(3)–C(3)–C(4)	105.5(7)
N(4)–C(4)	1.478(10)	N(4)–C(4)–C(3)	107.1(6)
C(3)–C(4)	1.488(11)		
N(5)–C(5)	1.482(10)	N(5)–C(5)–C(6)	105.7(7)
N(6)–C(6)	1.480(10)	N(6)–C(6)–C(5)	109.1(7)
C(5)–C(6)	1.498(11)		

показывают некоторые различия в конформации молекул этилендиамина.

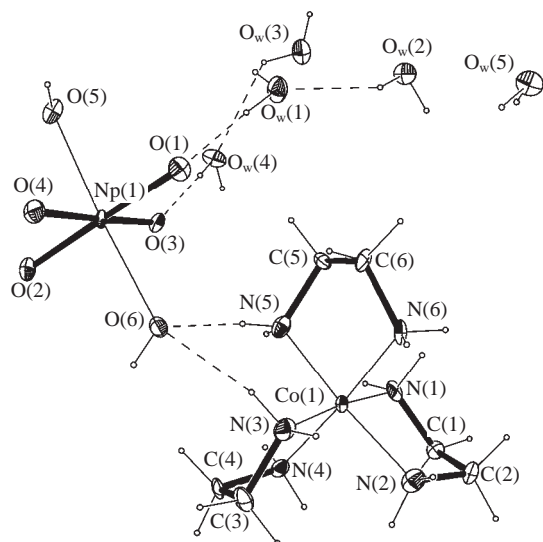
Катионы  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  и анионы  $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$  образуют в кристалле электронейтральные слои (рис. 2), внутри которых межатомные расстояния металл–металл изменяются следующим образом: Np...Co – от 5.006 до 5.679 Å (среднее 5.314 Å), Np...Np – от 6.892 до 8.416 Å (среднее 7.699 Å), Co...Co – от 6.617 до 7.435 Å (среднее 7.061 Å). В межслоевом пространстве локализируются молекулы кристаллизационной воды.

В структуре найдены пять молекул воды, они выступают как доноры и акцепторы протонов в водородном связывании.

В кристалле образуется трехмерная сетка водо-

**Таблица 3.** Торсионные углы  $\phi$  в катионе  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 

Фрагмент	$\phi$ , град	Фрагмент	$\phi$ , град	Фрагмент	$\phi$ , град
$[\text{Co}(1)\text{N}(1)\text{C}(1)\text{C}(2)]$	–43.7(7)	$[\text{Co}(1)\text{N}(3)\text{C}(3)\text{C}(4)]$	–42.6(7)	$[\text{Co}(1)\text{N}(5)\text{C}(5)\text{C}(6)]$	–45.6(7)
$[\text{Co}(1)\text{N}(2)\text{C}(2)\text{C}(1)]$	–36.6(8)	$[\text{Co}(1)\text{N}(4)\text{C}(4)\text{C}(3)]$	–38.5(8)	$[\text{Co}(1)\text{N}(6)\text{C}(6)\text{C}(5)]$	–29.6(8)
$[\text{N}(1)\text{C}(1)\text{C}(2)\text{N}(2)]$	52.0(9)	$[\text{N}(3)\text{C}(3)\text{C}(4)\text{N}(4)]$	52.4(9)	$[\text{N}(5)\text{C}(5)\text{C}(6)\text{N}(6)]$	48.7(9)

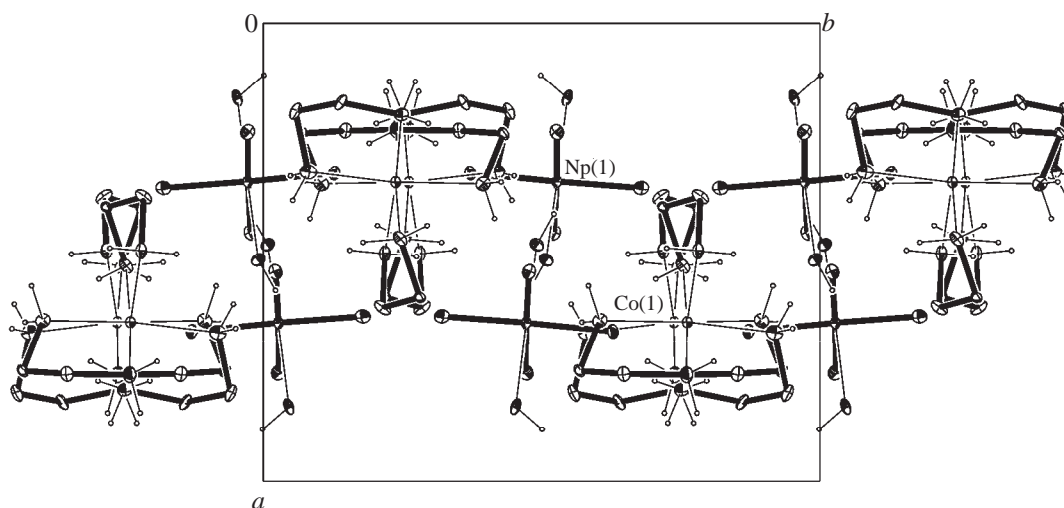
**Рис. 1.** Фрагмент структуры  $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{NpO}_4(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Эллипсоиды температурных колебаний неводородных атомов даны с 50%-ной вероятностью, пунктирными линиями представлены водородные связи.

родных связей. В этой сетке можно выделить три типа Н-связей в зависимости от атома – донора протона, это атомы О молекул воды или гидроксогрупп (Н-связи  $\text{O}_w\text{—H}\cdots\text{O}$  и  $\text{O—H}\cdots\text{O}$ , табл. 4) и атомы азота  $\text{NH}_2$ -групп этилендиамина в катионе  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  (Н-связи  $\text{N—H}\cdots\text{O}$ ). Наиболее прочные связи образуются с молекулами воды [межатомные расстояния  $\text{O}_w\cdots\text{O}$  2.641(8)–2.951(8) Å], OH- и  $\text{NH}_2$ -группы образуют сопоставимые по прочности связи [меж-

атомные расстояния  $\text{O}\cdots\text{O}$  2.936(8) и 3.015(8) Å,  $\text{N}\cdots\text{O}$  – 2.825(9)–3.011(9) Å]. В качестве акцепторов протонов выступают атомы О молекул воды и анионов  $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ .

Анализ водородных связей показывает, что есть прямая зависимость длин связей в группе  $\text{NpO}_4$  от суммарной прочности водородных связей, приходящихся на каждый атом О – акцептор протона. Для связей  $\text{Np—OH}$  такая явная зависимость не просматривается, по-видимому, потому, что гидроксогруппы являются и донорами, и акцепторами протонов в водородном связывании, причем акцепторные Н-связи весьма неравноценны по прочности (табл. 4). Атом кислорода О(5) участвует как акцептор протонов в очень прочных связях с молекулами воды  $\text{O}_w(2)$  и  $\text{O}_w(5)$ , а атом О(6) гидроксогруппы участвует в более слабых связях с молекулой воды  $\text{O}_w(4)$  и  $\text{NH}_2$ -группами. Как донор протона OH-группа с атомом кислорода О(5) образует также более прочную связь, чем с атомом О(6).

Водородные связи оказывают влияние на угловые искажения аниона  $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ . Так, валентный угол  $\text{HO—Np—OH}$  равен  $175.79^\circ$ , а торсионный угол  $\text{HO}\cdots\text{OH}$  равен  $101.6^\circ$ , что заметно отличается от геометрических характеристик нецентросимметричного аниона  $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$  в структуре  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : здесь валентный угол равен  $177.91^\circ$ , а торсионный –  $150.7^\circ$  [5]. Также в структуре  $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{NpO}_4(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  самое большое отклонение от  $90^\circ$  имеет угол между атомом

**Рис. 2.** Электронейтральный слой  $\{[\text{Co}(\text{en})_3][\text{NpO}_4(\text{OH})_2]\}_n$ , проекция на плоскость (110). Атомы Н у атомов углерода этилендиамина не изображены.