

УДК 539.26+546.798.21

КОМПЛЕКСЫ НИТРАТА НЕПТУНИЯ(VI) С ПРОИЗВОДНЫМИ МОЧЕВИНЫ И ТЕРПИРИДИНА

© 2024 г. И. А. Чарушникова*, М. С. Григорьев, А. М. Федосеев

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

Получена 28.02.2024, после доработки 24.04.2024, принята к публикации 25.04.2024

Синтезированы и структурно охарактеризованы два новых комплексных нитрата Np(VI) с карбамоилмочевинной (biuret) и с производным терпиридина (Ph-Terpy) состава $[(\text{NpO}_2)(\text{biuret})(\text{NO}_3)_2]$ (I) $[\text{H}_2(\text{Ph-terpy})(\text{NO}_3)_2][\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_4]$ (II). Координационное окружение атомов Np в соединениях – искаженные гексагональные бипирамиды с «ильными» атомами кислорода в апикальных позициях. Экваториальную плоскость бипирамиды в комплексе I формируют атомы кислорода двух бидентатных анионов NO_3^- и электронейтрального лиганда. Экваториальную плоскость бипирамиды в II формируют атомы кислорода двух бидентатных и двух монодентатных анионов NO_3^- . Дважды протонированный Ph-terpy является основой комплексного катиона $[\text{H}_2(\text{Ph-terpy})(\text{NO}_3)]^+$.

Ключевые слова: слова: нептуний(VI), нитраты, комплексы, производное мочевины, производное терпиридина, кристаллическая структура.

DOI: 10.31857/S0033831124030034

Комплексы актинидов и лантанидов с различными электронейтральными O-содержащими (мочевинной и её производными, N,N-диацетамидом) и N-содержащими лигандами (особенно терпиридином и его производными, имеющими три функциональных атома азота) являются предметом изучения на протяжении длительного времени [1–9]. Производное мочевины биурет (карбамоилмочевина, $\text{NH}_2\text{—CO—NH—CO—NH}_2$) образует довольно прочные комплексы с различными *d*-элементами, и можно было бы ожидать, что и с катионами *f*-элементов такой донорный лиганд может выступать в роли электронейтрального компонента координационного окружения атомов лантанидов и актинидов. Однако число работ, в которых были получены и охарактеризованы подобного рода соединения, очень ограничено, и можно указать, например, на синтез соединения уранила с биуретом [10, 11] и комплексов редкоземельных элементов с линейными ионами полииодида с биуретом [12, 13]. Поэтому представляло интерес проверить возможность получения комплексов трансурановых элементов с биуретом, в частности с шестивалентными нептунием и плутонием, поскольку набор электронейтральных донорных лигандов, пригодных для этого случая, существенно ограничен требованием к их устойчивости к окислению, так как Np(VI) и Pu(VI) являются окислителями. Кроме того, было показано, что замещённые терпиридины могут быть

использованы для экстракции и разделения актинидов из растворов изотиоцианатов [14], но только не в случае шестивалентных нептуния и плутония, которые очень эффективно восстанавливаются изотиоцианат-ионом в водных растворах [15]. С практической точки зрения даже в лабораторном масштабе наибольший интерес представляют азотнокислые растворы для использования, в частности, для экстракции и очистки актинидов. Поэтому необходимо проверить химическую устойчивость замещённых терпиридинов в азотнокислых средах в присутствии Np(VI) в качестве наиболее сильного окислителя, среди обычно присутствующих валентных форм актинидов в экстракционных системах. К вышеизложенным соображениям мы пришли после обнаружения кристаллов в азотнокислых растворах при переработке комплексов пятивалентного нептуния с замещёнными терпиридинами [14] и дицианамидом. Рентгеноструктурный анализ кристаллов, из смеси указанных выше комплексов, показал, что в состав одних кристаллов входит биурет, в состав других – протонированный замещённый терпиридин. На основании этих наблюдений и выполнена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проверки устойчивости замещённых терпиридинов в азотнокислых средах 20 мг комплекса

Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурных экспериментов

Соединение	I	II
Формула	$C_4H_{10}N_{10}O_{20}Np_2$	$C_{42}H_{34}N_{12}NpO_{20}$
M	992.22	1263.81
T, K	100(2)	296(2)
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Простр. группа	$C2/c$	$P\bar{1}$
Параметры ячейки:		
a, Å	14.7461(6)	9.9587(5)
b, Å	9.0578(4)	10.4242(5)
c, Å	24.7405(11)	11.6886(7)
α , град	90	95.876(1)
β , град	104.923(1)	105.892(1)
γ , град	90	106.961(1)
V, Å ³ ; Z	3193.1(2), 6	1094.15(10); 1
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	3.096	1.918
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм ⁻¹	9.827	2.476
Количество измеренных/независимых отражений	28674/6998	13813/6328
Количество независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$	6602	6285
Количество уточняемых параметров	245	340
$R(F)$; $wR(F^2)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0338; 0.0636	0.0254; 0.0502
$R(F)$; $wR(F^2)$ [весь массив]	0.0368; 0.0643	0.0258; 0.0504
GOOF	1.274	1.039
$\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}$, e ⁻ Å ⁻³	4.457; -8.341	0.791; -0.975

[(NpO₂)(Ph-terpy)(DMA)(NCS)]·DMA (DMA = N,N-диметилацетамид, CH₃CON(CH₃)₂; Ph-terpy = 4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine, N₃C₂₁H₁₅), полученного по методике, описанной в работе [14], и продукт кристаллизации раствора, содержащего Ph-terpy и NpO₂[N(CN)₂] ([N(CN)₂]⁻ – анион дицианамид) растворяли в 3 мл 3 моль/л HNO₃ и полученный раствор оставляли для естественного испарения при комнатной температуре. После снижения объёма раствора до ~0.8–1 мл в реакционной смеси образовались призматические кристаллы разной формы тёмно-красного цвета, которые были отобраны для проведения рентгеноструктурного анализа (РСА), показавшего, что образовались комплексы Np(VI) состава [(NpO₂)(biuret)(NO₃)₂] (I) и [H₂(Ph-terpy)(NO₃)₂][NpO₂(NO₃)₄] (II).

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкрупном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Карра Apex II (излучение MoK_α). Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [16]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [17]) и уточнены полноматричным методом

наименьших квадратов (SHELXL-2018/3 [18]) по F₂ по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы Н у атомов азота имино и amino групп молекул биурета в структуре I и атомов углерода Ph-terpy в структуре II введены на геометрически рассчитанные позиции с U_H = 1.2U_{экр}(N, C). Позиции атомов Н у атомов азота Ph-terpy в структуре II найдены из разностного Фурье-синтеза и уточнены с U_H = 1.2U_{экр}(N). Большая остаточная электронная плотность в структуре I (табл. 1), по-видимому, вызвана вкладом двойникования кристалла.

Основные кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурных экспериментов приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы в структурах – в табл. 2, 3. Координаты атомов депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных, депозиты CCDC 2334055, 2334056.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура I состоит из электронейтральных комплексов [NpO₂(biuret)(NO₃)₂]. В структуре присутствуют два кристаллографически независимых атома Np(VI). Атом Np(1) находится в частном

Таблица 2. Основные длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град) в структуре I*

Связь	d	Угол	ω
Np(1)=O(1)	1.748(3)	O(1)=Np(1)=O(1a)	178.1(2)
Np(1)–O(4)	2.514(3)	O(4)–Np(1)–O(5)	50.52(9)
Np(1)–O(5)	2.526(3)	O(4)–Np(1)–O(4a)	60.53(13)
Np(1)–O(7)	2.361(3)	O(5)–Np(1)–O(7)	66.40(10)
		O(7)–Np(1)–O(7a)	67.91(14)
Np(2)=O(2)	1.751(3)	O(2)=Np(2)=O(3)	177.50(14)
Np(2)=O(3)	1.747(3)	O(15)–Np(2)–O(14)	68.81(10)
Np(2)–O(8)	2.530(3)	O(15)–Np(2)–O(12)	66.52(9)
Np(2)–O(9)	2.540(3)	O(11)–Np(2)–O(12)	50.94(9)
Np(2)–O(11)	2.477(3)	O(14)–Np(2)–O(8)	65.85(9)
Np(2)–O(12)	2.525(3)	O(11)–Np(2)–O(9)	60.75(9)
Np(2)–O(14)	2.361(3)	O(8)–Np(2)–O(9)	50.17(9)
Np(2)–O(15)	2.358(3)		
N(1)–O(4)	1.284(4)	O(6)–N(1)–O(4)	120.9(3)
N(1)–O(5)	1.257(4)	O(6)–N(1)–O(5)	123.4(3)
N(1)–O(6)	1.222(4)	O(5)–N(1)–O(4)	115.7(3)
N(2)–O(8)	1.254(4)	O(10)–N(2)–O(8)	122.8(3)
N(2)–O(9)	1.280(4)	O(10)–N(2)–O(9)	121.2(3)
N(2)–O(10)	1.223(4)	O(9)–N(2)–O(8)	116.0(3)
N(3)–O(11)	1.284(4)	O(13)–N(3)–O(12)	123.3(3)
N(3)–O(12)	1.269(4)	O(13)–N(3)–O(11)	121.8(3)
N(3)–O(13)	1.212(4)	O(12)–N(3)–O(11)	114.9(3)
C(1)–O(7)	1.241(5)	C(1)–N(4)–C(1a)	123.1(5)
C(1)–N(4)	1.383(4)	O(7)–C(1)–N(5)	121.4(4)
C(1)–N(5)	1.329(5)	O(7)–C(1)–N(4)	123.0(4)
		N(5)–C(1)–N(4)	115.6(4)
C(2)–O(14)	1.241(5)	C(3)–N(6)–C(2)	123.3(3)
C(3)–O(15)	1.249(5)	O(14)–C(2)–N(7)	120.9(4)
C(2)–N(6)	1.394(5)	O(14)–C(2)–N(6)	123.6(3)
C(2)–N(7)	1.325(5)	N(7)–C(2)–N(6)	115.5(3)
C(3)–N(6)	1.378(5)	O(15)–C(3)–N(8)	121.6(3)
C(3)–N(8)	1.321(5)	O(15)–C(3)–N(6)	123.4(3)
		N(8)–C(3)–N(6)	115.0(3)

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

положении 4e на оси 2, атом Np(2) находится в общем положении. Атомы Np(1) и Np(2), имеют одинаковые по составу искаженные гексагонально-бипирамидальные координационные полиэдры (КП), в состав которых входят четыре атома кислорода

двух бидентатных анионов NO_3^- и атомы кислорода молекулы биурета (рис. 1). Сопоставление обоих независимых комплексов $[\text{NpO}_2(\text{biuret})(\text{NO}_3)_2]$ путём наложения с помощью программы OLEX2 [19] показало, что среднеквадратичное отклонение (без

Таблица 3. Основные длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град) в структуре II

Связь	d	Угол	ω
Np(1)=O(1)	1.7541(15)	O(1)=Np(1)=O(1a)	180.00(7)
Np(1)–O(2)	2.4981(15)	O(2)–Np(1)–O(3)	51.06(5)
Np(1)–O(3)	2.4926(15)	O(2)–Np(1)–O(5)	65.08(5)
Np(1)–O(5)	2.4384(15)	O(3)–Np(1)–O(5a)	64.32(5)
N(1)–O(2)	1.278(2)	O(3)–N(1)–O(2)	114.95(16)
N(1)–O(3)	1.273(2)	O(4)–N(1)–O(2)	122.51(18)
N(1)–O(4)	1.214(2)	O(4)–N(1)–O(3)	122.54(18)
N(2)–O(5)	1.310(2)	O(6)–N(2)–O(5)	118.93(18)
N(2)–O(6)	1.231(2)	O(6)–N(2)–O(7)	123.49(19)
N(2)–O(7)	1.232(2)	O(7)–N(2)–O(5)	117.58(18)
N(3)–O(8)	1.234(2)	O(8)–N(3)–O(10)	122.74(18)
N(3)–O(9)	1.289(2)	O(8)–N(3)–O(9)	119.32(18)
N(3)–O(10)	1.238(2)	O(10)–N(3)–O(9)	117.94(18)
		C(1)–N(4)–C(5)	123.77(18)
		C(6)–N(5)–C(10)	117.37(17)
		C(15)–N(6)–C(11)	123.70(19)
(N–C) _{Ph-terpy}	1.346(3)	(N–C–C) _{цикл}	121.20(19)
(C–C) _{нецикл}	1.489(3)	(N–C–C) _{нецикл}	115.91(18)
(C–C) _{цикл}	1.391(3)	(C–C–C) _{цикл}	119.6(2)
		(C–C–C) _{нецикл}	122.30(19)

Операция симметрии: $a - (1-x, 1-y, 1-z)$.

учета атомов водорода) составляет 0.502 Å, а при совмещении фрагментов с инвертированными координатами – 0.058 Å. Обе нептунильные группы незначительно отклоняются от линейности и имеют практически одинаковые межатомные расстояния Np=O, близкие к 1.75 Å (табл. 2). Длины связей Np–O до атомов кислорода электронейтрального биурета изменяются мало и составляют в среднем 2.36 Å. Средняя для обоих атомов нептуния длина связей с атомами кислорода бидентатных нитрат-анионов равна 2.52 Å. Экваториальные плоскости бипирамид Np(1) и Np(2) гофрированные в пределах $\pm 0.220(3)$ и $\pm 0.309(2)$ Å, максимальное отклонение от среднеквадратичной плоскости имеют атомы O(7) и O(14) молекул биурета (рис. 1). Электронейтральные лиганды плоские и образуют с экваториальными плоскостями бипирамид двугранные углы $13.47(6)^\circ$ и $14.19(3)^\circ$. Геометрические характеристики биурета такие же, как в димерном комплексе сульфата уранила состава $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)(\text{biuret})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Структура II построена из комплексных анионов $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ и комплексных катионов

$[\text{H}_2(\text{Ph-terpy})(\text{NO}_3)]^+$. В комплексном анионе атом Np(1) находится в центре симметрии и имеет КП в виде искаженной гексагональной бипирамиды, экваториальная плоскость которой образована атомами кислорода двух бидентатных и двух монодентатных анионов NO_3^- (рис. 2). Экваториальная плоскость гофрированная в пределах $\pm 0.100(9)$ Å, монодентатные анионы образуют с ней двугранные углы $85.52(6)^\circ$. Длины связей Np–O с атомами кислорода бидентатных анионов (среднее 2.50 Å, табл. 3) несколько меньше, чем в структуре I, с монодентатными анионами связи Np–O на ~ 0.06 Å короче, чем с бидентатными анионами. Для сравнения отметим, что в соединениях, содержащих комплексный анион нитрата уранила $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ [20–26], длины связей в КП атомов U весьма близки к таковым в КП атома Np(1) структуры II. Длины связей U=O имеют среднее значение 1.758 Å, средняя длина связей U–O с бидентатными нитрат-анионами равна 2.512 Å, с монодентатными – 2.424 Å. Объёмы полиэдров Вороного–Дирихле атомов урана, рассчитанные для нитратов уранила, лежат в пределах 9.32–9.61 Å³, среднее значение 9.47 Å³ немного превышает

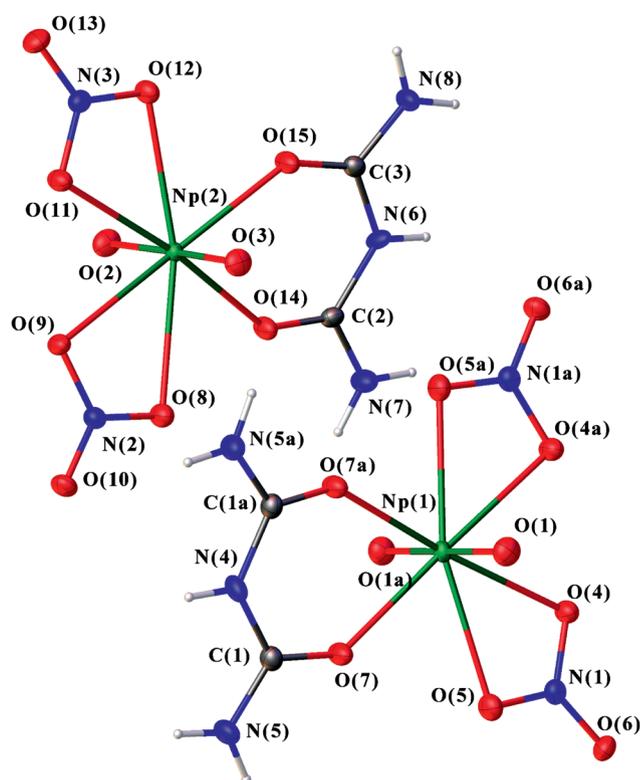


Рис. 1. Фрагмент структуры I. Эллипсоиды температурных смещений даны с 50% вероятностью. Операция симметрии а – $(1-x, y, 3/2-z)$.

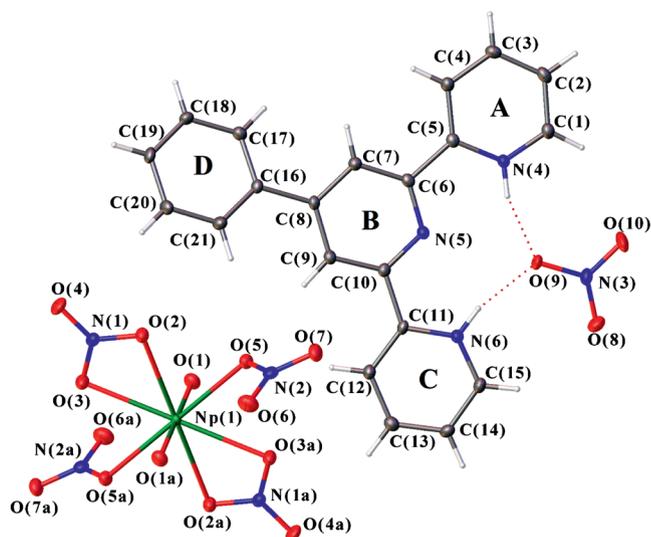


Рис. 2. Фрагмент структуры II. Эллипсоиды температурных смещений даны с 50% вероятностью. Операция симметрии а – $(1-x, 1-y, 1-z)$.

величину $V = 9.45 \text{ \AA}^3$, рассчитанную для атома Np(1) в структуре II [27]. Отметим, что по данным работы [28], в которой рассмотрено актинидное сжатие в кислородсодержащих соединениях An(VI)

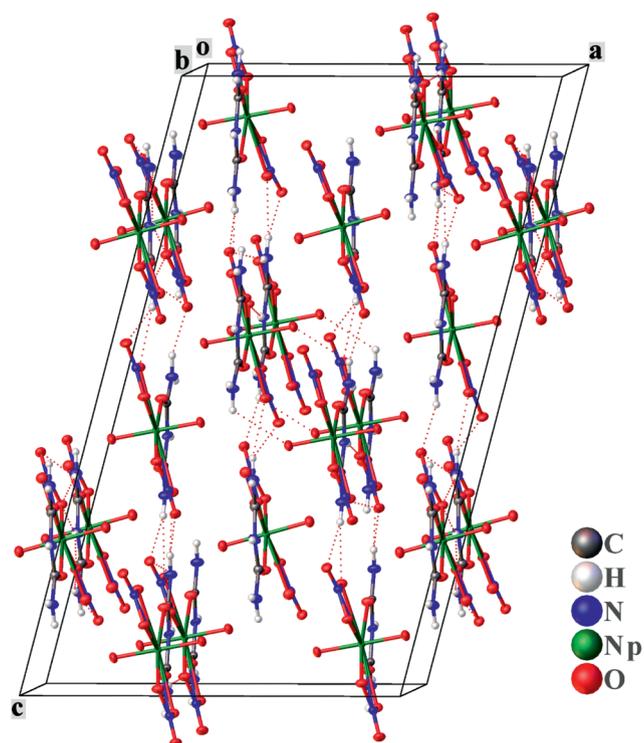


Рис. 3. Упаковка молекул в структуре I.

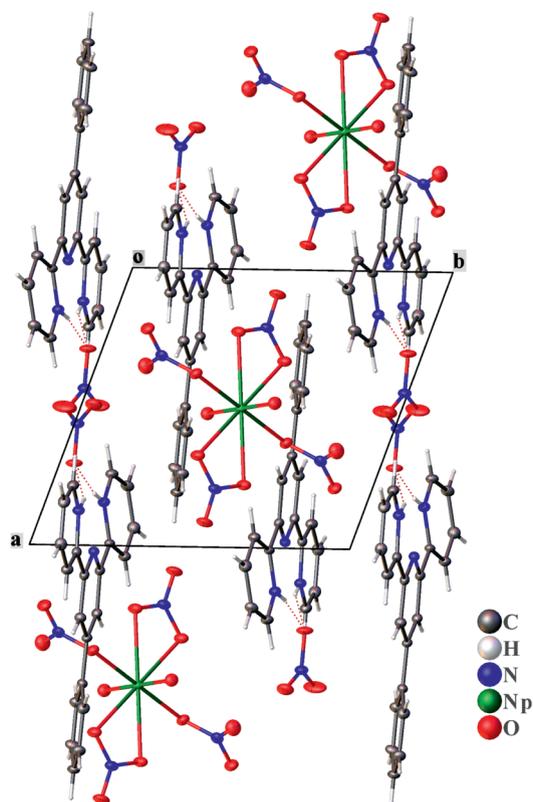


Рис. 4. Упаковка молекул в структуре II. Проекция в направлении $[001]$.

Таблица 4. Водородные связи 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
[(NpO ₂)(biuret)(NO ₃) ₂] (I)					
N(4)–H(1)…O(4)	0.88	2.50	3.289(5)	150	x, 1+y, z
N(4)–H(1)…O(4)	0.88	2.50	3.289(5)	150	1–x, 1+y, –z+3/2
N(5)–H(2)…O(12)	0.88	2.37	3.185(4)	155	x+1/2, –y+3/2, z+1/2
N(5)–H(2)…O(13)	0.88	2.54	3.262(5)	140	x+1/2, –y+3/2, z+1/2
N(5)–H(3)…O(4)	0.88	2.28	3.110(4)	158	x, 1+y, z
N(5)–H(3)…O(6)	0.88	2.38	3.050(5)	133	x, 1+y, z
N(6)–H(4)…O(9)	0.88	2.17	3.033(4)	169	x, y–1, z
N(7)–H(5)…O(8)	0.88	2.49	3.179(4)	135	–x+1/2, y–1/2, –z+3/2
N(7)–H(5)…O(10)	0.88	2.21	3.072(5)	168	–x+1/2, y–1/2, –z+3/2
N(7)–H(6)…O(10)	0.88	2.18	2.959(5)	148	x, y–1, z
N(8)–H(7)…O(6)	0.88	2.23	3.086(4)	162	x–1/2, –y+1/2, z–1/2
N(8)–H(8)…O(11)	0.88	2.04	2.899(4)	165	x, y–1, z
[H ₂ (Ph-terpy)(NO ₃) ₂][NpO ₂ (NO ₃) ₄] (II)					
N(4)–H(1)…O(9)	0.87(3)	1.88(3)	2.699(2)	158(2)	
N(6)–H(2)…O(9)	0.85(3)	1.87(3)	2.701(2)	168(2)	

Таблица 5. Параметры π-π взаимодействия в структуре II.

Кольца	α	d	S
B + A (2–x, 2–y, –z)	2.85	3.47	1.06
D + B (1–x, 1–y, –z)	17.94	3.83	1.30

с КП AnO₈, для КП UO₈ приведена величина 9.39 Å³ и для КП NpO₈ 9.29 Å³. Иными словами, в нитратных комплексных анионах [AnO₂(NO₃)₄]^{2–} объёмы полиэдров Вороного–Дирихле атомов урана немного больше среднестатистической величины, для сравнения отметим, что в соединении I для атомов Np(1) и Np(2) эти объёмы одинаковы и равны 9.23 Å³. В соединениях, содержащих комплексный анион нитрата уранила [UO₂(NO₃)₄]^{2–}, монодентатные анионы находятся в *транс*-положениях, за исключением комплекса [Co(bipy)₃]₂[UO₂(NO₃)₄]₂[(UO₂)₂(NO₃)₄(OH)₂] [26], в котором анионы находятся в *цис*-положении. В последней структуре наблюдается небольшое увеличение длины связей U–O с бидентатными анионами и уменьшение длины связей с монодентатными анионами (среднее значение 2.531(3) и 2.398(3) Å соответственно). Монодентатные анионы образуют с экваториальной плоскостью бипирамиды двугранные углы ~ 45°, объём полиэдра Вороного–Дирихле атома урана равен 9.51 Å³.

Комплексные катионы [H₂(Ph-terpy)(NO₃)]⁺ в структуре II имеют строение, близкое к строению катионов [H₂(terpy)(NO₃)]⁺ [29–31]. Катион [H₂(Ph-terpy)]²⁺ гофрированный в пределах ±0.422(2) Å, макси-

мальное отклонение от среднеквадратичной плоскости имеет атом C(20). Двугранные углы между плоскостью среднего пиридинового кольца **B** и плоскостями колец **A**, **C** и **D** (рис. 2) равны 2.84(9)°, 12.97(9)° и 17.95(6)° соответственно. Отметим, что образование и строение комплексов пятивалентного нептуния с terpy и его производными хорошо изучено [32–37]. Во всех комплексах Np(V) с различными анионами электронейтральный N-содержащий лиганд с тремя функциональными атомами азота входит в КП центрального атома. Для шестивалентных актинидов только для уранила выделен электронейтральный комплекс [UO₂(terpy)(NO₃)₂] [29], здесь в КП атома U входят монодентатный и бидентатный анионы NO₃[–] и terpy. Средние длины связей внутри КП атома U имеют следующие значения: U=O 1.760(4) Å, U–O с монодентатным анионом – 2.439(4) Å, с бидентатным анионом – 2.536(5) Å, U–N 2.585(6) Å. Объём полиэдра Вороного–Дирихле для атома урана, экваториальную плоскость КП которого составляют три атома N и три атома O, равен 10.06 Å³.

Кристаллические упаковки в структурах I и II представлены на рис. 3 и 4. Электронейтральные комплексы [NpO₂(biuret)(NO₃)₂] в кристалле I связываются между собой H-связями типа N–H…O, акцепторами протонов выступают атомы кислорода анионов NO₃[–] (табл. 4). Просматривается влияние H-связей на длины связей N–O в анионах – акцепторах протонов. Так, например, концевой атом O(13) в анионе с атомом N(3) задействован в самом слабом контакте (~3.3 Å, табл. 4) с аминогруппой N(5) H₂

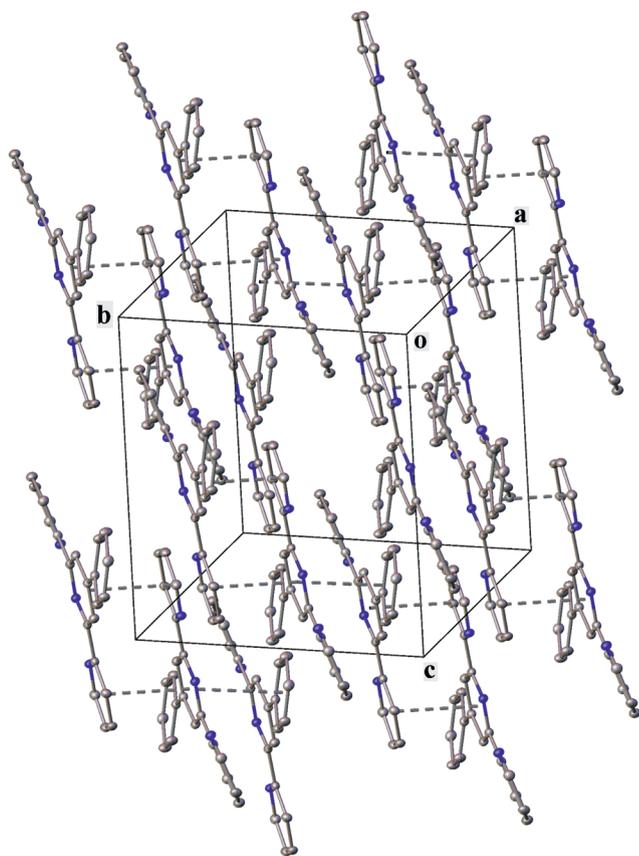


Рис. 5. π - π -Взаимодействие между катионами $[\text{H}_2\text{Ph-terpy}]^{2+}$ в структуре II. Атомы водорода не показаны.

биурета (рис. 1). Длина связи N(3)–O(13) немного короче, чем длины связей с другими концевыми атомами (N(1)–O(6) и N(2)–O(10), табл. 2). В структуре II водородное взаимодействие типа N–H \cdots O присутствует только в комплексном катионе $[\text{H}_2(\text{Ph-terpy})(\text{NO}_3)]^+$. Н-связи очень прочные (табл. 4), что, вероятно, объясняется положительными зарядами на присоединённых к Ph-terpy протонах, и в анионе длина связи N(3)–O(9) на ~ 0.05 Å больше двух других (табл. 3). То же самое наблюдается и в комплексных катионах $[\text{H}_2(\text{terpy})(\text{NO}_3)]^+$ [29–31]. Отметим, что в катионах с terpy Н-связи N–H \cdots O немного слабее и межатомное расстояние N \cdots O в среднем составляет 2.74 Å. Фактором, влияющим на организацию кристаллической структуры II, является также слабое C–H \cdots O взаимодействие [38, 39]. Акцепторами протонов выступают атомы кислорода комплексного аниона $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ и комплексного катиона $[\text{H}_2(\text{Ph-terpy})(\text{NO}_3)]^+$ (табл. 4), образующие трёхмерную сеть Н-связей. В структуре можно выделить ленты из анионов и катионов, лежащие в плоскости (101). Ленты связываются в направлении [010] слабыми Н-связями с участием свободных атомов O(6) и O(7) монодентатных нитрат-ионов комплексного аниона $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$.

В кристаллической упаковке комплекса II определённую роль играет π - π -взаимодействие, которое может возникать между кольцами A, B, C, D (рис. 2) катионов $[\text{H}_2(\text{Ph-terpy})]^{2+}$ [40, 41]. С использованием пакета программ OLEX2 [19] были проведены расчёты параметров π -стекинга (табл. 5). Расчёты показали, что в структуре пиридиновые кольца B исходного комплекса и кольцо A комплекса, связанного операцией симметрии $(2-x, 2-y, 2-z)$, перекрывается больше чем наполовину (величина сдвига $S = 1.06$ Å). Фенильное кольцо D исходного комплекса и пиридиновое кольцо B комплекса, связанного операцией симметрии $(1-x, 1-y, -z)$, перекрываются почти на треть (величина сдвига $S = 1.30$ Å). В результате π - π -взаимодействие между кольцами A, B и D приводит к образованию стопок вдоль направления [010] в кристалле (рис. 5). При этом π - π -взаимодействие влияет на плоскостные характеристики лиганда. Так, пиридиновое кольцо C, которое не задействовано в π - π -взаимодействии, повёрнуто относительно пиридинового кольца A на $11.0(1)^\circ$, а относительно фенильного кольца D – на $27.81(7)^\circ$.

Таким образом, изучено строение двух новых комплексных нитратов шестивалентного Np $[(\text{NpO}_2)(\text{biuret})(\text{NO}_3)_2]$ (I) и $[\text{H}_2(\text{Ph-terpy})(\text{NO}_3)_2][\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_4]$ (II). В комплексе I электронейтральный O-донорный лиганд биурет входит в координационное окружение атома Np, в комплексе II N-донорный лиганд участвует в образовании комплексного катиона $[\text{H}_2(\text{Ph-terpy})(\text{NO}_3)]^+$.

Образование биурета в реакционной смеси I может быть результатом медленного разложения смеси изотиоцианат-ионов, N, N-диметилацетамида и анионов дицианамиды, как и в случае синтеза $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)(\text{biuret})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [11], когда биурет, по мнению авторов, формируется за счёт гидролиза анионов дицианамиды в процессе увеличения концентрации азотной кислоты по мере испарения раствора. Окисление нептуния(V) также происходит по реакции с азотной кислотой. Попытки получить соединения шестивалентных U(VI), Np(VI) и Pu(VI) в различных условиях в азотнокислых средах с использованием растворов биурета не выявили каких-либо признаков их координационного взаимодействия и не привели к выделению твёрдых соединений. Появление кристаллов $[(\text{NpO}_2)(\text{biuret})(\text{NO}_3)_2]$ в реакционной смеси можно объяснить эффектом процесса, называемого «метод возникающих реагентов», идущего по сложной схеме, однако в прямых опытах подобные соединения получить не удалось.

Следует отметить, что фенил-замещённый терпиридин проявляет высокую основность и в виде дипротонированного катиона, связанного с нитрат-анионом, представляет катионную часть терпитратного комплекса Np(VI), сохраняясь и в кислой среде.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gentile P.S., Campisi L.S.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. Vol. 27. N11. P. 2291–2300.
2. *Zarli B., Dall'olio G., Sindellari L.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. Vol. 38. N3. P. 491–494.
3. *Seminara A., Musumeci A., Chisari A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1978. Vol. 40. N2. P. 269–274.
4. *Suzuki T., Takao K., Kawasaki T., Harada M., Nogami M., Ikeda Y.* // Polyhedron 2015. Vol. 96. P. 102–106.
5. *Костюк Н.Н.* // Радиохимия 2005. Т. 47. № 2. P. 136–139.
6. *Андреев Г.Б., Буданцева Н.А., Федосеев А.М.* // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 5. С. 400–405.
7. *Heller A., Barkleit A., Bernhard G., Ackermann J.-U.* // Inorg. Chim. Acta. 2009. Vol. 362. N4. P. 1215–1222.
8. *Berny F., Wipff G.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 2001. P. 73–82.
9. *Серёжкина Л.Б., Григорьев М.С., Роголёва Е.Ф., Федосеев А.М., Серёжкин В.Н.* // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 3. С. 275–235.
10. *Sanyal R.M., Ansari B.J., Srivastava P.C., Banerjee B.K., Chakraborty* // Fert. Technol. 1979. Vol. 16. N1. P. 36–38.
11. *Kelley S.P., Rogers R.D.* // Inorg. Chem. 2015. Vol. 54. N21. 10323–10334.
12. *Savinkina E.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S., Kornilov A.V.* // J. Mol. Struct. 2021. Vol. 1227. Article 129526.
13. *Корнилов А.Д., Григорьев М.С., Савинкина Е.В.* // Тонкие хи. технологии. 2022. Т. 17. № 2. С. 172–181.
14. *Fedoseev A.M., Grigoriev M.S., Charushnikova I.A., Budantseva N.A., Stanetskaya N.M., Tyurin V.S.* // Inorg. Chem. 2021. Vol. 60. N3. P. 1857–1868.
15. *Fedoseev A., Charushnikova I., Budantseva N., Andreev G.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2019. Vol. 645. N22. P. 1296–1302.
16. *Sheldrick G.M.* SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
17. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. Sect. A. 2008. Vol. 64. N1. P. 112–122.
18. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. Sect. C. 2015. Vol. 71. N1, P. 3–8.
19. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. Vol. 42. N2. P. 339–341.
20. *Bradley A.E., Hardacre C., Nieuwenhuyzen M., Pitner W.R., Sanders D., Seddon K.R., Thied R.C.* // Inorg. Chem. 2004. Vol. 43. N8. P. 2503–2514.
21. *Беломестных В.И., Свешникова Л.Б., Михайлов Ю.Н., Канищева А.С., Горбунова Ю.Е.* // ЖНХ. 2004. Т. 49. № 7. С. 1110–1116.
22. *Беломестных В.И., Свешникова Л.Б., Чураков А.В., Канищева А.С., Михайлов Ю.Н.* // ЖНХ. 2011. Т. 56. № 12. С. 1987–1995.
23. *Lewis F.W., Harwood L.M., Hudson M.J., Drew M.G.B., Sypula M., Modolo G., Whittaker D., Sharrad C.A., Videva V., Hubscher-Bruder V., Arnaud-Neu F.* // Dalton Trans. 2012. Vol. 41. N30. P. 9209–9219.
24. *Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Korniyakov I.V.* // Crystals. 2020. Vol. 10. N12. Article 1122.
25. *Irish D.E., Pursel R., Taylor N.J., Toogood G.E.* // Acta Crystallogr. Sect. C. 1985. Vol. 41. N7. P. 1012–1013.
26. *Thuéry P., Harrowfield J.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 40. P. 4465–4471.
27. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* // Cryst. Growth Des. 2014. Vol. 14. N7. P. 3576–3586.
28. *Серёжкин В.Н., Савченков А.В., Сидоренко Г.В., Серёжкина Л.Б.* // Радиохимия. 2019. Т. 61. N4. С. 297–307.
29. *Charushnikova I.A., Den Auwer C.* // Russ. J. Coord. Chem. 2004. Vol. 30. N7. P. 511–519.
30. *Berthon C., Grigoriev M.S.* // Acta Crystallogr. Sect. E. 2005. Vol. 61. N5. P. o1216–o1217.
31. *Junk P.C., Kepert C.J., Semenova L.I., Skelton B.W., White A.H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. Vol. 632. N7. P. 1293–1302.
32. *Буданцева Н.А., Андреев Г.Б., Федосеев А.М., Антипин М.Ю., Крупа Ж.К.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 1. С. 63–65.
33. *Fedoseev A.M., Andreev G.B., Budantseva N.A., Krupa J.-C.* // J. Nucl. Sci. Technol. 2002. Suppl. 3. P. 414–417.
34. *Budantseva N.A., Andreev G.B., Fedoseev A.M., Bessonov A.A., Antipin M. Yu., Krupa J.-C.* // Compt. Rend. Chim. 2005. Vol. 8. P. 91–95.
35. *Andreev G., Budantseva N.* // ChemistrySelect. 2020. Vol. 5. N44. P. 14217–14222.
36. *Grigoriev M.S., Charushnikova I.A., Fedoseev A.M.* // Radiochim. Acta. 2023. Vol. 111. N1. P. 43–52.
37. *Grigoriev M.S., Charushnikova I.A., Fedoseev A.M.* // Radiochim. Acta. 2023. Vol. 111. N5. P. 333–342.
38. *Steiner T.* // Chem. Commun. 1997. N8. P. 727–734.
39. *van den Berg J.-A., Seddon K.R.* // Cryst. Growth Des. 2003. Vol. 3. N5. P. 643–661.
40. *Janiak C.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000. P. 3885–3889.
41. *Hunter C.A., Lawson K.R., Perkins J., Urch C.J.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 2001. P. 651–669.

Neptunium(VI) Nitrate Complexes with Urea and Terpyridine Derivatives

I. A. Charushnikova*, M. S. Grigoriev, and A. M. Fedoseev

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, korp. 4, Moscow, 119071 Russia*

**e-mail: charushnikovai@ipc.rssi.ru*

Received February 28, 2024; revised April 24, 2024; accepted April 25, 2024

Two new complex Np(VI) nitrates with carbamoylurea (biuret) and with a derivative of terpyridine (Ph-Terpy) of the composition $[(\text{NpO}_2)(\text{biuret})(\text{NO}_3)_2]$ (**I**) and $[\text{H}_2(\text{Ph-terpy})(\text{NO}_3)_2][\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_4]$ (**II**) have been synthesized and structurally characterized. The coordination environment of Np atoms in compounds are distorted hexagonal bipyramids with “yl” oxygen atoms in apical positions. The equatorial plane of the bipyramid in complex **I** is formed by oxygen atoms of two bidentate NO_3^- anions and an electroneutral ligand. The equatorial plane of the bipyramid in **II** is formed by oxygen atoms of two bidentate and two monodentate NO_3^- anions. The twice protonated Ph-terpy is the basis of the complex cation $[\text{H}_2(\text{Ph-terpy})(\text{NO}_3)]^+$.

Keywords: neptunium(VI), nitrates, complexes, urea derivative, terpyridine derivative, crystal structure