

Синтез и структура селенатных комплексов пятивалентного нептуния $M[(NpO_2)(SeO_4)(H_2O)]$ ($M = K, Rb, Cs$)

© А. Г. Иванова^a, А. М. Федосеев^{*^б}

^a Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
119333, Москва, Ленинский пр., д. 59

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

Получена 29.10.2018, после доработки 04.02.2019, принятая к публикации 04.02.2019

УДК 539.26+546.798.21

Синтезированы и исследованы методом рентгеноструктурного анализа новые селенатные комплексы $Np(V)$ с различными внешнесферными катионами: $K[(NpO_2)(SeO_4)(H_2O)]$ (1), $Rb[(NpO_2)(SeO_4)(H_2O)]$ (2), $Cs[(NpO_2)(SeO_4)(H_2O)]$ (3). Соединения являются изоструктурными, координационный полиздр $Np(V)$ представляет собой пентагональную бипирамиду. Нептуноил-ионы NpO_2^+ объединены в зигзагообразные цепочки посредством катион-катионного взаимодействия.

Ключевые слова: нептуний(V), селенат, катионы щелочных металлов, синтез, кристаллическая структура, катион-катионное взаимодействие.

DOI: 10.1134/S0033831119060029

Селенатные соединения $Np(V)$ изучаются довольно давно. Так, гидраты селената нептуноила были синтезированы и описаны еще в работе [1]. Подробно изучены условия синтеза дигидратов и моногидратов изоструктурных сульфата и селената нептуноила. Структура гидратов селената нептуноила NpO_2^+ детально исследована в работах [2–4]. Комплексные селенаты с мольным отношением $Np(V) : SeO_4^{2-}$ менее 2 : 1 описаны только для соединений с натрием и гексаамминcobальтом в качестве внешнесферного катиона: $Na(NpO_2)(SeO_4) \cdot (H_2O)$ [3] и $Co(NH_3)_6NpO_2(SeO_4)_2 \cdot 3H_2O$ [4]. В этих работах установлено, что в структуре комплекса $Na(NpO_2)(SeO_4) \cdot (H_2O)$ имеет место катион-катионное взаимодействие, а в комплексах $Na_3(NpO_2)(SeO_4)_2(H_2O)_n$ ($n = 1, 2$) [3] с более низким мольным отношением $Np(V) : SeO_4^{2-}$ координационные полизэры (КП) нептуния содержат помимо “ильных” атомов О только атомы О селенат-ионов. Родственные селенатам сульфаты $Np(V)$ с щелочными внешнесферными катионами – $NaK_3(NpO_2)_4(SO_4)_4 \cdot (H_2O)_2$ и $NaNpO_2SO_4(H_2O)$ – описаны в работе [5]. Представляло интерес расширить набор внешнесферных катионов в селенатных анионных комплексах нептуноила с целью определения возможного влияния природы таких катионов на структурные особенности комплексов $Np(V)$.

В статье представлены результаты синтеза и рентгеноструктурного исследования новых селенатов $Np(V)$ с разными внешнесферными катионами: $K[(NpO_2)(SeO_4)(H_2O)]$ (1), $Rb[(NpO_2)(SeO_4)(H_2O)]$ (2), $Cs[(NpO_2)(SeO_4)(H_2O)]$ (3).

Экспериментальная часть

^{237}Np с незначительной примесью других изотопов очищали анионообменным методом. Гидроксид $Np(V)$ осаждали водным раствором аммиака, осадок несколько раз промывали водой и затем растворяли в ~0.3 моль/л H_2SeO_4 , получая раствор ~0.1 моль/л $(NpO_2)_2SeO_4$. К вышеуказанному раствору селената $Np(V)$ добавляли раствор 1 моль/л селената соответствующего щелочного металла до мольного отношения Np : щелочной металл 1 : 4 или 1 : 10. Растворы нагревали в запаянных стеклянных ампулах при ~180°C в течение 20 ч. В результате в реакционной смеси образовывались зеленые призматические кристаллы, из которых и отбирали образцы для исследования.

Рентгенодифракционные данные получены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором XCalibur Eos S2 (Rigaku Oxford diffraction) (излучение MoK_{α} , $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор, $\omega/2\theta$ -сканирование). Экспериментальные данные обрабатывали в программе CrysAlis PRO (версия 171.38.43) [6]. Правки на поглощение вводили аналитическим методом с использованием реальной огранки кристаллов [7]. Структуры расшифровывали методом переворота заряда (charge flipping) по программе SuperFlip [8] и уточняли в анизотропном приближении для всех неводородных атомов полноматричным методом наименьших квадратов с использованием программного комплекса JANA2006 [9]. Атомы водорода молекулы воды локализовали из разностного синтеза, построенного в окрестности

Таблица 1. Кристаллографические данные $M[(NpO_2)(SeO_4)(H_2O)]$ ($M = K, Rb, Cs$)

Параметр	1	2	3
Химическая формула	$K[(NpO_2)(SeO_4)(H_2O)]$	$Rb[(NpO_2)(SeO_4)(H_2O)]$	$Cs[(NpO_2)(SeO_4)(H_2O)]$
Сингония		Ромбическая $Pna2_1$	
Пространственная группа			
$a, \text{\AA}$	9.0556(1)	9.1439(3)	9.2642(2)
$b, \text{\AA}$	13.0658(2)	12.9551(3)	12.7022(2)
$c, \text{\AA}$	5.654(1)	5.8703(2)	6.2206(2)
$V, \text{\AA}^3$	668.98(2)	695.40(3)	732.01(3)
Z		4	
Температура, К		293	
$\rho_{\text{выч}}, \text{г}/\text{см}^3$	4.658	4.924	5.108
$\mu, \text{мм}^{-1}$	11.15	15.71	14.81
$2\theta_{\text{max}}, \text{град}$	77.6	81.4	83.2
Число измеренных рефлексов	4422	19165	20708
Число независимых рефлексов	2498	5718	5646
Число независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$	2181	3583	4358
Число параметров уточнения		98	
$R(F) [I > 2\sigma(I)]$	0.035	0.041	0.033
$wR(F^2) [I > 2\sigma(I)]$	0.043	0.042	0.030

атома кислорода O(7), и включали в модель с изотропным температурным фактором, равным $1.2U_{\text{eq}}$ атома O(7), с которым они связаны. Позиционные параметры атомов водорода уточняли с фиксирующими ограничениями, соответствующими геометрии молекул воды. Структурные данные $M[(NpO_2)(SeO_4)(H_2O)]$ ($M = K, Rb, Cs$) депонированы в банк данных неорганических структур (депоненты ICSD 434601–434603 соответственно). Кристаллографи-

Таблица 2. Длины связей ($d, \text{\AA}$) в $M[(NpO_2)(SeO_4)(H_2O)]$ ($M = K, Rb, Cs$)

Связь	1	2	3
Np(1)–O(1)	1.831(8)	1.803(5)	1.794(4)
Np(1)–O(2)	1.849(7)	1.857(5)	1.853(4)
Np(1)–O(2)	2.397(7)	2.405(5)	2.441(4)
Np(1)–O(3)	2.462(6)	2.467(4)	2.460(3)
Np(1)–O(7)	2.490(7)	2.477(6)	2.482(4)
Np(1)–O(4)	2.494(7)	2.474(6)	2.463(4)
Np(1)–O(5)	2.501(8)	2.503(6)	2.495(4)
Se(1)–O(4)	1.638(7)	1.636(5)	1.642(4)
Se(1)–O(3)	1.642(7)	1.632(5)	1.638(4)
Se(1)–O(5)	1.643(8)	1.638(6)	1.634(5)
Se(1)–O(6)	1.667(8)	1.639(6)	1.658(6)
M(1)–O(1)	2.713(7)	2.812(5)	2.932(4)
M(1)–O(4)	2.792(7)	2.908(5)	3.061(4)
M(1)–O(3)	2.801(9)	2.952(7)	3.154(5)
M(1)–O(1)	2.902(7)	2.974(5)	3.056(4)
M(1)–O(6)	2.963(8)	3.124(6)	3.336(7)
M(1)–O(7)	2.985(9)	3.121(6)	3.325(5)
M(1)–O(4)	3.167(7)	3.278(5)	
M(1)–O(5)		3.339(6)	3.337

ческие данные и детали рентгеноструктурных экспериментов приведены в табл. 1, выбранные межатомные расстояния – в табл. 2, параметры водородных связей – в табл. 3.

Результаты и обсуждение

Синтезированные соединения **1–3** с общей формулой $M[(NpO_2)(SeO_4)(H_2O)]$ ($M = K, Rb, Cs$) являются изоструктурными. Атомы Np находятся в пентагонально-бипирамидальном окружении атомов O. Нептуноильные группы $Np^V O_2$ практически линейные. Углы O(1)–Np^V–O(2) несколько уменьшаются в ряду **1–3** и составляют 178.3(3), 177.7(2)

Таблица 3. Параметры водородных связей в структурах $M[(NpO_2)(SeO_4)(H_2O)]$ ($M = K, Rb, Cs$)^a

D–H…A	D–H, \AA	H…A, \AA	D…A, \AA	D–H…A, град
$K[(NpO_2)(SeO_4)(H_2O)]$				
O(7)–H(1)…O(6a)	0.93(3)	1.83(1)	2.721(9)	160.3(5)
O(7)–H(2)…O(6b)	1.08(1)	1.72(1)	2.661(11)	142.9(5)
$Rb[(NpO_2)(SeO_4)(H_2O)]$				
O(7)–H(1)…O(6a)	1.04(5)	1.71(6)	2.743(8)	173(6)
O(7)–H(2)…O(6b)	0.91(5)	1.80(6)	2.683(8)	163(7)
$Cs[(NpO_2)(SeO_4)(H_2O)]$				
O(7)–H(1)…O(6c)	0.96(6)	1.74(6)	2.680(8)	164(5)
O(7)–H(2)…O(6a)	0.81(4)	1.96(4)	2.740(7)	163(5)

^a Симметрические операторы: $a - (x - 1/2, -y + 1/2, z)$; $b - (-x + 1/2, y - 1/2, z - 1/2)$; $c - (x + 1/2, y - 1/2, z + 1/2)$.

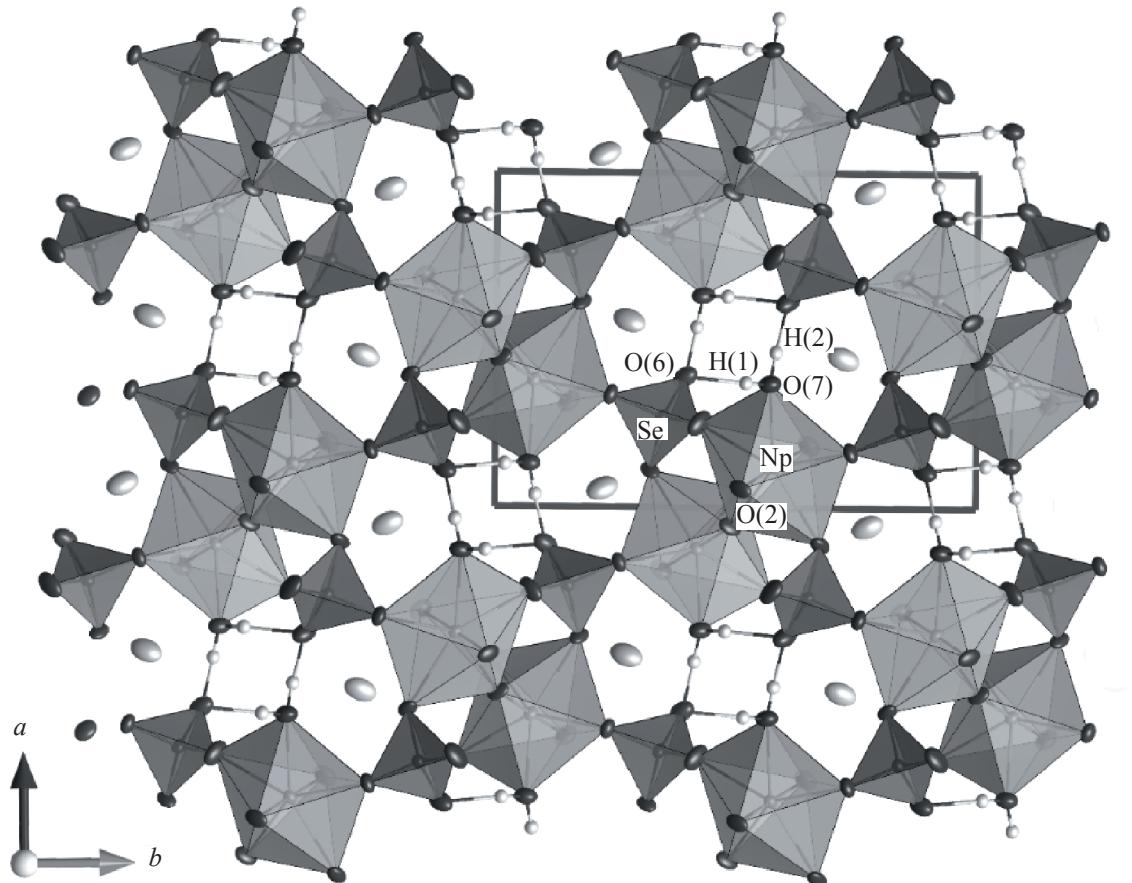


Рис. 1. Кристаллическая структура $M[(NpO_2)(SeO_4)(H_2O)]$ ($M = K, Rb, Cs$). Вид в направлении [001].

и $177.0(2)^\circ$ соответственно. Расстояния от Np до апикальных («ильных») атомов кислорода O(1), O(2) составляют $1.831(8)$, $1.849(7)$ Å в **1**, $1.803(5)$, $1.857(5)$ Å в **2** и $1.795(4)$, $1.853(4)$ Å в **3**. Пентагональные бипирамиды Np^V связаны через атомы O(2) вдоль оси *c* в зигзагообразные цепочки. В экваториальной плоскости полиздротов Np атомы O(3), O(4), O(5) являются общими с тремя тетраэдрами SeO_4 , объединяющими цепочки полиздротов Np в каркас (рис. 1). Пятая вершина в экваториальной плоскости Np-полиздра [атом O(7) молекулы воды] находится на расстоянии $2.48(1)$ Å от Np и значительно удалена от K^+ , Rb^+ и Cs^+ (на 2.98 , 3.12 , 3.32 Å соответственно). Молекула воды является нейтральным донорным лигандом и выполняет структурообразующую функцию, объединяя через водородные связи O(7)–H(1)…O(6) и O(7)–H(2)…O(6) цепочечные фрагменты структуры в каркас. Атомы щелочных металлов M^+ (K^+ , Rb^+ , Cs^+) располагаются в полостях каркаса, образованных пересекающимися каналами вдоль направлений [001] и [100]. Расстояния между ближайшими атомами Np^V возрастают с увеличением ионного радиуса щелочного металла (Np–Np: $4.148(1)$ Å в **1**, $4.176(1)$ Å в **2**, $4.228(1)$ Å в

3). Углы Np–O(2)–Np составляют 154.8° в **1**, 159.7° в **2**, 156.7° в **3**.

Как и в соединении $NpO_2ClO_4(H_2O)_4$ [10], в структурах синтезированных селенатов неptonиоил-ионы NpO_2^+ объединены в зигзагообразные цепочки посредством катион-катионного взаимодействия (рис. 2, *a*), при котором каждый катион NpO_2^+ выступает в качестве монодентатного лиганда для соседнего неptonиоил-иона и одновременно является координирующим центром для пяти атомов О экваториальной плоскости [11].

Щелочные катионы располагаются в крупных КП из атомов О с КЧ 6–8. Расстояния до ближайших шести атомов О составляют 2.7 – 3.97 Å для K^+ , 2.81 – 3.12 Å для Rb^+ , 2.93 – 3.34 Å для Cs . Наиболее удаленные от катионов M^+ атом O(7) молекулы воды и неподеленная кислородная вершина O(6) тетраэдра Se–O находятся на расстоянии 3.16 и 3.37 Å от K, 3.28 – 3.34 Å от Rb и 3.51 Å от Cs.

Синтезированные соединения **1**–**3** не изоструктурны селенатам и сульфатам Na: $Na(NpO_2)(SeO_4)(H_2O)$ [$a = 18.661(3)$, $b = 5.6987(8)$, $c = 24.167(3)$ Å; $\beta = 102.999(2)^\circ$] [2, 4] и $Na(NpO_2)(SO_4)(H_2O)$ [$a =$

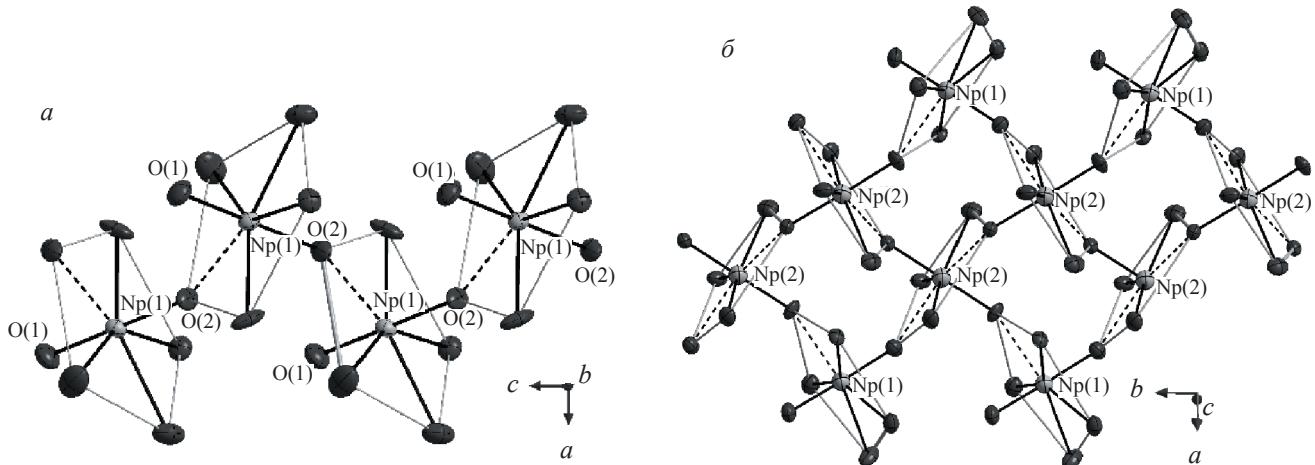


Рис. 2. Катион-катионное взаимодействие нептуноил-ионов NpO_2^+ : *a* – в зигзагообразной цепочке из пентагональных бипирамид Np в соединениях $\text{M}[(\text{NpO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$); *б* – в ленточном структурном фрагменте из сдвоенных зигзагообразных цепочек в структуре $\text{Na}[(\text{NpO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (пространственная группа $C12/c1$, $a = 18.66$, $b = 5.70$, $c = 24.17$ Å) [4].

18.3638(13), $b = 5.6424(4)$, $c = 23.5512(17)$ Å; $\beta = 103.366(2)^\circ$ [5], которые кристаллизуются в моно-клининой пространственной группе $C12/c1$ с двумя удвоенными параметрами элементарной ячейки. В структурах Na-аналогов зигзагообразные цепочки из пентагональных пирамид Np^{V} объединены попарно с образованием лент, вытянутых вдоль оси c (рис. 2, *б*). Такие структуры образуются за счет другого типа катион-катионного взаимодействия, при котором каждый $\text{Np}(1)\text{O}_2^+$ является координирующим центром для одного $\text{Np}(2)\text{O}_2^+$ и монодентатным лигандом для одного иона $\text{Np}(2)\text{O}_2^+$, а каждый $\text{Np}(2)\text{O}_2^+$ является координирующим катионом для двух ионов $\text{Np}(1)\text{O}_2^+$ и $\text{Np}(2)\text{O}_2^+$ и одновременно бидентатным лагандом для двух ионов $\text{Np}(1)\text{O}_2^+$ и $\text{Np}(2)\text{O}_2^+$.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН при поддержке Минобрнауки России (проект RFMEFI62119X0035).

Список литературы

- [1] Бессонов А. А., Буданцева Н. А., Федосеев А. М. и др. // Радиохимия. 1990. Т. 32, № 5. С. 24–31.
- [2] Jin G. B., Skanthakumar S., Soderholm L. // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50, № 11. P. 5203–5214.
- [3] Jin G. B., Skanthakumar S., Soderholm L. // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51, № 5. С. 3220–3230.
- [4] Григорьев М. С., Плотникова Т. Э., Буданцева Н. А. и др. // Радиохимия. 1992. Т. 34, № 5. С. 1–6.
- [5] Forbes T. Z., Burns P. C., Soderholm L., Skanthakumar S. // Chem. Mater. 2006. Vol. 18, № 6. P. 1643–1649.
- [6] CrysAlisPro Software System. Version 1.171.39.46. Oxford (UK): Rigaku, 2018.
- [7] Clark R. C., Reid J. S. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1995. Vol. 51, № 6. P. 887–897.
- [8] Palatinus L., Chapuis G. // J. Appl. Crystallogr. 2007. Vol. 40, № 4. P. 786–790.
- [9] Petříček V., Dušek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2014. Vol. 229, № 5. P. 345–352.
- [10] Григорьев М. С., Батурина Н. А., Бессонов А. А., Кром Н. Н. // Радиохимия. 1995. Т. 37, № 1. С. 44.
- [11] Кром Н. Н., Григорьев М. С. // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 1. С. 94–106.