

МОЛИБДАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Np(V) С КАТИОНАМИ K⁺, NH₄⁺, Rb⁺ И Tl⁺ ВО ВНЕШНЕЙ СФЕРЕ

© 2021 г. М. С. Григорьев, И. А. Чарушникова*, 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*

Поступила в редакцию 09.07.2020, после доработки 27.08.2020, принята к публикации 31.08.2020

Синтезированы и структурно охарактеризованы молибдатные комплексы Np(V) с однозарядными катионами во внешней сфере и соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 1$ общего состава $\text{M}[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (**I**), где $\text{M}^+ = \text{NH}_4^+$ (**Ia**), Rb^+ (**Ib**) и Tl^+ (**Ic**), и новый комплекс с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 2$ состава $\text{K}_6[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ (**II**). В изоструктурных соединениях **I** координационное окружение атомов Np – пентагональные бипирамиды, связанные тетраденратно-мостиковыми ионами MoO_4^{2-} в анионный каркас. Основной структурный мотив соединения **II** – центросимметричные димерные анионы, в которых пентагональные бипирамиды связаны биденратно-мостиковыми ионами MoO_4^{2-} .

Ключевые слова: нептуний(V), молибдаты, синтез, кристаллическая структура.

DOI: 10.31857/S0033831121050026

Настоящее сообщение является продолжением работы по изучению строения молибдатных соединений пятивалентного нептуния. Предыдущие части проводимого исследования касались комплексных молибдатов Np(V) с ионами Li^+ , Na^+ , K^+ и Cs^+ в качестве внешнесферных катионов [1–8]. Как показывают полученные ранее результаты, состав и строение молибдатных комплексных соединений нептуния(V) очень сильно зависят как от условий кристаллизации, так и от природы внешнесферных катионов, ярким примером этого могут служить двойные молибдаты Np(V) с натрием и литием. Так, в случае натрия выделено и структурно охарактеризовано пять соединений с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 1, 1 : 1.5, 1 : 2, 1 : 3$ [1, 2, 4], а в случае лития – только одно с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 1$ [1]. Это можно в некоторой степени объяснить сложностью выделения комплексов с Li за счет их относительно высокой растворимости. Также очень четко проявляется роль природы внешнесферного катиона в ряду октамолибдатов Np(V) состава $\text{M}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{Mo}_8\text{O}_{28})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$) [9]. Многочисленные попытки синтезировать такого рода соединения с катионами Li^+ , Na^+ и NH_3CH_3^+ не увенчались успехом. Поскольку

молибдаты и молибденовая кислота могут присутствовать в технологических процессах выделения, очистки урана и трансурановых элементов, данные о влиянии ионов MoO_4^{2-} на поведении актинидов представляют не только научный интерес. Для расширения ряда изученных комплексных молибдатов нептуноила была несколько изменена методика их синтеза, что позволило выделить ряд новых соединений.

В настоящей работе рассмотрено строение молибдатов Np(V) с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 1$ и общей формулой $\text{M}[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (**I**), где $\text{M}^+ = \text{NH}_4^+$ (**Ia**), Rb^+ (**Ib**) и Tl^+ (**Ic**), изоструктурных ранее изученному цезиевому молибдату $\text{Cs}[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ [7], и строение нового комплекса с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 2$ состава $\text{K}_6[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ (**II**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного служил раствор 0.2 моль/л нитрата Np(V), не содержащий свободной азотной кислоты, полученный центрифугированием суспензии гидроксида Np(V), внесенного в раствор

Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	Ia	Ib	Ic	II
Формула	H ₆ O ₇ NMoNp	H ₂ O ₇ RbMoNp	H ₂ O ₇ TlMoNp	H ₈ O ₂₄ K ₆ Mo ₄ Np ₂
M	465.00	532.43	651.33	1484.42
T, К	293(2)	293(2)	296(2)	100(2)
Сингония	Ромбическая	Ромбическая	Ромбическая	Триклинная
Пространственная группа	<i>Pnna</i>	<i>Pnna</i>	<i>Pnna</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	9.3735(5)	9.3713(2)	9.3240(2)	6.8715(4)
<i>b</i> , Å	7.7908(4)	7.8047(2)	7.7710(1)	7.8235(5)
<i>c</i> , Å	10.3523(6)	10.4305(2)	10.4073(2)	12.6912(7)
α , град	90	90	90	96.680(3)
β , град	90	90	90	92.618(3)
γ , град	90	90	90	106.982(3)
<i>V</i> , Å ³ ; <i>Z</i>	756.00(7); 4	762.89(3); 4	754.08(2); 4	645.81(7); 1
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	4.085	4.636	4.197	3.817
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$, мм ⁻¹	10.359	16.512	22.644	7.883
Количество измеренных/независимых отражений	14324/ 1667	29432/ 2336	11889/1651	6539/ 3699
Количество независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$	1318	1763	1249	3496
Количество уточняемых параметров	58	51	52	167
$R(F)$; $wR(F^2)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0157; 0.0330	0.0207; 0.0416	0.0223; 0.0454	0.0406; 0.1211
$R(F)$; $wR(F^2)$ [весь массив]	0.0246; 0.0353	0.0344; 0.0456	0.0360; 0.0494	0.0426; 0.1230
<i>GOOF</i>	1.078	1.039	1.063	1.105
$\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}$, e ⁻ Å ⁻³	0.685; -1.304	1.374; -2.223	1.072; -2.846	3.868; -2.617

0.2 моль/л HNO₃. Рабочие растворы готовили из молибдата натрия и нитратов аммония, рубидия и калия марки х.ч. и нитрита таллия марки ч.д.а. Приготовленный раствор ~0.2 моль/л NpO₂NO₃ вводили в раствор 1 моль/л Na₂MoO₄, подкисленный 3 моль/л HNO₃ до отношения [Mo] : [H⁺] в интервале (3–5) : 1, до концентрации NpO₂NO₃ не более 0.05 моль/л при интенсивном перемешивании. Затем в полученный таким образом прозрачный раствор вводили 1 моль/л раствор нитрата соответствующего металла до отношения [Mo] : [MNO₃] (M = NH₄, K, Rb) в интервале (1–2) : 1. В случае таллия это отношение было не менее 10 : 1. Реакционную смесь нагревали в запаянной стеклянной ампуле при температуре в интервале 170–190°C. Соединения кристаллизуются в виде зеленых призматических кристаллов.

Рентгенодифракционные эксперименты проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Карра Арех II (излучение MoK_α). Параметры элементар-

ных ячеек уточнены по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [10]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [11]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2018/3 [12]) по *F*² по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы H координационно связанных молекул воды в составе координационных полиэдров (КП) атомов Np в структурах I и II и катиона аммония в структуре Ia найдены на разностных синтезах Фурье, позиции атомов уточнены с $U_{\text{H}} = 1.5U_{\text{эКВ}}(\text{O})$ и ограничением расстояний O–H, N–H и углов H–O–H.

Основные кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы в КП атомов Np приведены в табл. 2 и 3. Координаты атомов депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных, депозиты CSD 2013768–2013771.

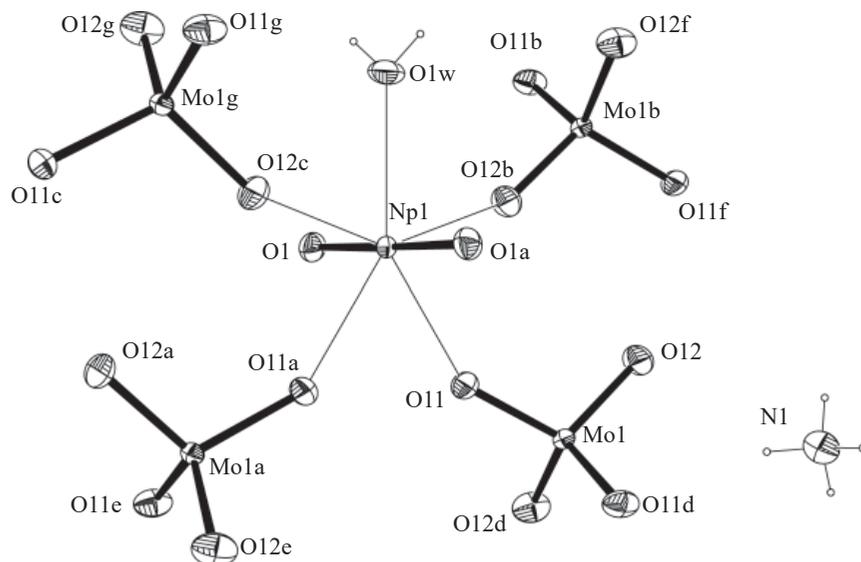


Рис. 1. Фрагмент структуры $(\text{NH}_4)[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (**Ia**). Эллипсоиды температурных смещений показаны с 50%-ной вероятностью. Операции симметрии: a – $(x, 3/2 - y, 1/2 - z)$; b – $(1 - x, 1 - y, 1 - z)$; c – $(1 - x, -1/2 + y, -1/2 + z)$; d – $(1/2 - x, 1 - y, -z)$; e – $(1/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z)$; f – $(1/2 + x, y, 1 - z)$; g – $(1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 - z)$.

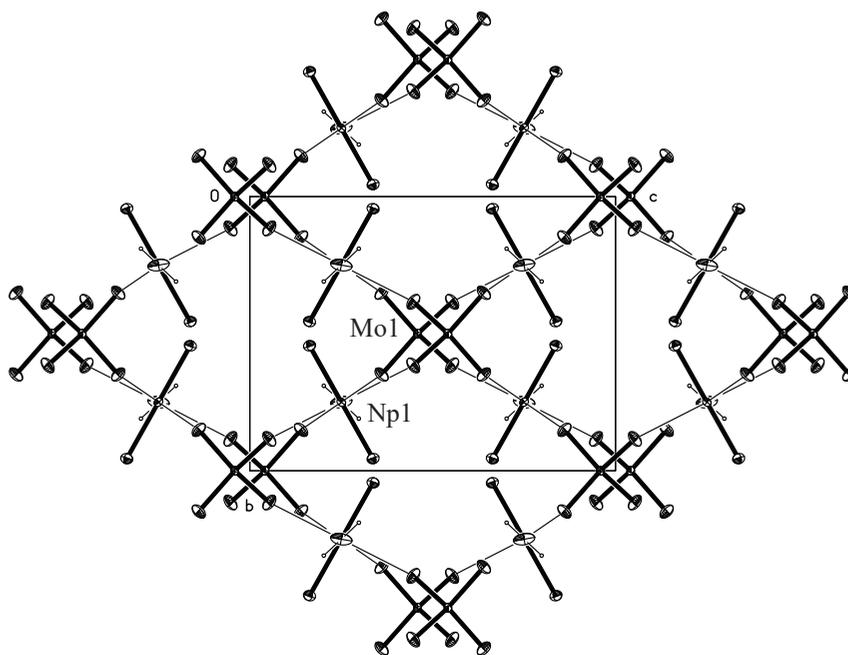


Рис. 2. Анионный каркас в структуре $\text{Rb}[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (**Ib**). Проекция в направлении $[100]$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения **I**, изоструктурные цезиевому молибдату [7], имеют каркасную структуру. Атомы Np(1) во всех соединениях расположены в частных позициях $4c$ на осях 2 и имеют КП в виде пента-

гональных бипирамид. В координационное окружение линейных группировок NpO_2 в экваториальной плоскости бипирамид входят атомы кислорода четырех анионов MoO_4^{2-} и молекулы воды. Окружение атомов Np(1) и нумерация атомов с структурах **I**

Таблица 2. Длины связей (Å) и валентные углы (град) в КП атомов Np структур $M[(NpO_2)(MoO_4)(H_2O)]$ (I)

Соединение	Ia ($M^+ = NH_4^+$)	Ib ($M^+ = Rb^+$)	Ic ($M^+ = Tl^+$)
Длины связей			
Np(1)=O(1)	$1.8455(17) \times 2$	$1.8463(18) \times 2$	$1.852(3) \times 2$
Np(1)–O(11)	$2.4309(18) \times 2$	$2.432(2) \times 2$	$2.419(3) \times 2$
Np(1)–O(12)	$2.4044(19) \times 2$	$2.4154(19) \times 2$	$2.409(3) \times 2$
Np(1)–O(1w)	2.491(3)	2.488(3)	2.485(5)
Валентные углы			
O(1)=Np(1)=O(1a) ^a	178.66(11)	179.46(13)	178.9(2)
O(11)Np(1)O(12)	$72.88(7) \times 2$	$72.72(8) \times 2$	$72.27(13) \times 2$
O(11)Np(1)O(11a)	68.75(9)	69.92(10)	70.17(16)
O(12)Np(1)O(1w)	$72.88(5) \times 2$	$72.60(6) \times 2$	$72.82(10) \times 2$
Mo(1)O(11)Np(1)	149.87(10)	151.61(12)	150.84(19)
Mo(1)O(12)Np(1)	153.48(12)	153.64(14)	153.3(2)

^aОперация симметрии: $a - (x, -y + 3/2, -z + 1/2)$.

Таблица 3. Длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град) в структуре $K_6[(NpO_2)(MoO_4)_2(H_2O)_2]_2$ (II)

Связь	d	Угол	ω
Np(1)=O(1)	1.827(6)	O(1)=Np(1)=O(2)	177.4(2)
Np(1)=O(2)	1.825(5)	O(11)Np(1)O(12a)	76.56(18)
Np(1)–O(11)	2.439(5)	O(12a)Np(1)O(1w)	64.86(18)
Np(1)–O(12a)*	2.481(5)	O(21)Np(1)O(1w)	71.1(2)
Np(1)–O(21)	2.450(7)	O(11)Np(1)O(2w)	72.65(18)
Np(1)–O(1w)	2.505(5)	O(21)Np(1)O(2w)	74.9(2)
Np(1)–O(2w)	2.534(5)		
Mo(1)–O(11)	1.639(5)	O(11)Mo(1)O(12)	107.5(3)
Mo(1)–O(12)	1.635(5)	O(11)Mo(1)O(13)	112.3(3)
Mo(1)–O(13)	1.620(5)	O(11)Mo(1)O(14)	109.2(3)
Mo(1)–O(14)	1.646(5)	O(12)Mo(1)O(13)	110.9(3)
		O(12)Mo(1)O(12)	108.0(3)
		O(13)Mo(1)O(14)	108.8(3)
Mo(2)–O(21)	1.646(7)	O(21)Mo(2)O(22)	111.8(3)
Mo(2)–O(22)	1.614(5)	O(21)Mo(2)O(23)	108.3(3)
Mo(2)–O(23)	1.654(5)	O(21)Mo(2)O(24)	106.9(3)
Mo(2)–O(24)	1.637(5)	O(22)Mo(2)O(23)	109.4(3)
		O(22)Mo(2)O(22)	112.6(3)
		O(23)Mo(2)O(24)	107.7(3)

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

представлены на рис. 1 на примере соединения $(NH_4)[(NpO_2)(MoO_4)(H_2O)]$ (Ia).

Тетраэдратно-мостиковые молибдат-ионы занимают частные позиции $4c$ на осях 2 . Длины связей Mo–O в молибдатных тетраэдрах близки, их средние величины равны 1.7560(19) (Ia), 1.758 (2) (Ib), 1.755(3) Å (Ic).

Диоксокатионы NpO_2^+ и молибдат-ионы MoO_4^{2-} связываются в анионный каркас с образованием двух типов металлоциклов: 4-членных, содержащих 2 атома Np и 2 атома Mo, и 8-членных, содержащих 4 атома Np и 4 атома Mo (рис. 2). Металлоциклы первого типа связываются в цепочки вдоль направления $[011]$, 8-членные металлоциклы образуют ка-

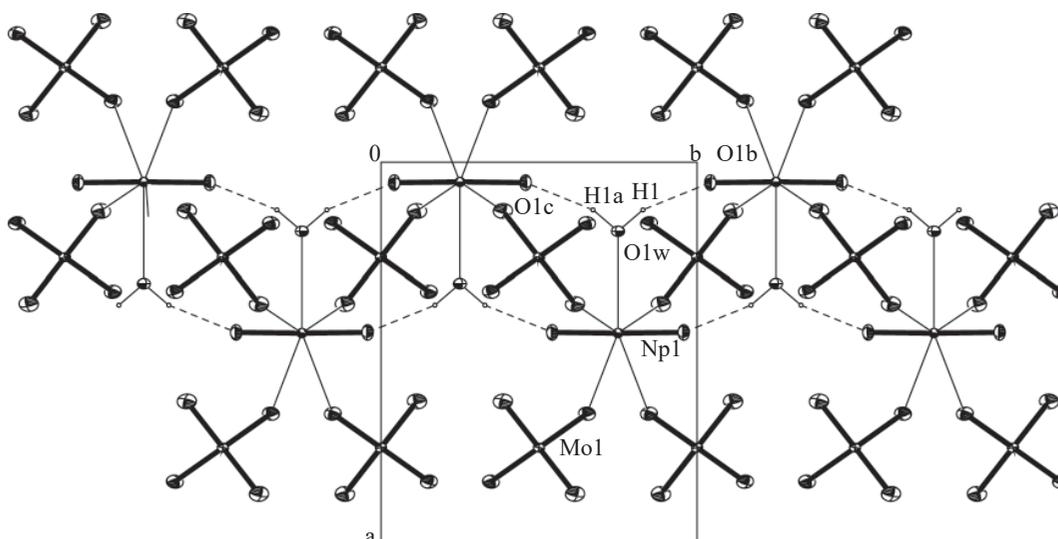


Рис. 3. Водородное связывание в структуре $Tl[(NpO_2)(MoO_4)(H_2O)]$ (**Ic**). Проекция в направлении $[001]$. Операции симметрии: $a - (x, 3/2 - y, 1/2 - z)$; $b - (1/2 - x, 2 - y, z)$; $c - (1/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z)$.

налы вдоль направления $[100]$, в которых располагаются однозарядные внешнесферные катионы.

Катионы NH_4^+ (**Ia**), Rb^+ (**Ib**) и Tl^+ (**Ic**) занимают частные положения на осях 2 (позиции 4 c). Координационное окружение катионов M^+ ($M^+ = Rb, Tl$) в виде 10-вершинников формируют 4 атома кислорода диоксокатионов NpO_2^+ и 6 атомов кислорода молибдат-ионов MoO_4^{2-} . Длины связей $M-O$ лежат в пределах $2.978(2)–3.422(2)$ Å (среднее 3.176 Å, $M^+ = Rb, \mathbf{Ib}$), $2.940(3)–3.443(4)$ Å (среднее 3.167 Å, $M^+ = Tl, \mathbf{Ic}$). Для сравнения отметим, что в цезиевом молибдате $Cs[(NpO_2)(MoO_4)(H_2O)]$ длины связей внутри КП атомов Cs лежат в пределах $3.05–3.42$ Å (среднее 3.22 Å).

Положение внешнесферного катиона NH_4^+ (**Ia**) на оси 2 определяют водородные связи, в которых акцепторами протонов выступают «ильные» атомы диоксокатионов и атомы $O(11)$ молибдат-ионов (табл. 4). В ближайшем окружении катионов аммония находятся 4 диоксокатиона NpO_2^+ с межатомными расстояниями $Np \cdots N$ $3.956(2)$ и $4.191(3)$ Å (среднее 4.074 Å), остальные расстояния превышают 6.8 Å.

Важное значение в формировании кристаллической упаковки соединений **I** играет водородное связывание молекул воды в КП атомов Np с «ильными» атомами кислорода катионов NpO_2^+ (табл. 4). В результате сравнительно прочные Н-связи объединяют анионные комплексы $[(NpO_2)(MoO_4)(H_2O)]^-$ в

цепочки вдоль направления $[010]$ (рис. 3). В структуре **Ia** Н-связи с участием катионов NH_4^+ дополнительно объединяют между собой цепочки вдоль направления $[001]$ (рис. 4).

Ранее исследованные молибдаты $Np(V)$ с соотношением $NpO_2^+ : MoO_4^{2-} = 1 : 1$ представлены соединениями состава $M_2[(NpO_2)_2(MoO_4)_2(H_2O)] \cdot nH_2O$, где $M^+ = Li^+$, $n = 8$ [1]; $M^+ = Na^+$, $n = 1$ [2]; $M^+ = Cs^+$, $n = 1$ [8]. В этих соединениях в отличие от молибдатов состава **I** два независимых атома нептуния – $Np(1)$ и $Np(2)$, а молекула воды входит в состав КП атома $Np(1)$. В экваториальную плоскость бипирамиды атома $Np(2)$ вместо молекулы воды включен атом кислорода катиона $Np(1)O_2^+$. В этих структурах имеет место катион-катионное (КК) взаимодействие, связывающее диоксокатионы NpO_2^+ в пары лиганд-координирующий центр» через один «ильный» атом кислорода. Литиевая структура слоистая, состав натриевого и цезиевого соединений одинаков, основу обеих структур составляет анионный нептуноил-молибдатный каркас. В литиевом и цезиевом соединении способ связывания КП атомов Np в пары в одинаков, они объединяются через общую вершину – «ильный» атом кислорода. В натриевой структуре $Na_2[(NpO_2)_2(MoO_4)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ два КП объединяются через общее ребро – «ильный» атом кислорода и мостиковый атом кислорода молибдат-иона.

Основу структуры **II** составляет центросимметричный димерный комплекс (соотношение $NpO_2^+ :$

Таблица 4. Водородные связи с молекулами воды в структурах I, II

$D-H\cdots A$	$D-H$, Å	$H\cdots A$, Å	$D\cdots A$, Å	$D-H\cdots A$, град	Операция симметрии для A
(NH ₄)(NpO ₂)(MoO ₄)(H ₂ O)] (Ia)					
O(1w)–H(1)···O(1)	0.837(16)	1.937(12)	2.755(2)	165(2)	$-x + 1/2, 2 - y, z$
N(1)–H(2)···O(1)	0.82(2)	2.18(2)	2.954(3)	156.2(17)	$x + 1/2, y - 1, 1 - z$
N(1)–H(3)···O(11)	0.83(2)	2.20(2)	2.946(2)	149(2)	$x, y - 1, z$
Rb[(NpO ₂)(MoO ₄)(H ₂ O)] (Ib)					
O(1w)–H(1)···O(1)	0.816(17)	2.02(3)	2.744(2)	148(5)	$-x + 1/2, 2 - y, z$
Tl[(NpO ₂)(MoO ₄)(H ₂ O)] (Ic)					
O(1w)–H(1)···O(1)	0.853(18)	1.894(13)	2.719(4)	162(3)	$-x + 1/2, 2 - y, z$
K ₆ [(NpO ₂)(MoO ₄) ₂ (H ₂ O) ₂] ₂ (II)					
O(1w)–H(1)···O(24)	0.85(2)	1.86(2)	2.702(8)	175(10)	$-x, 1 - y, -z$
O(1w)–H(2)···O(23)	0.85(2)	2.01(5)	2.818(8)	160(11)	$x, 1 + y, z$
O(2w)–H(3)···O(23)	0.84(2)	1.91(4)	2.727(8)	164(11)	
O(2w)–H(4)···O(14)	0.870(6)	1.847(6)	2.712(8)	171.7(4)	$-x, 1 - y, 1 - z$

MoO₄²⁻ = 1 : 2, рис. 5). Атом Np расположен в общем положении и имеет КП в виде искаженной пентагональной бипирамиды с «ильными» атомами кислорода в апикальных позициях. Экваториальную плоскость бипирамиды формируют атомы кислорода трех молибдат-ионов и двух молекул воды.

Два независимых молибдат-иона выполняют разные функции: Mo(1)O₄²⁻ является бидентатно-мостиковым, Mo(1)O₄²⁻ – монодентатным лигандом, длины связей Mo–O приведены в табл. 3.

Две молекулы воды в координационном окружении атомов Np выступают как доноры протонов в водородном связывании, объединяя димеры в анионные слои, параллельные диагональной плоскости (101) (рис. 6). Акцепторами протонов выступают атомы кислорода молибдат-ионов (табл. 4). Наблюдается определенная зависимость длин связей Mo–O от участия атомов кислорода в водородном связывании (табл. 3). Так, в обоих молибдатных тетрадрах наиболее короткая связь Mo–O с атомом кислорода, не задействованным ни в координации с центральным атомом, ни в Н-связях. Самая длинная связь с атомом кислорода O(23), участвующим в двух Н-связях (табл. 4). Водородное связывание с участием атома O(14) объединяет два соседних анионных слоя. В результате в кристалле образуется трехмерная сеть Н-связей.

В структуре II локализовано 3 кристаллографически независимых катиона K⁺. Два из них [атомы

K(1) и K(2)] имеют координационное окружение в виде 7-вершинников, у третьего атома K(3) – КП 6-вершинник. Внутри КП атомов калия длины связей изменяются следующим образом: для K(1) 2.713(6)–2.880(6) Å (среднее 2.797 Å), для K(2) 2.683(6)–3.392(6) Å (среднее 2.874 Å), для K(3) 2.694(6)–3.091(8) Å (среднее 2.836 Å). КП атомов калия связываются общими ребрами и гранями, образуя катионные прослойки между анионными слоями.

Следует отметить, что выделение молибдата Np(V) с соотношением NpO₂⁺ : MoO₄²⁻ = 1 : 2 в виде димерного комплекса наблюдается впервые. Молибдаты Np(V) с соотношением NpO₂⁺ : MoO₄²⁻ = 1 : 2 представлены соединениями с внешнесферными катионами от Li⁺ до Cs⁺. Соединения с внешнесферными катионами от Li⁺ до K⁺ имеют общий мотив строения – анионные слои одинакового состава. Это соединения Li₂Na[NpO₂(MoO₄)₂]·4H₂O [3], Na₆[(NpO₂)₂(MoO₄)₄]·2H₂O [4], K₃[(NpO₂)(MoO₄)₂] [5]. Координационное окружение атомов Np(V) в этих комплексах – пентагональные бипирамиды, экваториальную плоскость которых образуют атомы кислорода пяти анионов MoO₄²⁻. Бидентатно- и тридентатно-мостиковые молибдат-ионы связывают диоксокатионы NpO₂⁺ в анионные слои. Структура Cs₃[(NpO₂)(MoO₄)₂] [8] с соотношением NpO₂⁺ : MoO₄²⁻ = 1 : 2 имеет цепочечное строение, два независимых бидентатно-мостиковых молибдат-иона связывают диоксокатионы NpO₂⁺ в анионные цепоч-

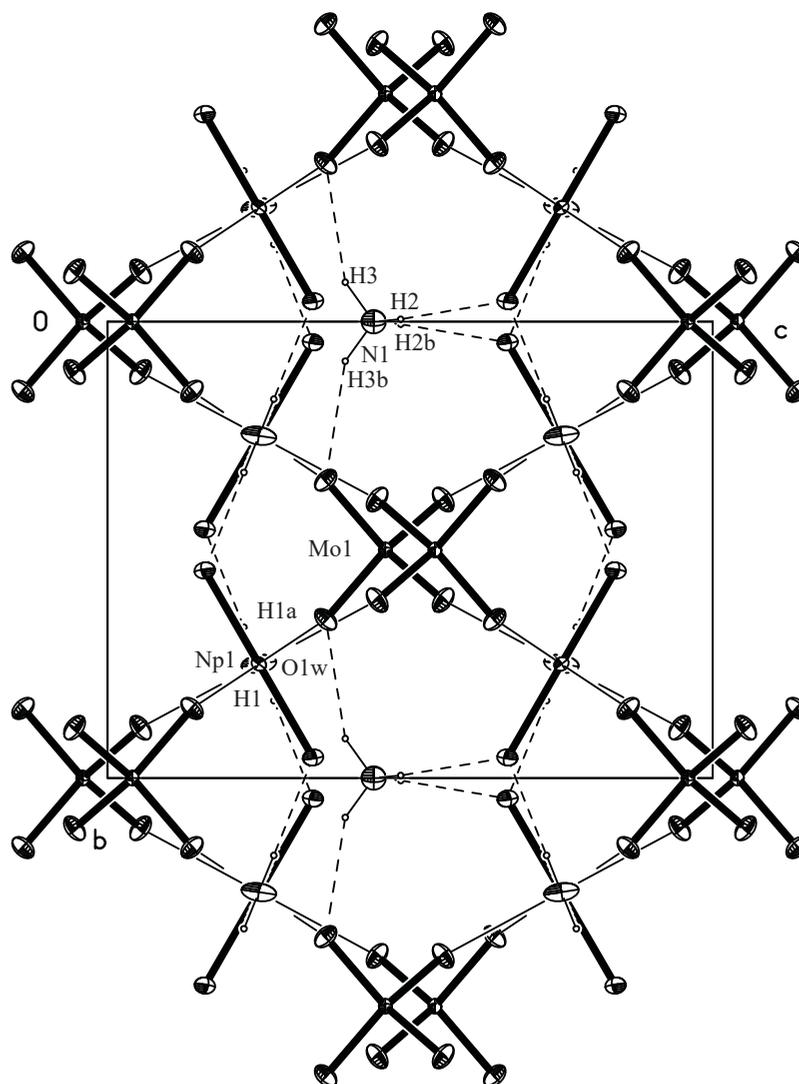


Рис. 4. Водородное связывание в структуре $(\text{NH}_4)[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (Ia). Проекция в направлении $[100]$. Операции симметрии: a – $(x, 3/2 - y, 1/2 - z)$; b – $(3/2 - x, -y, z)$.

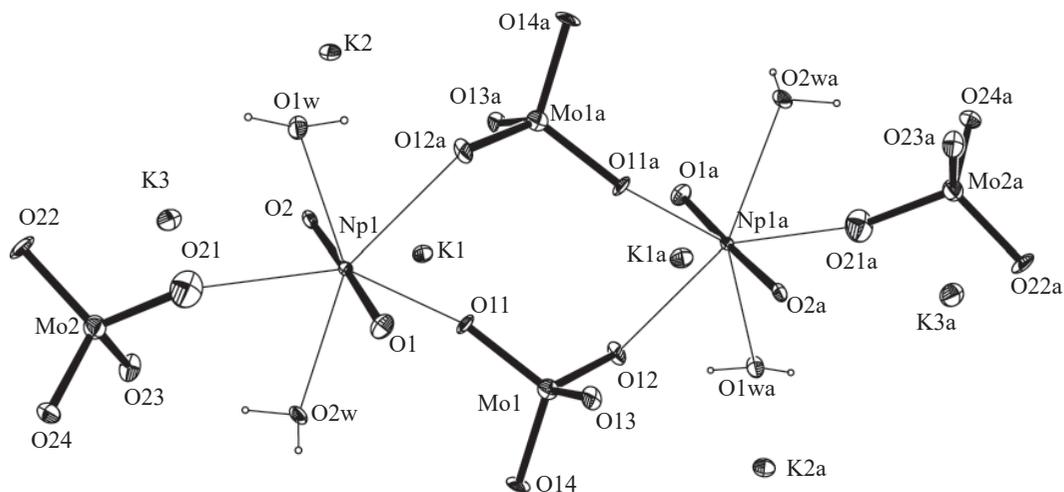


Рис. 5. Фрагмент структуры $\text{K}_6[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ (II). Эллипсоиды температурных смещений показаны с 50%-ной вероятностью. Операция симметрии: a – $(1 - x, 2 - y, 1 - z)$.

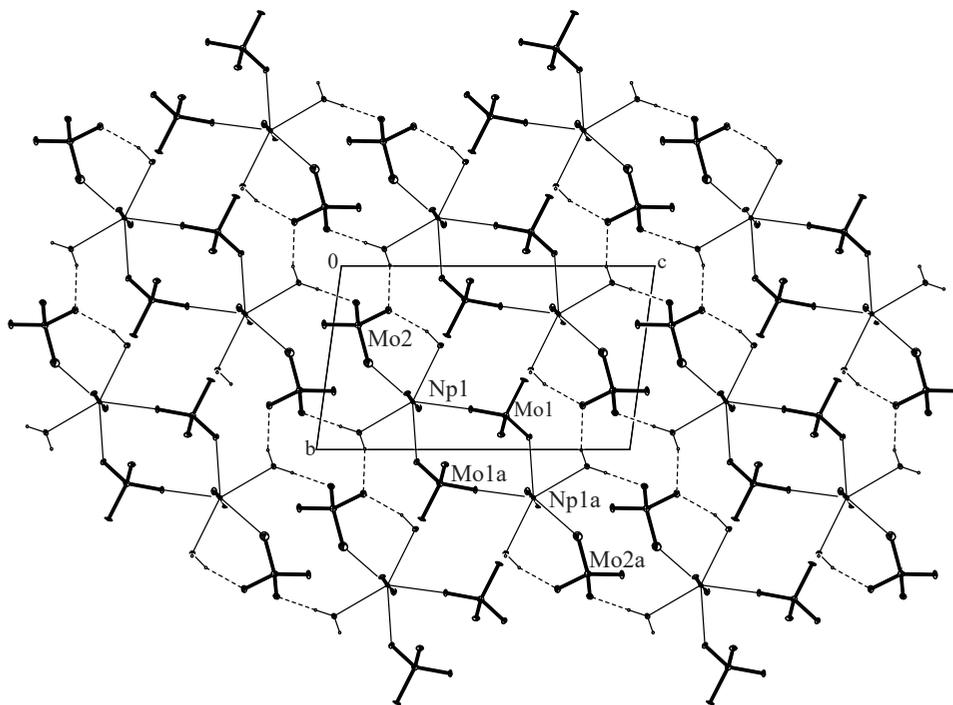


Рис. 6. Анионный слой в структуре $K_6[(NpO_2)(MoO_4)_2(H_2O)_2]_2$ (II). Проекция в направлении [100]. Пунктирными линиями показаны Н-связи.

ки, и атомы Np(V) имеют координационное окружение в виде тетрагональных бипирамид, экваториальную плоскость которых формируют атомы кислорода четырех анионов MoO_4^{2-} .

Данный ряд соединений позволяет проанализировать взаимодействие между внешнесферными катионами M^+ и диоксокационами NpO_2^+ в структурах с соотношением $NpO_2^+ : MoO_4^{2-} = 1 : 2$. В структуре $Li_2Na[NpO_2(MoO_4)_2] \cdot 4H_2O$ каждый атом кислорода диоксокациона NpO_2^+ связывается с одним атомом Li, атом Na в катионное взаимодействие $NpO_2^+ \cdots M^+$ не включен. В натриевом дигидрате каждый атом кислорода NpO_2^+ связывается с двумя атомами Na, а в безводной калиевой соли $K_3[(NpO_2)(MoO_4)_2]$ – с тремя атомами K. В структуре $Cs_3[(NpO_2)(MoO_4)_2]$ каждый атом кислорода NpO_2^+ связывается с четырьмя атомами Cs. Средняя длина связей Np=O в соединениях уменьшается по ряду Li–Na–K–Cs (рис. 7). При этом в смешанно-катионном соединении $Li_2Na[NpO_2(MoO_4)_2] \cdot 4H_2O$ анионный слой имеет отличающееся от других слоев строение при одинаковом составе, а в цезиевой соли основной структурный мотив – анионные цепочки. С увеличением радиуса внешнесферного щелочного катиона возрастает число его контактов с атомами кислорода диоксокациона NpO_2^+ . Это приводит к сокра-

щению средней длины связи Np=O в соединениях по ряду от Li к Cs. По-видимому, в данном случае суммарное число контактов, приходящееся на один катион NpO_2^+ и равное 6 (по 3 на каждый атом кислорода), является пограничным, далее происходит изменение основного структурного мотива.

Таким образом, исследование молибдатных комплексов с внешнесферными катионами щелочных элементов от Li⁺ до Cs⁺, а также NH₄⁺ и TI⁺ показало, что благодаря способности сравнительно крупного тетраэдрического аниона MoO_4^{2-} проявлять дентат-

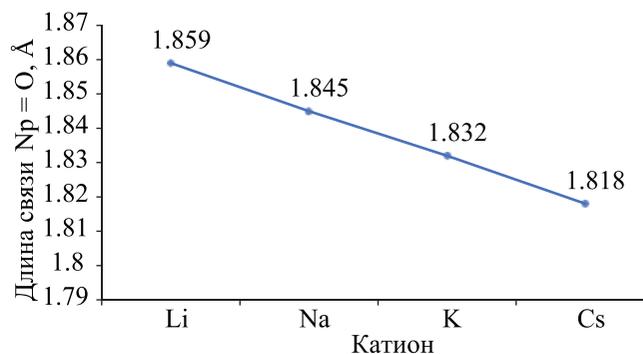


Рис. 7. Зависимость средней длины связи Np=O в диоксокациях NpO_2^+ от внешнесферного катиона щелочного металла в структурах с соотношением $NpO_2^+ : MoO_4^{2-} = 1 : 2$.

ность от 1 до 4 можно выделить соединения разного состава с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-}$ от 1 : 1 до 1 : 3 и разнообразного строения, включая димерные комплексы II, ранее неизвестные для молибдатов Np(V). В молибдатных структурах может иметь место КК взаимодействие, которое обнаружено практически в половине структурно охарактеризованных соединений Np(V). При этом в молибдатах Np(V) природа внешнесферного катиона не влияет на КК взаимодействие, оно найдено в структурах соединений $\text{Li}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [1], $\text{Na}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [2], $\text{K}_4(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{NpO}_2)_3(\text{MoO}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [6] и $\text{Cs}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [8]. По ряду молибдатов с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 2$ и внешнесферными катионами от Li^+ до Cs^+ проявляется влияние природы щелочного катиона на длину «ильных» связей в диоксокатионе NpO_2^+ и на структуру соединений. Для большинства исследованных молибдатных комплексов КП атомов Np – пентагональные бипирамиды. В двух соединениях КП атомов Np – тетрагональные бипирамиды, это $\text{Cs}_3[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)_2]$ [8] и $\text{K}_4(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{NpO}_2)_3(\text{MoO}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [6], здесь тетрагональная бипирамида найдена у межслоевого диоксокатиона.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные эксперименты выполнены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А18-118040590105-4) и Программой 35 Президиума РАН «Научные основы создания новых функциональных материалов».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 4. С. 304.
2. Григорьев М.С., Батулин Н.А., Федосеев А.М., Буданцева Н.А. // Координац. химия. 1994. Т. 20, № 7. С. 552.
3. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М. // Радиохимия 2021. Т. 63, № 4. С. 321.
4. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 5. С. 417.
5. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М., Буданцева Н.А., Яновский А.И., Стручков Ю.Т. // Радиохимия. 1992. Т. 34, № 5. С. 7.
6. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М., Буданцева Н.А., Батулин Н.А., Регель Л.Л. // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 4. С. 19.
7. Григорьев М.С., Федосеев А.М., Буданцева Н.А., Антипин М.Ю. // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 6. С. 500.
8. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М. // Радиохимия 2021. Т. 63, № 2. С. 103.
9. Буданцева Н.А., Григорьев М.С., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 3. С. 193.
10. Sheldrick G.M. SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
11. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. A. 2008. Vol. 64, N 1. P. 112–122.
12. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. C. 2015. Vol. 71, N 1. P. 3–8.