

Актинидное сжатие в кислородсодержащих соединениях An(VI)

© В. Н. Сerezкин*^а, А. В. Савченков^а, Г. В. Сидоренко^б, Л. Б. Сerezкина^а

^а Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С. П. Королева, 443011, Самара, ул. Акад. Павлова, д. 1; * e-mail: serezhkin@samsu.ru

^б Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., д. 28

Получена 19.07.2018, после доработки 19.07.2018, принята к публикации 21.11.2018

УДК 548.3

С помощью полиэдров Вороного–Дирихле (ВД) проанализирован эффект актинидного сжатия в структурах 55 кристаллов, которые содержат диоксокатионы AnO_2^{2+} ($An = U, Np, Pu$ или Am) и относятся к 18 сериям изоструктурных соединений $An(VI)$. Выяснено, что, как правило, актинидное сжатие сопровождается закономерным уменьшением радиусов сферических доменов (R_{sd}), объем которых равен объему полиэдров ВД атомов $An(VI)$ в структурах кристаллов. Установлено, что в ряду $U-Np-Pu$ такое сжатие сопровождается последовательным ростом второго момента инерции (G_3) полиэдров ВД, что свидетельствует об уменьшении степени их сферичности (из-за усиления «сплющивания» координационного полиэдра в форме бипирамиды), тогда как при переходе от Pu к Am степень сферичности полиэдра ВД увеличивается, а не уменьшается. Полученные результаты подтверждают точку зрения, что именно с Am начинается сжатие и локализация $5f$ -оболочки. Отмечено отсутствие корреляции между актинидным сжатием и относительной прочностью связей $An-O$ в ряду $U-Np-Pu-Am$.

Ключевые слова: актинидное сжатие, полиэдры Вороного–Дирихле, уран, нептуний, плутоний, америций, стереохимия.

DOI: 10.1134/S0033831119040038

Введение

Родственные понятия «лантанидное сжатие» и «актинидное сжатие» уже более 50 лет используются в научной и учебной литературе. Согласно работе [1], суть «сжатия» состоит в том, что размеры атомов или ионов лантанидов (Ln) и актинидов (An) закономерно уменьшаются с ростом атомного номера Z элемента из-за увеличения эффективного заряда ядра атома при заполнении внутренних соответственно $4f$ - и $5f$ -электронных оболочек. Имеющиеся кристаллохимические оценки показывают, что общий эффект $4f$ - или $5f$ -сжатия, если его характеризовать разностью ионных радиусов первого и последнего элементов ряда, в зависимости от координационного числа (КЧ) и заряда ионов Ln или An составляет около 0.20 \AA [1, 2]. Квантово-химические расчеты разного уровня, проведенные для некоторых молекул LnX_n и AnX_n , также подтверждают существование эффектов Ln - и An -сжатия [2–5]. Для количественной оценки актинидного сжатия в таких расчетах обычно используют разность длин (Δ_{An}) однотипных связей $An-X$ при $An = Ac$ и Lr [2–4]. Например, для молекул AnH , AnF и AnO величина Δ_{An} равна соответственно ≈ 0.17 , 0.14 и 0.11 \AA [2], а по данным работы [4] для AnH , AnF и AnH_3 $\Delta_{An} = 0.20$, 0.15 и 0.28 \AA .

Оценка актинидного сжатия атомов $An(VI)$ связана с рядом осложнений. К настоящему времени соединения, содержащие атомы $An(VI)$, получены и охарактеризованы методами кристаллоструктурного анализа только для четырех актинидов – U , Np , Pu и Am . Такие атомы обычно содержатся в составе ли-

нейных диоксокатионов AnO_2^{2+} с двумя короткими ковалентными связями $An=O$ (≈ 1.7 – 1.8 \AA), которые образуют несколько (чаще всего от 4 до 6) ионно-ковалентных экваториальных связей $An-O$. Их длина (≈ 2.3 – 2.6 \AA) зависит от КЧ атомов An и природы экваториальных лигандов. Имеющиеся кристаллоструктурные данные показывают, что актинидное сжатие, как правило, сопровождается уменьшением длины связей $An=O$ в диоксокатионах AnO_2^{2+} , тогда как средняя длина экваториальных связей $An-O_{эkv}$ изменяется сравнительно слабо [6–8]. Примером могут служить изоструктурные $Na[AnO_2(CH_3COO)_3]$, в которых при $An = U$ [9], Np [10], Pu [11] и Am [12] соответственно $d(An=O)$ равно 1.76 , 1.78 , 1.74 и 1.74 \AA , а $d(An-O) - 2.48$, 2.46 , 2.46 и 2.46 \AA . Результаты ряда релятивистских квантово-химических расчетов, в том числе с использованием двух вариантов DFT (B3LYP и PBE), на примере комплексов $[AnO_2(18\text{-crown-6})]^{2+}$ и $[AnO_2(H_2O)_5]^{2+}$ ($An = U, Np, Pu$) также свидетельствуют [13] о том, что следствием актинидного сжатия $An(VI)$ является закономерное уменьшение (на 0.01 – 0.02 \AA) длины связей $An=O$, в то время как экваториальные связи изменяются незначительно. Похожие результаты недавно были получены и при квантово-химическом исследовании (B3LYP и PBE) комплексов $[AnO_2(15\text{-crown-5})]^{2+}$, где $An = U, Np, Pu, Am, Cm$ [14]. Согласно работе [14], связи $An=O$ в ряду $U-Np-Pu-Am$ последовательно сокращаются от ≈ 1.78 до 1.75 \AA , в то время как для Cm они увеличиваются до $\approx 1.76 \text{ \AA}$. В то же время экваториальные связи $An-O$ закономерно уменьшаются от ≈ 2.41 (U) до $\approx 2.38 \text{ \AA}$ (Cm). Таким образом, при оценке эффекта An -сжатия необходи-

мо учитывать по крайней мере два разных типа связей ($An=O$ и $An-O$), характеристики которых зависят не только от природы, но и от КЧ атомов $An(VI)$.

Дополнительным фактором, осложняющим в общем случае оценку актинидного сжатия в соединениях $An(VI)$, является отсутствие диоксокатионов AnO_2^{2+} в структурах кристаллов некоторых соединений $An(VI)$ [15–17]. Давно известным примером могут служить октаэдры UO_6^{6-} (например, в структуре $\alpha-Cr_2UO_6$ [18]), в которых длина всех связей $U-O$ (≈ 2.07 Å) практически совпадает [15]. Кроме того, известны соединения, содержащие квадратные «ядра UO_4^{2-} », в которых длина четырех связей $U-O$ в среднем составляет 2.00 Å [17], при этом атомы урана увеличивают КЧ до 6 или 8, образуя соответственно 2 или 4 {например, структура $K(UO_2)_2(UO_4) \cdot (OH)(NO_3)_2 \cdot H_2O$ [19]} более длинные связи $U-O$. Еще одним фактором, усложняющим оценку Ан-сжатия в соединениях $An(VI)$, являются катион-катионные взаимодействия, в результате которых аксиальный атом кислорода одного иона AnO_2^{2+} является экваториальным атомом соседнего диоксокатиона [17]. Очевидно, что оценка актинидного сжатия в структурах таких веществ с позиций классической кристаллохимии приведет к наборам граничных межатомных расстояний, которые будут отличаться от характеристик связей $d(An=O)$ и $d(An-O)$ в обычных соединениях AnO_2^{2+} . Необходимость учета разных связей, длина которых зависит не только от природы атомов An , но и от их КЧ, валентного состояния и особенностей электронного строения, неизбежно возникает при классическом кристаллохимическом анализе, важнейшим и, по существу, единственным дескриптором которого являются межатомные расстояния.

Недавно на примере кислородсодержащих соединений $An(III)$ [20] и металлических актинидов [21, 22] было показано, что для анализа актинидного сжатия и связанных с ним особенностей термического и барического полиморфизма актинидов может быть успешно использован новый метод кристаллохимического анализа, который опирается на стереоатомную модель структуры кристаллов (СМСК) [15, 17, 21–23]. В рамках этой модели геометрическим образом атома в структуре кристалла является полиэдр Вороного–Дирихле (ВД), который представляет собой многогранник, дуальный классическому координационному полиэдру (вершины одного полиэдра эквивалентны граням другого). Например, координационному полиэдру (КП) в виде гексагональной бипирамиды соответствует полиэдр ВД в виде гексагональной призмы. Существенно, что полиэдры ВД позволяют однозначно охарактеризовать любой экспериментальный спектр межатомных расстояний атома An с помощью единственного трехмерного параметра $V_{ВД}$ (объем полиэдра ВД атома An) или

его одномерного аналога R_{sd} (радиус сферы, объем которой равен $V_{ВД}$). Поэтому установленное экспериментальными и теоретическими методами уменьшение длины связей $An=O$ в диоксокатионах AnO_2^{2+} при увеличении Z должно сопровождаться закономерным уменьшением $V_{ВД}$ (или R_{sd}) из-за уменьшения высоты (т.е. сплющивания), указанной в качестве примера для КЧ 8 гексагональной призмы. Кроме того, сжатие призмы вдоль ее главной оси симметрии обязательно приводит к увеличению степени несферичности полиэдра ВД. В рамках СМСК количественной оценкой несферичности является безразмерный второй момент инерции (G_3) полиэдра ВД. Минимальное значение G_3 (0.077) отвечает сфере, а рост степени несферичности полиэдра ВД приводит к увеличению этого параметра. Таким образом, с позиций СМСК актинидное сжатие в кислородсодержащих соединениях в ряду $U(VI)-Np(VI)-Pu(VI)-Am(VI)$ должно сопровождаться двумя эффектами: закономерным уменьшением R_{sd} и одновременным увеличением параметра G_3 полиэдров ВД атомов An . Проверка указанной гипотезы явилась основной целью данной работы.

Объекты исследования и методика кристаллохимического анализа

Объектами исследования явились все изоструктурные кислородсодержащие соединения $An(VI)$ ($An = U, Np, Pu$ или Am), охарактеризованные с R -фактором < 0.1 , сведения о которых имеются в базах данных [24, 25] или опубликованы в научной печати. Требование изоструктурности (одинаковая пространственная группа и совпадающее число атомов в элементарной ячейке, а также однотипные координаты и КЧ эквивалентных атомов) было наложено с целью обеспечить сходство совокупности межмолекулярных взаимодействий, которые также оказывают влияние на характеристики полиэдров ВД атомов An . Удалось выявить 55 соединений, образующих 18 изоструктурных серий, каждой из которых для удобства изложения присвоен порядковый номер от s1 до s18. На основании сведений о параметрах элементарных ячеек кристаллов, их симметрии и координатах базисных атомов для всех соединений были рассчитаны характеристики полиэдров ВД атомов, а по методу пересекающихся сфер [23] – их КЧ. Все расчеты проводили с помощью комплекса программ TOPOS-InterMol [26]. Важнейшие характеристики полиэдров ВД атомов An даны в табл. 1, в которой также указана температура, при которой охарактеризована структура кристаллов и, при наличии, рефкод соединения в базах данных [24, 25].

В состав серий s1–s17 входит по три изоструктурных аналога, которые различаются природой An (соответственно U, Np и Pu). Лишь серия s18, вклю-

Таблица 1. Характеристики атомов An(VI) в некоторых изоструктурных кристаллах

Серия	Состав соединения ^a	Сайт-симметрия An	T, K	V _{cell} , Å ³	R _{sd} , Å ⁶	G ₃ ⁶	Рефкод	Литература
s1	NH ₄ [UO ₂ AsO ₄]·3H ₂ O	C _{4v}	293	458.5	1.296	0.085603	–	[27]
	NH ₄ [NpO ₂ AsO ₄]·3H ₂ O	C _{4v}	293	457.0	1.281	0.085813	–	[27]
	NH ₄ [PuO ₂ AsO ₄]·3H ₂ O	C _{4v}	293	463.1	1.289	0.085830	–	[27]
s2	[UO ₂ (TPPO) ₄](ClO ₄) ₂	C _i	293	3431.7	1.302	0.085936	OKOCIA	[28]
	[NpO ₂ (TPPO) ₄](ClO ₄) ₂	C _i	293	3424.3	1.295	0.085913	VOCJH	[29]
	[PuO ₂ (TPPO) ₄](ClO ₄) ₂	C _i	120	3313.8	1.297	0.085895	VOCJON	[29]
s3	[UO ₂ (DMSO) ₅](ClO ₄) ₂	C ₁	295	2949.9	1.293	0.084186	BOWBAQ	[30]
	[NpO ₂ (DMSO) ₅](ClO ₄) ₂	C ₁	100	2839.6	1.281	0.085092	VEQKOT	[31]
	[PuO ₂ (DMSO) ₅](ClO ₄) ₂	C ₁	100	2807.9	1.291	0.084224	VEQKUZ	[31]
s4	[UO ₂ (PDC)]	C ₁	298	929.5	1.308	0.084364	TEQPAH	[32]
	[NpO ₂ (PDC)]	C ₁	100	919.3	1.307	0.084289	YIMGUY	[8]
	[PuO ₂ (PDC)]	C ₁	100	896.8	1.294	0.084336	YIMGOS	[8]
s5	(CH ₃) ₄ N[UO ₂ (CrO ₄)(NO ₃)]	C _s	100	1240.5	1.293	0.0840746	–	[33]
	(CH ₃) ₄ N[NpO ₂ (CrO ₄)(NO ₃)]	C _s	100	1232.3	1.288	0.0840752	–	[33]
	(CH ₃) ₄ N[PuO ₂ (CrO ₄)(NO ₃)]	C _s	100	1226.5	1.287	0.084142	–	[33]
s6	(NH ₄) ₄ [UO ₂ (CO ₃) ₃]	C ₂	298	1278.1	1.304	0.083095	20871	[34]
	(NH ₄) ₄ [NpO ₂ (CO ₃) ₃]	C ₂	120	1264.0	1.2973	0.083162	–	[11]
	(NH ₄) ₄ [PuO ₂ (CO ₃) ₃]	C ₂	120	1263.0	1.2970	0.083238	–	[11]
s7	Li ₂ [UO ₂ (PDC) ₂]·2H ₂ O	C _i	100	441.9	1.325	0.083742	YIMPAN	[8]
	Li ₂ [NpO ₂ (PDC) ₂]·2H ₂ O	C _i	100	440.6	1.3195	0.083902	YIMNUF	[8]
	Li ₂ [PuO ₂ (PDC) ₂]·2H ₂ O	C _i	100	441.8	1.3200	0.084063	YIMHAF	[8]
s8	[UO ₂ (prop) ₂ (H ₂ O) ₂]	C _i	100	1125.9	1.310	0.083441	JAFZOI	[35]
	[NpO ₂ (prop) ₂ (H ₂ O) ₂]	C _i	100	1120.1	1.3049	0.083525	JAFZUO	[35]
	[PuO ₂ (prop) ₂ (H ₂ O) ₂]	C _i	100	1128.8	1.3053	0.083552	JAGBAX	[35]
s9	UO ₂ [B ₈ O ₁₁ (OH) ₄]	C ₁	100	1183.4	1.313	0.083915	261422	[36]
	NpO ₂ [B ₈ O ₁₁ (OH) ₄]	C ₁	100	1182.1	1.312	0.084045	261423	[36]
	PuO ₂ [B ₈ O ₁₁ (OH) ₄]	C ₁	100	1180.0	1.306	0.084161	261424	[36]
s10	[UO ₂ (NO ₃) ₂ (TTPO) ₂]	C _i	289	1781.7	1.306	0.083553	QQQDEY01	[37]
	[NpO ₂ (NO ₃) ₂ (TTPO) ₂]	C _i	289	1778.9	1.300	0.083789	BEBHIZ	[37]
	[PuO ₂ (NO ₃) ₂ (TTPO) ₂]	C _i	120	1736.8	1.297	0.083749	JOKWAI	[38]
s11	Mg(H ₂ O) ₆ [UO ₂ (prop) ₃] ₂	C ₁	100	10116.6	1.311	0.083722	ASUNOT	[39]
		C ₃	100		1.315	0.083722		
	Mg(H ₂ O) ₆ [NpO ₂ (prop) ₃] ₂	C ₁	100	10099.3	1.306	0.083845	ASUNUZ	[39]
		C ₃	100		1.311	0.083875		
	Mg(H ₂ O) ₆ [PuO ₂ (prop) ₃] ₂	C ₁	100	10097.6	1.303	0.083899	ASUPAH	[39]
		C ₃	100		1.305	0.083878		
s12	Cs ₂ Ba[UO ₂ (prop) ₃] ₄	C ₃	100	5801.7	1.302	0.083389	RAWMEK	[40]
	Cs ₂ Ba[NpO ₂ (prop) ₃] ₄	C ₃	100	5758.5	1.294	0.083579	RAWMOU	[40]
	Cs ₂ Ba[PuO ₂ (prop) ₃] ₄	C ₃	100	5787.9	1.297	0.083550	RAWMAG	[40]
s13	[UO ₂ (C ₆ H ₅ CH ₂ COO) ₂]	C _i	296	1723.9	1.310	0.083936	–	[41]
	[NpO ₂ (C ₆ H ₅ CH ₂ COO) ₂]	C _i	100	1673.8	1.304	0.083977	–	[41]
	[PuO ₂ (C ₆ H ₅ CH ₂ COO) ₂]	C _i	100	1682.6	1.302	0.083984	–	[41]
s14	NH ₄ [UO ₂ (C ₇ H ₄ FO ₂) ₃]	C ₃	100	2250.7	1.306	0.083474	–	[42]
	NH ₄ [NpO ₂ (C ₇ H ₄ FO ₂) ₃]	C ₃	100	2244.6	1.303	0.0835951	–	[42]
	NH ₄ [PuO ₂ (C ₇ H ₄ FO ₂) ₃]	C ₃	100	2238.7	1.301	0.0835945	–	[42]
s15	{C(NH ₂) ₃ } ₄ [UO ₂ (CO ₃) ₃]	C ₃	100	1506.4	1.307	0.083055	MAVBOC	[7]
	{C(NH ₂) ₃ } ₄ [NpO ₂ (CO ₃) ₃]	C ₃	100	1500.4	1.300	0.083137	MAVBUI	[7]
	{C(NH ₂) ₃ } ₄ [PuO ₂ (CO ₃) ₃]	C ₃	100	1499.2	1.298	0.083303	MAVCAP	[7]
s16	Cs ₄ [UO ₂ (CO ₃) ₃]·6H ₂ O	C ₁	100	1974.3	1.302	0.0830248	–	[43]
	Cs ₄ [NpO ₂ (CO ₃) ₃]·6H ₂ O	C ₁	100	1975.5	1.297	0.0830246	–	[43]
	Cs ₄ [PuO ₂ (CO ₃) ₃]·6H ₂ O	C ₁	100	1975.3	1.294	0.083161	–	[43]
s17	Cs ₂ [(UO ₂) ₂ (C ₄ H ₄ O ₄) ₃]·H ₂ O	C ₃	100	2445.6	1.302	0.083498	–	[44]
	Cs ₂ [(NpO ₂) ₂ (C ₄ H ₄ O ₄) ₃]·H ₂ O	C ₃	100	2443.4	1.2994	0.083541	–	[44]
	Cs ₂ [(PuO ₂) ₂ (C ₄ H ₄ O ₄) ₃]·H ₂ O	C ₃	100	2443.4	1.2990	0.083615	–	[44]

Таблица 1. (продолжение)

Серия	Состав соединения ^a	Сайт-симметрия An	T, K	$V_{cell}, \text{Å}^3$	$R_{sd}, \text{Å}^6$	G_3^6	Рефкод	Литература
s18	$\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$	C_3	298	1222.0	1.310	0.083595	NAUACE02	[9]
	$\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$	C_3	153	1203.9	1.306	0.083294	ZZZWJS01	[10]
	$\text{Na}[\text{PuO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$	C_3	120	1192.1	1.2980	0.083690	ZZZWJQ01	[11]
	$\text{Na}[\text{AmO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$	C_3	100	1.2981	0.083656	ZZZWJO01	[12]	

^a Сокращенные обозначения лигандов: TPPO – $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, DMSO – $\text{OS}(\text{CH}_3)_2$, PDC – 2,6-пиридиндикарбоксилат-ион $\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4^{2-}$, прор – пропионат-ион.

⁶ Если для представителей одной серии значения R_{sd} (s6–s8, s17, s18) или G_3 (s5, s14, s16) совпадают в пределах соответственно 3 и 6 знаков после запятой, то они указаны с учетом следующего знака.

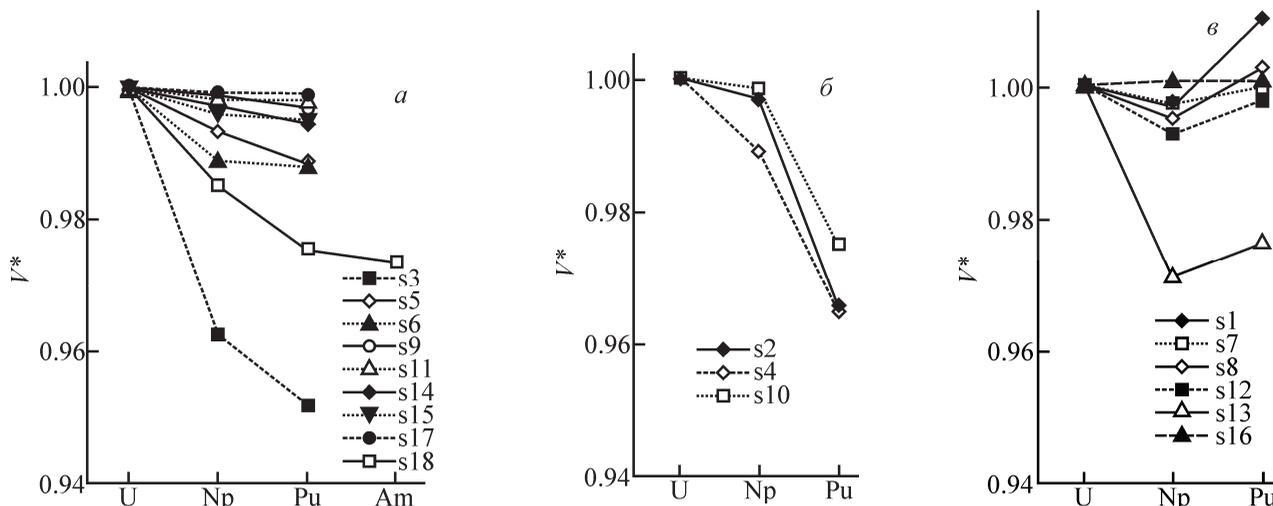


Рис. 1. Изменение нормированных безразмерных молекулярных объемов V^* в 18 сериях изоструктурных кристаллов в зависимости от природы атомов An(VI). *a, б* – соединения, подтверждающие эффект актинидного сжатия, они разделены на две совокупности с целью минимизировать число пересечений кривых, которые усложняют понимание вида зависимости; *в* – соединения с аномальной зависимостью V^* от порядкового номера An.

чающая соединение Am, содержит четыре аналога. В структурах 55 соединений присутствует 58 кристаллографически разных атомов An(VI), так как в кристаллах серии s11 содержится по два независимых атома An, занимающих позиции соответственно с симметрией C_1 и C_3 . Заметим, что полиэдры ВД имеют симметрию (совпадает с симметрией позиции, занятой атомами An, табл. 1) C_1, C_s, C_i, C_2, C_3 или C_{4v} . В структурах кристаллов все атомы An образуют диоксокатионы AnO_2^{2+} и проявляют КЧ 6 (серии s1 и s2), 7 (s3–s5) или 8 (s6–s18). КП атомов An имеют соответственно форму тетра-, пента- и гексагональной бипирамиды, сжатой вдоль главной оси, на которой располагаются атомы группы AnO_2^{2+} . В экваториальной плоскости бипирамид AnO_2X_n ($n = 4, 5$ или 6) роль экваториальных атомов X обычно играют атомы O. Только в структурах кристаллов s4 и s7 КП имеют соответственно состав AnO_2NO_4 и $\text{AnO}_2\text{N}_2\text{O}_4$.

Влияние природы атомов An(VI) на молекулярный объем

Как известно, в ряду изоструктурных (кубических, гексагональных или моноклинных) оксидов An_2O_3 (от Pu до Es) или Ln_2O_3 с ростом Z закономерно уменьшается молекулярный объем, отве-

чающий одной формульной единице оксида [45]. Поскольку число формульных единиц в изоструктурных кристаллах серий s1–s18 совпадает, то можно предположить, что аналогичный эффект уменьшения объема элементарной ячейки (V_{cell}) в ряду U–Np–Pu–Am будет наблюдаться и в обсуждаемых соединениях. Для кристаллов разных серий значения V_{cell} отличаются более чем в 20 раз. Поэтому мы сравнивали нормированные объемы ячеек V^* каждой серии, принимая, что $V^* = V^{\text{An}}/V^{\text{U}}$, где V^{An} – объем элементарной ячейки An-содержащего представителя соответствующей серии, а V^{U} – объем ячейки урансодержащего аналога, для которого $V^* = 1$. По аналогии с An_2O_3 можно было ожидать, что в пределах каждой серии значения V^* в ряду U–Np–Pu–Am будут закономерно уменьшаться, наглядно демонстрируя наличие эффекта актинидного сжатия по существу на макроскопическом уровне.

Указанное предположение подтверждается только для 12 из 18 серий соединений (рис. 1, *a, б*). Максимальное уменьшение безразмерного параметра V^* (почти на 0.05, или на 5%) наблюдается для $[\text{AnO}_2(\text{DMSO})_5](\text{ClO}_4)_2$ (серия s3, рис. 1, *a*). Похожее, но не такое сильное (всего на 1–4%) снижение V^* имеет место и в некоторых других сериях, представители которых изучены при температурах, различающихся

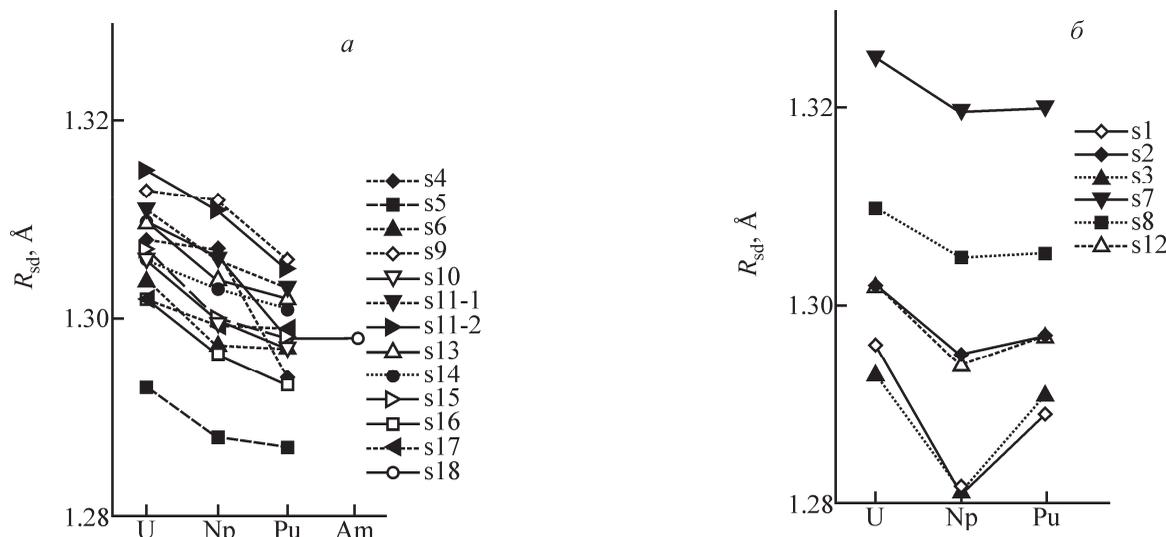


Рис. 2. Изменение R_{sd} атомов An(VI) в ряду U–Np–Pu–Am в структурах кристаллов 55 соединений. *a* – серии изоструктурных соединений с нормальным актинидным сжатием, *б* – серии соединений с аномальной зависимостью R_{sd} от Z .

на ≈ 100 – 200 К (рис. 1, *a*, *б*, табл. 1). Если все три представителя одной серии охарактеризованы при фиксированной температуре (чаще всего при 100 К), то величина V^* также закономерно уменьшается, но уже незначительно (обычно на ≈ 0.2 – 0.5%).

Отметим, что для представителей 5 из 6 аномальных трехчленных серий (s1, s7, s8, s12 и s13, рис. 1, *в*) минимальное значение V^{An} отвечает соединениям Np, а не Pu или Am, как в случаях, представленных на рис. 1, *a*, *б*. В единственной серии s16 (структуры $Cs_4[AnO_2(CO_3)_3] \cdot 6H_2O$ охарактеризованы при 100 К) комплексу Np отвечает максимальное значение V^{An} . Для плутониевого аналога в этой же серии V^{An} также превышает V^U , вследствие чего для обоих трансуранических производных параметр $V^* > 1$ (рис. 1, *в*, табл. 1). Похожая ситуация наблюдается и в сериях s1 и s8, в которых для соединений Pu параметр $V^* > 1$ (рис. 1, *в*). Заметим, что максимальная величина $V^* = 1.01$ отвечает серии s1 ($NH_4[AnO_2AsO_4] \cdot 3H_2O$), представители которой были охарактеризованы при 293 К. Все члены серии s8, в которой для $[PuO_2 \cdot (prop)_2(H_2O)_2]$ $V^* \approx 1.003 > 1$, также были изучены при одинаковой $T = 100$ К. Наличие аномальных изоструктурных серий (рис. 1, *в*) показывает, что в отличие от An_2O_3 из-за сложного химического состава и строения соединений U(VI), Np(VI) и Pu(VI), а также сосуществования в структурах их кристаллов разных типов химических связей использовать молекулярные объемы для оценки актинидного сжатия An(VI) в общем случае невозможно.

Влияние природы атомов An(VI) на объем их полиэдров ВД

Анализ влияния природы An на объем их полиэдров ВД (далее для удобства используется одномерный аналог R_{sd} , поскольку $V_{VDP} = 4\pi R_{sd}^3/3$) показыва-

ет, что обсуждаемые соединения можно разделить на две группы. В более многочисленной первой группе значения R_{sd} атомов An в согласии с эффектом актинидного сжатия в целом закономерно уменьшаются в ряду U–Np–Pu (рис. 2, *a*). Во второй группе (рис. 2, *б*), к которой относятся представители шести серий, при переходе от U к Np величина R_{sd} также уменьшается [в среднем на $0.008(4)$ Å, т.е. даже сильнее, чем в первой группе, где такое снижение составляет $0.004(2)$ Å]. Однако, если при переходе от Np к Pu в первой группе R_{sd} атомов тоже уменьшается [в среднем на $0.004(4)$ Å], то во второй группе R_{sd} атомов Pu увеличивается примерно на такую же величину. Примечательно, что представители четырех серий (s1, s7, s8, s12) с минимальным R_{sd} для Np (рис. 2, *б*) содержатся также и среди пяти аномальных серий с минимальным V^* для Np (рис. 1, *в*).

В связи с наличием минимумов на рис. 2, *б* отметим, что согласно СМСК значения R_{sd} атомов An, образующих в структурах кристаллов комплексы AnX_n , зависят от ряда параметров, важнейшими из которых являются два: 1) валентное состояние и электронное строение атомов An и X; 2) термодинамические условия (давление и температура), при которых изучена структура кристаллов. Поэтому для дальнейшего обсуждения ограничимся лишь теми соединениями, структура кристаллов которых охарактеризована при 100 К, при этом атомы An координированы только атомами O. Заметим, что наличие атомов N в гетеролигандных комплексах AnO_nN_m приводит к закономерному росту R_{sd} атомов An при увеличении отношения m/n [46]). Именно поэтому в обсуждаемой выборке максимальные R_{sd} (≈ 1.32 Å, рис. 2, *б*) имеют атомы An в соединениях серии s7, которые содержат комплексы $AnO_2N_2O_4$.

С учетом указанных ограничений число серий,

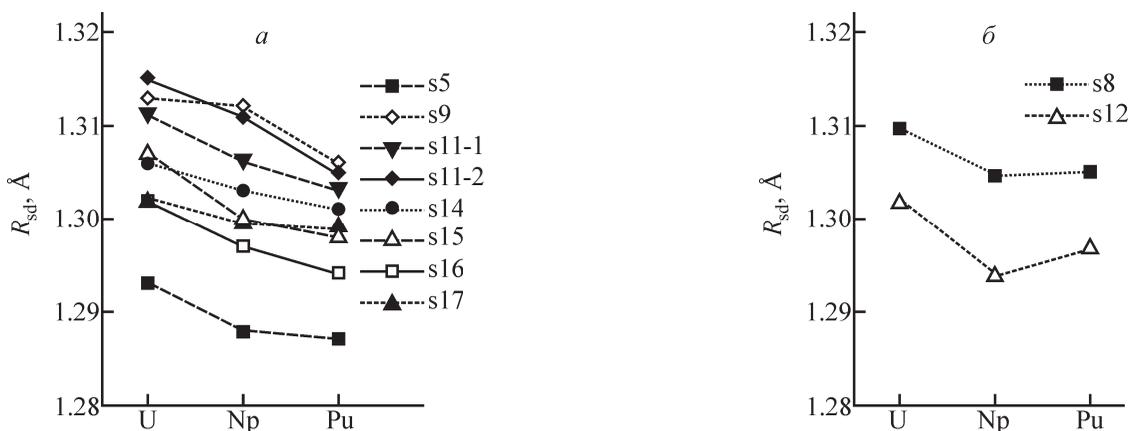


Рис. 3. Изменение R_{sd} атомов An(VI) в комплексах AnO_8 в ряду U–Np–Pu для изоструктурных серий кристаллов, изученных при 100 К. а – соединения с нормальным актинидным сжатием, б – соединения с аномальной зависимостью $R_{sd}(Z)$.

демонстрирующих уменьшение R_{sd} атомов An в ряду U–Np–Pu, понизилось до 7 (восьмая кривая на рис. 3, а вызвана наличием кристаллографически разных атомов An в s11). В то же время серий с аномальной зависимостью, то есть с минимумом на Np осталось две (s8 и s12, рис. 3, б). Отметим, что исследование большинства кристаллов аномальных (s8, s12) и нормальных серий (s5, s11, s15–s17) выполнено на одном и том же оборудовании. Поэтому особенности кривых $R_{sd}(Z)$ на рис. 3, б, по-видимому, являются следствием недостаточно высокого качества Pu-содержащих кристаллов.

Так, согласно работам [35, 40], в аномальных сериях s8 и s12 съемка кристаллов соединений Pu была проведена в диапазонах, максимальный угол отражения для которых на 5° меньше, чем для U- или Np-аналогов. В результате для соединений Pu число независимых отражений, использованных при уточнении структур, было в 1.5–1.6 раза меньше, чем для соединений Np. Поэтому и стандартные отклонения для связей An=O или An–O в сериях s8 и s12 для соединений Pu оказались существенно выше (например, для s8 – в 4 раза), чем для Np-аналогов.

Отметим также, что разности R_{sd} для атомов Np и Pu в s8 и s12 (0.0004 и 0.003 Å) значительно меньше, чем $\sigma[d(Pu–O)]$ (соответственно 0.005 и 0.02 Å). Поэтому даже сравнительно небольшое уменьшение расстояний Pu–O может принципиально изменить вид кривых на рис. 3, б, превратив их в подобные указанным на рис. 3, а. Например, в результате сокращения связи Pu=O в $[PuO_2(prop)_2(H_2O)_2]$ на $\sigma(Pu–O) = 0.005$ Å величина R_{sd} атома Pu уменьшится от 1.3053 до 1.3043 Å, т.е. станет меньше, чем R_{sd} атома Np (1.3049 Å) в серии s8. Поэтому, на наш взгляд, можно допустить, что минимумы на Np у «аномальных» кривых, показанных на рис. 2, б и 3, б, являются следствием недостаточно точных структурных данных. В связи с этим для плутониевых представителей серий s1–s3, s7, s8 и s12 было бы

интересно провести уточнение структур на более качественных монокристаллах при 100 К.

Степень сферичности полиэдров ВД атомов An(VI)

Безразмерный второй момент инерции G_3 , характеризующий степень сферичности полиэдров ВД, для атомов An(VI) в кристаллах 55 обсуждаемых соединений лежит в области от 0.083 до 0.086. Как и ожидалось, в большинстве изоструктурных серий параметр G_3 последовательно увеличивается в ряду U–Np–Pu (рис. 4, а). В семи сериях соединений G_3 в ряду U–Np–Pu изменяется немонотонно и кривая $G_3(Z)$ имеет либо максимум на Np (все четыре серии на рис. 4, б) либо, наоборот, минимум на Np (s4, s16 и s18 на рис. 4, в). Кроме того, в единственной серии s2 параметр G_3 монотонно уменьшается в ряду U–Np–Pu (рис. 4, в).

В отношении рис. 4 обратим внимание на несколько обстоятельств, свидетельствующих об очень высокой чувствительности параметра G_3 к любым изменениям координационной сферы центрального атома An. Во-первых, G_3 заметно и закономерно уменьшается с ростом КЧ атомов An. Так, в обсуждаемой выборке среднее значение G_3 атомов An с КЧ 6, 7 и 8 равно соответственно 0.0858(1), 0.0845(6) и 0.0836(3), т.е. увеличение КЧ на единицу приводит к уменьшению G_3 примерно на 0.001.

Во-вторых, скачкообразное изменение G_3 в ряду изоструктурных соединений обычно является признаком какой-то ошибки или аномалии. В качестве примера детальнее рассмотрим серию s3 $\{[AnO_2(DMSO)_5](ClO_4)_2\}$, в которой, как видно из рис. 4, б, параметр G_3 для Np аномально увеличен (≈ 0.085) по сравнению с U или Pu (≈ 0.084). Результаты работ [30, 31] показывают, что в комплексе Np связи Np=O значительно короче [среднее $d(Np=O) = 1.70$ Å], чем $d(An=O)$ в U- или Pu-аналогах (соответственно 1.75 и 1.74 Å), при том, что средняя длина экваториаль-

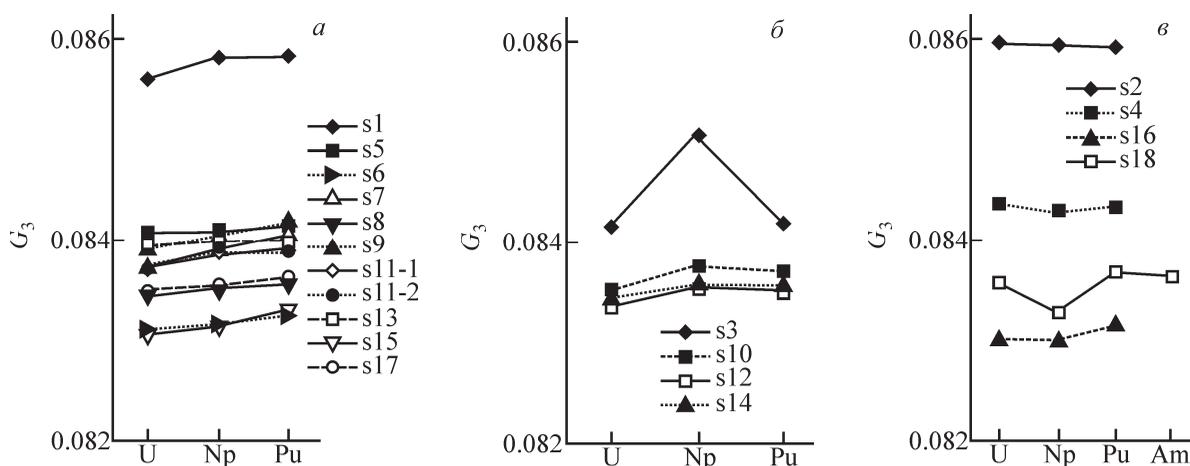


Рис. 4. Изменение G_3 полиэдров ВД атомов An(VI) в структурах кристаллов 55 соединений. *a* – серии изоструктурных соединений с увеличивающимся значением G_3 в ряду U–Np–Pu (кривые для s11-1 и s11-2 практически совпадают); *б* – серии соединений с максимумом G_3 у полиэдров ВД атомов Np; *в* – серии соединений с минимумом G_3 у полиэдров ВД атомов Np (s4, s16 и s18) или последовательно уменьшающимся G_3 в ряду U–Np–Pu (s2).

ных связей $d(\text{An}-\text{O}_{\text{экр}})$ в s3 (2.38, 2.37 и 2.38 Å при An = U, Np и Pu) практически совпадает. Указанное уменьшение длины связей Np=O в s3, которые являются самыми короткими связями An=O в обсуждаемой выборке, авторы [31] не объяснили. По нашему мнению, скачкообразный рост G_3 для атома Np в серии s3 на рис. 4, б в конечном итоге вызван аномально короткими связями Np=O, которые одновременно выявляются и другим параметром полиэдра ВД атома Np, а именно R_{sd} . Так, из-за сокращения связей Np=O объем полиэдра ВД, а, следовательно, и R_{sd} атома Np обязательно резко уменьшится по сравнению с U- и Pu-аналогами, что наглядно подтверждает кривая $R_{\text{sd}}(Z)$ для серии s3 на рис. 2, б. Если постулировать, что истинное расстояние Np=O равно ≈ 1.75 Å, то в результате R_{sd} атома Np в s3 увеличится до ≈ 1.292 Å, а G_3 уменьшится до 0.0842. В итоге обе аномальные зависимости $R_{\text{sd}}(Z)$ и $G_3(Z)$ для s3 (соответственно на рис. 2, б и 4, б) приобретут вид, характерный для большинства соединений An(VI) (указан соответственно на рис. 2, а и 4, а).

Кроме того, результаты анализа термического полиморфизма металлических актинидов с помощью полиэдров ВД убедительно показывают [21], что рост температуры обычно приводит к уменьшению величины G_3 , причем из «легких» актинидов от Th до Pu этот эффект наиболее сильно проявляется именно для Np и Pu. Поэтому некоторые «аномальные» зависимости $G_3(Z)$, показанные на рис. 4, б, в, вероятно, вызваны тем, что кристаллы соединений одной и той же изоструктурной серии были охарактеризованы при разных температурах. Наглядным примером может служить единственная четырехчленная серия s18 $\{\text{Na}[\text{AnO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]\}$ с минимумом на Np (рис. 4, в), представители которой при An = U, Np, Pu и Am были изучены соответственно при температурах ≈ 300 , 153, 120 и 100 К. По-

видимому, неслучайно, что подавляющее большинство соединений, демонстрирующих «стандартную» зависимость $G_3(Z)$ (рис. 4, а), было охарактеризовано именно при фиксированной температуре (табл. 1). Наличие на рис. 4, б, в трех серий (s12, s14 и s16), изученных при 100 К, по-видимому, является следствием недостаточно точных кристаллоструктурных данных (обсуждены выше для s12), от которых полностью зависят результаты оценки параметра G_3 . В связи с этим заметим, что значения G_3 для атомов Np и Pu (s14) или U и Np (s16) в этих сериях при округлении до шести знаков после запятой совпадают. Заключение о наличии максимума (s14) или минимума (s16) на Np в этих сериях опирается на результаты расчета, проведенного с точностью до семи знаков (табл. 1). Заметим, что похожая ситуация имеет место и для одного из двух сортов атомов An в серии s11-2, в которой только при учете шестого знака выясняется, что для Np G_3 меньше, чем для Pu (табл. 1). Поскольку для прецизионно охарактеризованных структур $\sigma(G_3) \approx 0.00001$, то в пределах $\sigma(G_3)$ зависимость $G_3(Z)$ для серий s14 и s16 можно, на наш взгляд, считать условно стандартной. Попутно заметим, что данные для наиболее надежных серий, указанных на рис. 4, а, свидетельствуют о том, что в изоструктурных соединениях при переходе от U к Np и от Np к Pu параметр G_3 увеличивается в среднем соответственно на 0.00010(6) и 0.00007(6).

Влияние актинидного сжатия на усредненные комплексы $\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_8$

В заключение рассмотрим степень сходства усредненных параметров полиэдров ВД атомов An(VI) в обсуждаемой «изоструктурной» выборке и в структурах кристаллов всех известных кислородсодержащих соединений тех же An(VI), охарактеризованных с R -фактором ≤ 0.05 (указаны в работах [46–49]). По-

Таблица 2. Некоторые характеристики полиэдров ВД атомов An(VI), образующих в кристаллах КП AnO₈ в виде гексагональной бипирамиды

An	Число атомов	$V_{\text{вдп}}, \text{Å}^3$	$R_{\text{sd}}, \text{Å}$	G_3	Длина связей An–O (Å) в AnO ₈			Литература
					среднее $d(\text{An}=\text{O})$	диапазон	среднее	
U	13	9.36(9)	1.3075(44)	0.08349(30)	1.767(16)	1.73–2.62	2.29(31)	^a
	128	9.39(15)	1.3088(71)	0.08366(55)	1.768(20)	1.73–3.21	2.30(32)	[46]
Np	13	9.26(12)	1.3026(55)	0.08357(33)	1.756(20)	1.74–2.64	2.28(31)	^a
	27	9.29(14)	1.3042(66)	0.08371(36)	1.755(26)	1.70–2.64	2.29(31)	[47]
Pu	13	9.21(8)	1.3002(38)	0.08364(30)	1.747(16)	1.72–2.63	2.28(31)	^a
	13	9.20(9)	1.2998(43)	0.08373(21)	1.739(15)	1.72–2.63	2.28(32)	[48]
Am	1	9.16	1.2981	0.08366	1.739(5)	1.74–2.46	2.28(33)	^a
	2	9.19(4)	1.2994(18)	0.08368(3)	1.742(6)	1.73–2.49	2.28(32)	[49]

^a Настоящая работа; использованы данные для соединений серий s6 и s8–s18. Результаты для серии s7 не учитывали, так как КП имеют состав AnO₂N₂O₄.

скольку в «изоструктурной» выборке s1–s18 у большинства атомов An КЧ = 8, то при сравнении с «общими» выборками [46–49] учитывали только те соединения, в которых также содержатся координационные полиэдры AnO₈ в виде гексагональной бипирамиды. Важнейшие характеристики полиэдров ВД атомов An в двух типах выборок (табл. 2) показаны на рис. 5. Отметим, что в «общих» выборках для соединений U, Np и Pu сведения о некоторых представителях изоструктурных серий (например, s5, s13 и s14, табл. 1) отсутствуют, так как они были изучены недавно.

Как видно из рис. 5, а, в хорошем согласии с неоднократными заключениями авторов кристаллоструктурных определений (в частности, [6–8, 33, 40]) и результатами квантово-химических расчетов [13, 14] в соединениях An(VI) увеличение числа 5*f*-электронов в ряду U–Np–Pu сопровождается закономерным уменьшением (примерно на 0.01 Å на каждом шаге) длины кратных связей An=O в диоксокатионах AnO₂²⁺. В то же время при переходе от Pu к Am ситуация изменяется. Согласно «изоструктурной» выборке, длина связей An=O также уменьшается, но уже значительно слабее (примерно на 0.005 Å). По данным же «общей» выборки, которая кроме Na[AmO₂(CH₃COO)₃] учитывает сведения и для

(CH₆N₃)[AmO₂(C₄H₅O₂)₃] {ISAXOQ} [12], к сожалению, не имеющего изученных изоструктурных аналогов, связи Am=O в среднем даже чуть длиннее, чем Pu=O (табл. 2, рис. 5, а).

Похожие изменения происходят и с R_{sd} – одномерным аналогом объема полиэдров ВД. Так, в ряду U–Np–Pu–Am величина R_{sd} достаточно закономерно уменьшается. Уменьшение R_{sd} при росте Z на 1 (Δ_1) в изоструктурной выборке в среднем составляет 0.003 Å. В то же время в общей выборке при переходах U–Np и Np–Pu параметр Δ_1 равен 0.004 Å, тогда как для перехода Pu–Am величина $\Delta_1 < 0.001$ Å (рис. 5, б, табл. 2). Последний факт показывает, что в общем случае рост числа 5*f*-электронов при переходе от Pu(VI) к Am(VI) сопровождается относительно небольшим сжатием полиэдров ВД по сравнению с переходами от U(VI) к Np(VI) и Pu(VI). Отметим, что уменьшение R_{sd} атомов An в кислородсодержащих соединениях в ряду U–Np–Pu–Am независимо от валентного состояния и КЧ актинидов при увеличении Z на 1 также не превышает 0.01 Å. В частности, для соединений, содержащих полиэдры An^{III}O₉ с трехшпачной тригонально-призматической координацией, среднее $\Delta_1 = 0.006$ Å [20], для полиэдров An^{IV}O₈ в форме куба $\Delta_1 = 0.008$ Å [21], а для перехода между октаэдрами Np^{VII}O₆ и Pu^{VII}O₆ $\Delta_1 = 0.006$ Å

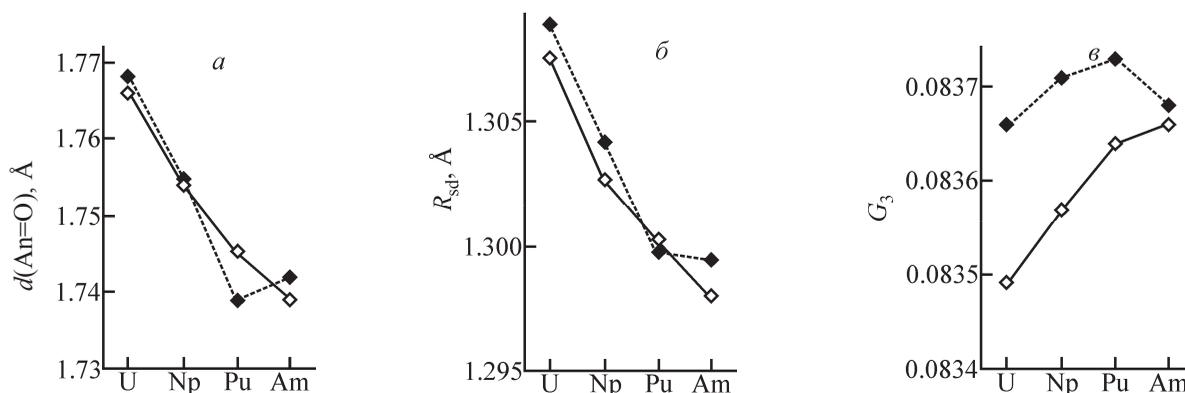


Рис. 5. Изменение средней длины связей An=O (а) и параметров R_{sd} (б) и G_3 (г) полиэдров ВД атомов в комплексах An^{VI}O₈ в зависимости от природы An. Во всех случаях точки, отвечающие «общим» выборкам, соединены пунктиром, а «изоструктурным» – сплошными линиями.

[47, 48]. Согласно работе [50], уменьшение R_{sd} атомов в случае лантанидного сжатия также происходит с шагом $<0.01 \text{ \AA}$. Так, при переходах от $\text{Ce}^{\text{III}}\text{O}_n$ к $\text{Lu}^{\text{III}}\text{O}_n$ ($4 \leq n \leq 12$) среднее $\Delta_1 = 0.007 \text{ \AA}$ [50].

Зависимости $G_3(Z)$, представленные на рис. 5, в, показывают, что актинидное сжатие An(VI) имеет принципиально важную особенность. Так, в ряду U–Np–Pu такое сжатие на каждом шаге сопровождается уменьшением степени сферичности полиэдров ВД (проявляется в последовательном росте G_3), тогда как при переходе от Pu к Am степень сферичности полиэдра ВД увеличивается, а не уменьшается. Отметим, что параметр G_3 четко выявил указанную особенность даже на единственном соединении Am(VI) в «изоструктурной» выборке, которая подтверждается и данными общей выборки (рис. 5, в, табл. 2). Обнаруженный рост сферичности полиэдров ВД атомов Am(VI) хорошо согласуется с данными работы [51], согласно которым именно с Am начинается резкое сжатие и локализация $5f$ -оболочки, вследствие чего вклад $5f$ -электронов в образование химических связей начинает снижаться.

Отметим, что результаты данной работы опираются в основном на кристаллоструктурные данные для соединений An(VI) с КЧ 8. Поэтому, учитывая вышеупомянутые результаты квантово-химического исследования комплексов $[\text{AnO}_2(15\text{-crown-5})]^{2+}$, где An(VI) = U, Np, Pu, Am, Cm [14], согласно которым длина связей An–O начинает увеличиваться только с Cm (а не Am, как показывает рис. 5, а), не исключено, что степень участия $5f$ -электронов в образовании связей может зависеть и от КЧ атомов An(VI). К сожалению, проверка такой зависимости невозможна по нескольким причинам. Так, до сих пор не имеется ни одного охарактеризованного изоструктурного ряда соединений, содержащих атомы шестивалентных U, Np, Pu и Am с КЧ 7. Кроме того, отсутствуют какие-либо экспериментальные данные не только о строении, но даже и о существовании соединений Cm(VI).

Актинидное сжатие и некоторые свойства соединений AnO_2^{2+}

Как показано выше (рис. 5, а), в «изоструктурной» выборке при переходе от U к Am актинидное сжатие сопровождается достаточно закономерным уменьшением средней длины связей An–O в диоксокатионах AnO_2^{2+} . Особо отметим, что при этом средняя длина шести экваториальных связей An–O практически не изменяется. Так, в 13 бипирамидах AnO_8 (серии s6 и s8–s18) среднее $d(\text{U–O}) = 2.467(42)$, $d(\text{Np–O}) = 2.461(43)$, $d(\text{Pu–O}) = 2.461(42) \text{ \AA}$, а в единственной бипирамиде AmO_8 в s18 $d(\text{Am–O}) = 2.460(5) \text{ \AA}$. Практически аналогичная ситуация наблюдается и для «общей» выборки, в которой (в той же последовательности) средние $d(\text{An–O})$ равны

Таблица 3. Частоты антисимметричных валентных колебаний ионов AnO_2^{2+} и силовые постоянные K связей An=O в соединениях серии s18 [57]

Соединение	$\nu_3(\text{AnO}_2)$, cm^{-1}	$K(\text{An=O})$, мдин/\AA
$\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$	932	7.08
$\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$	934	6.97
$\text{Na}[\text{PuO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$	930	6.75
$\text{Na}[\text{AmO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$	914	6.34

2.475, 2.462, 2.467 и 2.461 \AA . Эти факты дают основание считать, что рост числа $5f$ -электронов существенно сказывается только на длине кратных (тройных с квантово-химических позиций) связей в катионах AnO_2^{2+} [52–55], тогда как средняя длина экваториальных связей, образованных такими катионами, по существу остается неизменной. Разное поведение связей An=O и An–O при актинидном сжатии, по-видимому, является следствием различия их природы. Кратные связи An=O являются преимущественно ковалентными, в их образование значительный вклад вносят $5f$ -электроны. В то же время ненаправленные экваториальные связи An–O имеют в основном электростатический характер. Поэтому при фиксированном заряде диоксокатиона среднее расстояние $d(\text{An–O})$ в бипирамидах $(\text{AnO}_2^{2+})\text{O}_n$ зависит в основном от КЧ атома An(VI) и природы кислородсодержащих экваториальных лигандов, тогда как при фиксированном КЧ число $5f$ -электронов атома An на среднюю величину $d(\text{An–O})$ практически не влияет.

Как известно [52–55], повышенная устойчивость ионов уранила обусловлена тем, что именно в случае U(VI) все шесть связывающих молекулярных орбиталей иона UO_2^{2+} полностью заселены валентными электронами атомов, которые входят в состав диоксокатиона. Согласно работам [56, 57], «дополнительные» $5f$ -электроны (1, 2 или 3 соответственно для Np, Pu и Am) у аналогов иона уранила размещаются на несвязывающих орбиталях. Появление этих электронов приводит к дополнительному отрицательному заряду на атомах An и, как следствие, к ослаблению ковалентных связей An=O в ионах AnO_2^{2+} с ростом числа $5f$ -электронов. Наиболее сильно такой эффект будет выражен, по-видимому, в случае Am, имеющего электронную конфигурацию $5f^7 7s^2$ с наполовину заполненной $5f$ -оболочкой.

Независимым критерием прочности связи An=O в актинидных ионах можно считать частоту ($\nu_3 = \nu_{as}$) антисимметричных валентных колебаний иона AnO_2^{2+} [55, 57]. В связи с этим рассмотрим изменение частоты $\nu_3(\text{AnO}_2)$ в ИК спектрах четырех структурно исследованных представителей серии s18 (табл. 3). Отметим, что силовая постоянная K связи An=O, которая является более строгой характеристикой прочности связи, была рассчитана авторами работы [57] на основании ИК спектров комплексов, содержащих изотоп ^{18}O в актинидной группе, что

позволяет выявить частоту $\nu_1(\text{AnO}_2)$. Из табл. 3 видно, что частота $\nu_3(\text{AnO}_2)$ мало меняется в ряду U–Np–Pu, но существенно снижается при переходе к Am, хотя силовая постоянная $K(\text{An}=\text{O})$ монотонно снижается в ряду U–Np–Pu–Am (более резко при переходе к Am). Аналогичные тенденции наблюдаются и в рядах $\text{Rb}[\text{AnO}_2(\text{NO}_3)_3]$ и $\text{Cs}_2[\text{AnO}_2\text{Cl}_4]$ ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$) [57]. К сожалению, ИК спектроскопические данные для Np- и/или Pu-содержащих представителей серий s1–s17 отсутствуют. Тем не менее, имеющиеся данные ИК спектроскопии не позволяют говорить об упрочнении связи $\text{An}=\text{O}$ в ионах AnO_2^{2+} по ряду U–Np–Pu–Am, а скорее свидетельствуют о противоположной тенденции.

Косвенной характеристикой прочности экваториальных связей можно считать константу устойчивости комплексов. Поэтому рассмотрим ацетатную систему, по которой имеется полный набор как структурных, так и ИК спектроскопических данных. Согласно работе [58], значения $\lg \beta_3$ для комплексов $[\text{AnO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]^-$ несколько снижаются в ряду U–Np–Pu (соответственно 6.35, 6.00 и 5.01). Этот факт позволяет считать, что экваториальные связи $\text{An}-\text{O}$ лишь незначительно ослабляются в ряду UO_2^{2+} – NpO_2^{2+} – PuO_2^{2+} . С другой стороны, тенденция понижения прочности связей $\text{An}=\text{O}$ (оцениваемой по силовым постоянным) приемлемо согласуется с характером изменения окислительно-восстановительных потенциалов пар $\text{AnO}_2^{2+}/\text{AnO}_2^+$ в ряду U–Np–Pu–Am (соответственно 0.088, 1.159, 0.913 и 1.60 В [59, 60]) с учетом того, что возрастание окислительных потенциалов в ряду $\text{U} < \text{Np} \approx \text{Pu} < \text{Am}$ означает облегчение перехода из шести- в пятивалентное состояние.

Таким образом, имеющиеся данные не дают оснований говорить о корреляции актинидного сжатия в ряду шестивалентных актинидов с прочностью связи актинид–лиганд. Кроме того, при анализе особенностей актинидного сжатия, по-видимому, следует учитывать изменение химических (в частности, окислительно-восстановительных) свойств актинидов в данном ряду.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта N 16-03-00200a.

Список литературы

- [1] Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Ч. 3. С. 592.
- [2] K \ddot{u} chle W., Dolg M., Stoll H. // J. Phys. Chem. A. 1997. Vol. 101, N 38. P. 7128–7133.
- [3] Py \ddot{u} kk \ddot{o} P. // Phys. Scr. 1979. Vol. 20, N 3. P. 647–651.
- [4] Laerdahl J. K., F \ddot{a} egri K., Visscher L., Saue T. // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109, N 24. P. 10806–10817.
- [5] Kov \acute{a} cs A., Konings R. J. M., Szieberth D., Kr \acute{a} mos B. // Struct. Chem. 2014. Vol. 25, N 3. P. 991–996.
- [6] Григорьев М. С., Крот Н. Н. // Радиохимия. 2010. Т. 52, N 4. С. 318–323.
- [7] Fedosseev A. M., Gogolev A. V., Charushnikova I. A., Shilov V. P. // Radiochim. Acta. 2011. Vol. 99, N 11. P. 679–686.
- [8] Юсов А. Б., Мишкевич В. И., Федосеев А. М., Григорьев М. С. // Радиохимия. 2013. Т. 55, N 3. С. 216–224.
- [9] Navaza A., Charpin P., Vigner D., Heger G. // Acta Crystallogr., Sect. C. 1991. Vol. 47, N 9. P. 1842–1845.
- [10] Alcock N. W., Roberts M. M., Brown D. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1982. N 1. P. 33–36.
- [11] Чарушиникова И. А., Крот Н. Н., Старикова З. А. // Радиохимия. 2007. Т. 49, N 6. С. 495–499.
- [12] Grigoriev M. S., Fedosseev A. M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2011. Vol. 67, N 6. P. m205–m207.
- [13] Shamov G. A., Schreckenbach G., Martin R. L., Hay P. J. // Inorg. Chem. 2008. Vol. 47, N 5. P. 1465–1475.
- [14] Hu S., Li W., Dong L. et al. // Dalton Trans. 2017. Vol. 46, N 36. P. 12354–12363.
- [15] Serezhkin V. N. // Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds / Eds S. V. Krivovichev, P. C. Burns, I. G. Tananaev. Amsterdam: Elsevier, 2007. P. 31–65.
- [16] Kubatko K.-A., Burns P. C. // Inorg. Chem. 2006. Vol. 45, N 25. P. 10277–10281.
- [17] СЕРЕЖКИН В. Н., СИДОРЕНКО Г. В., ПУШКИН Д. В., СЕРЕЖКИНА Л. Б. // Радиохимия. 2014. Т. 56, N 2. С. 97–113.
- [18] Hoekstra H. R., Siegel S. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1971. Vol. 33, N 9. P. 2867–2873.
- [19] Unruh D. K., Baranay M., Baranay M., Burns P. C. // Inorg. Chem. 2010. Vol. 49, N 15. P. 6793–6795.
- [20] СЕРЕЖКИНА Л. Б., СЕРЕЖКИН В. Н. // Радиохимия. 2018. Т. 60, N 5. С. 420–428.
- [21] СЕРЕЖКИН В. Н., САВЧЕНКОВ А. В., ПУШКИН Д. В., СЕРЕЖКИНА Л. Б. // Радиохимия. 2016. Т. 58, N 6. С. 561–570.
- [22] СЕРЕЖКИН В. Н., САВЧЕНКОВ А. В., СЕРЕЖКИНА Л. Б. // Радиохимия. 2017. Т. 59, N 1. С. 26–33.
- [23] СЕРЕЖКИН В. Н., МИХАЙЛОВ Ю. Н., БУСЛАЕВ Ю. А. // ЖНХ. 1997. Т. 42, N 12. С. 2036–2077.
- [24] Inorganic Crystal Structure Database. Gmelin-Institut für anorganische Chemie & FIC Karlsruhe, 2017.
- [25] Cambridge Structural Database System. Cambridge Crystallographic Data Centre, 2017.
- [26] СЕРЕЖКИН В. Н., МЕДВЕДКОВ Я. А., СЕРЕЖКИНА Л. Б., ПУШКИН Д. В. // ЖФХ. 2015. Т. 89, N 6. С. 978–988.
- [27] Иванова А. Г., Буданцева Н. А., Федосеев А. М. // Радиохимия. 2017. Т. 59, N 2. С. 106–109.
- [28] Чарушиникова И. А., Крот Н. Н., Старикова З. А. // Радиохимия. 2001. Т. 43, N 5. С. 443–447.
- [29] Чарушиникова И. А., Крот Н. Н., Старикова З. А., Полякова И. Н. // Радиохимия. 2007. Т. 49, N 5. С. 407–411.
- [30] Harrowfield J. M., Kepert D. L., Patrick J. M. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1983. N 2. P. 393–396.
- [31] Буданцева Н. А., Григорьев М. С., Мишкевич В. И., Федосеев А. М. // Радиохимия. 2011. Т. 53, N 6. С. 486–490.
- [32] Frisch M., Cahill C. L. // Dalton Trans. 2006. N 39. P. 4679–4690.
- [33] Иванова А. Г., Григорьев М. С., Федосеев А. М. // Радиохимия. 2018. Т. 60, N 2. С. 135–137.
- [34] СЕРЕЖКИН В. Н., СОЛДАТКИНА М. А., БОЙКО Н. В. // ЖСХ. 1983. Т. 24, N 5. С. 138–143.
- [35] СЕРЕЖКИН В. Н., ГРИГОРЬЕВ М. С., АБДУЛЬЯНОВ А. Р. И ДР. // Кристаллография. 2015. Т. 60, N 6. С. 906–914.
- [36] Wang S., Villa E. M., Diwu J. et al. // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50, N 6. P. 2527–2533.
- [37] Alcock N. W., Roberts M. M., Brown D. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1982. N 1. P. 25–31.
- [38] Чарушиникова И. А., Крот Н. Н., Старикова З. А. // Радиохимия. 2007. Т. 49, N 6. С. 491–494.

- [39] Serezhkin V. N., Grigoriev M. S., Abdulmyanov A. R. et al. // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55, N 15. P. 7688–7693.
- [40] Serezhkin V. N., Grigoriev M. S., Abdulmyanov A. R. et al. // Inorg. Chem. 2017. Vol. 56, N 12. P. 7151–7160.
- [41] Серезжин В. Н., Григорьев М. С., Федосеев А. М. и др. // Радиохимия. 2019. Т. 61, N 2. С. 93–99.
- [42] Серезжин В. Н., Григорьев М. С., Федосеев А. М. и др. // Радиохимия. 2019. Т. 61, N 3. С. 217–222.
- [43] Чарушиникова И. А., Федосеев А. М., Перминов В. П. // Радиохимия. 2016. Т. 58, N 6. С. 496–501.
- [44] Чарушиникова И. А., Федосеев А. М., Бессонов А. А. // Радиохимия. 2019. Т. 61, N 2. С. 100–107.
- [45] Baybarz R. D. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. Vol. 35, N 12. P. 4149–4158.
- [46] Серезжин В. Н., Карасев М. О., Серезжина Л. Б. // Радиохимия. 2013. Т. 55, N 2. С. 97–105.
- [47] Серезжин В. Н., Серезжина Л. Б. // Радиохимия. 2018. Т. 60, N 1. С. 3–13.
- [48] Серезжин В. Н., Пушкин Д. В., Серезжина Л. Б. // Радиохимия. 2018. Т. 60, N 3. С. 193–203.
- [49] Серезжин В. Н., Серезжина Л. Б. // Радиохимия. 2018. Т. 60, N 4. С. 289–296.
- [50] Volozhanina A. V., Pushkin D. V., Serezhkin V. N. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2006. Vol. 62, N 5. P. 754–760.
- [51] Moore K. T., Van der Laan G. // Rev. Modern Phys. 2009. Vol. 81, N 1. P. 235–298.
- [52] McGlynn P. C., Smith J. K. // J. Mol. Spectrosc. 1961. Vol. 6, N 1. P. 164–187.
- [53] Pyykko P., Li J., Runeberg N. // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98, N 18. P. 4809–4813.
- [54] Dennig R. G. // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111, N 20. P. 4125–4143.
- [55] Denning R. G., Green J. C., Hutchings T. E. et al. // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 117, N 17. P. 8008–8020.
- [56] McGlynn P. C., Smith J. K. // J. Mol. Spectrosc. 1961. Vol. 6, N 1. P. 188–198.
- [57] Vdovenko V. M., Vodovatov V. A., Mashirov L. G., Suglov D. N. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. Supplement. P. 123–126.
- [58] Martell A. E., Smith R. M. NIST critically selected stability constants of metal complexes // NIST Standard Reference Database 46. Version 8.0. Developed by R. J. Motekaitis. Distributed by NIST Standard Reference Data. 2004.
- [59] Сиборг Г. Т. Искусственные трансактиновые элементы. М.: Атомиздат, 1965.
- [60] *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements* / Eds L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger, J. J. Katz. Springer, 2006. 3rd ed.