

МОЛИБДАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Np(V) С СООТНОШЕНИЕМ $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 2$ И КАТИОНАМИ Na^+ ВО ВНЕШНЕЙ СФЕРЕ

© 2020 г. М. С. Григорьев, И. А. Чарушникова*, 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 05.06.2019, после доработки 24.07.2019, принята к публикации 30.07.2019

Синтезированы и структурно охарактеризованы два молибдатных комплекса Np(V) с катионами Na^+ во внешней сфере и соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 2$ состава $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) и $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (II). Два кристаллографически независимых атома Np(V) в обеих структурах имеют координационное окружение в виде пентагональных бипирамид, экваториальную плоскость которых образуют атомы кислорода анионов MoO_4^{2-} . В каждой структуре присутствует по четыре независимых аниона MoO_4^{2-} , два являются тридентатно-мостиковыми и два – бидентатно-мостиковые. Структура I имеет слоистое строение, в структуре II основной мотив строения – анионный каркас, обусловленный включением в состав соединения большего числа молекул воды по сравнению с соединением I.

Ключевые слова: нептуний(V), катионы щелочных металлов, молибдаты, синтез, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0033831120050081

К настоящему времени получены молибдатные комплексы с внешнесферными маленькими катионами Li^+ и Na^+ с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-}$ от 1 : 1 до 1 : 3. Структурно охарактеризованы комплексы с соотношением 1 : 1, представленные соединениями $\text{Li}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [1] и $\text{Na}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [2]. Структуры комплексов с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-}$ 1 : 1.5 и 1 : 3 представлены соединениями $\text{Na}_4[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_5[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [1]. В настоящей работе исследовано строение молибдатных комплексов Np(V) с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 2$, представленных двумя соединениями: $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) и $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза молибдатных комплексов Np(V) описана в работе [1].

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Карра Арех II (излучение MoK_α). Измерены интенсивности рефлексов в полусфере обратного пространства. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных. В экспериментальные

интенсивности введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [3]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [4]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2014 [5]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Низкое качество экспериментальных данных для соединения II, возможно, обусловлено двойниковой природой кристалла, однако попытка учесть двойникование с использованием программы TWINABS не удалась. На начальных этапах уточнения для атома Na^7 в структуре II наблюдался сильно увеличенный объем эллипсоида температурных смещений, по-видимому, из-за частичной занятости данной позиции. В дальнейшем атом Na^7 уточнялся с половинной кратностью, что соответствует балансу зарядов в структуре.

Атомы H молекул воды в структуре I локализованы из разностного Фурье-синтеза, позиции атомов уточнены с $U_H = 1.5U_{\text{экр}}(\text{O})$ и ограничением расстояний O–H и углов H–O–H. В структуре II атомы H не локализованы.

Основные кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимен-

Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	I	II
Формула	$\text{H}_4\text{O}_{22}\text{Na}_6\text{Mo}_4\text{Np}_2$	$\text{H}_{10}\text{O}_{25}\text{Na}_6\text{Mo}_4\text{Np}_2$
M	1351.73	1405.78
T , К	100(2)	293(2)
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
Параметры ячейки:		
a , Å	6.4083(2)	7.8794(2)
b , Å	7.1423(2)	23.6353(9)
c , Å	23.9180(7)	14.3062(5)
α , град	90.340(1)	90
β , град	90.154(1)	105.910(2)
γ , град	104.107(1)	90
V , Å ³ ; Z	1061.68(5); 2	2562.21(15); 4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	4.228	3.644
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм ⁻¹	8.560	7.105
Количество измеренных/независимых отражений	13462/6131	25905/7141
Количество независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$	5144	5635
Количество уточняемых параметров	320	340
$R(F)$; $wR(F^2)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0286; 0.0490	0.0809; 0.2081
$R(F)$; $wR(F^2)$ [весь массив]	0.0388; 0.0522	0.0981; 0.2212
$GOOF$	0.988	1.032
$\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}$, $e\cdot\text{Å}^{-3}$	1.185; -1.286	18.666; -3.968

та приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы в структурах приведены в табл. 2 и 3. Координаты атомов депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных, депозиты CCDC 1885368, 1885369.

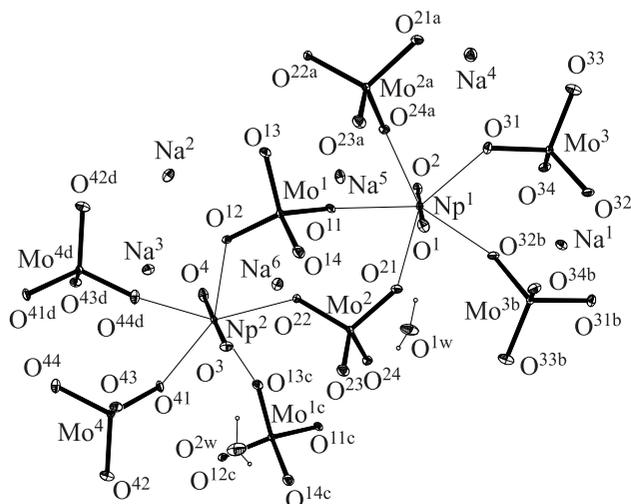


Рис. 1. Фрагмент структуры $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I). Эллипсоиды температурных смещений показаны с 50%-ной вероятностью. Операции симметрии: a – $(x, y - 1, z)$; b – $(1 - x, 1 - y, 1 - z)$; c – $(x, y + 1, z)$; d – $(1 - x, 2 - y, -z)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В молибдатных комплексах I (рис. 1) и II (рис. 2) по два кристаллографически независимых атома нептуния(V) имеют координационное окружение в виде пентагональных бипирамид, экваториальную плоскость которых образуют атомы кислорода пяти анионов MoO_4^{2-} .

В обеих структурах присутствуют по четыре независимых аниона MoO_4^{2-} , при этом два из них

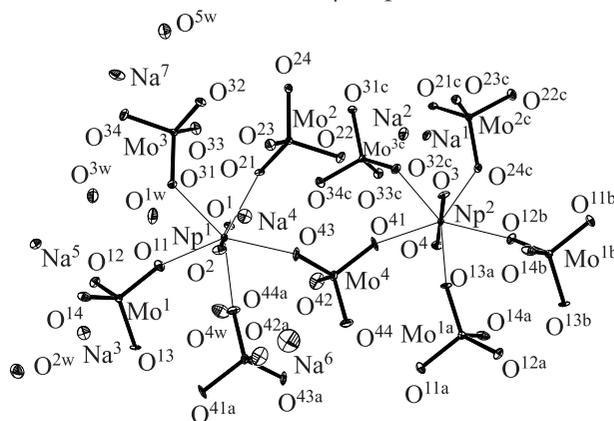


Рис. 2. Фрагмент структуры $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (II). Эллипсоиды температурных смещений показаны с 30%-ной вероятностью. Операции симметрии: a – $(1 - x, 1 - y, 1 - z)$; b – $(1 + x, y, 1 + z)$; c – $(x, 1/2 - y, 1/2 + z)$.

Таблица 2. Некоторые длины связей (d) и валентные углы (ω) в структурах $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) и $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (II)^a

I				II			
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
$\text{Np}^1\text{=O}^1$	1.855(4)	$\text{Np}^1\text{--O}^{24a}$	2.388(4)	$\text{Np}^1\text{=O}^1$	1.855(10)	$\text{Np}^1\text{--O}^{31}$	2.461(12)
$\text{Np}^1\text{=O}^2$	1.835(4)	$\text{Np}^1\text{--O}^{31}$	2.412(4)	$\text{Np}^1\text{=O}^2$	1.866(12)	$\text{Np}^1\text{--O}^{43}$	2.441(11)
$\text{Np}^1\text{--O}^{11}$	2.452(4)	$\text{Np}^1\text{--O}^{32b}$	2.486(4)	$\text{Np}^1\text{--O}^{11}$	2.413(12)	$\text{Np}^1\text{--O}^{44a}$	2.483(14)
$\text{Np}^1\text{--O}^{21}$	2.423(4)			$\text{Np}^1\text{--O}^{21}$	2.462(12)		
$\text{Np}^2\text{=O}^3$	1.847(4)	$\text{Np}^2\text{--O}^{22}$	2.425(4)	$\text{Np}^2\text{=O}^3$	1.850(12)	$\text{Np}^2\text{--O}^{24c}$	2.506(11)
$\text{Np}^2\text{=O}^4$	1.840(4)	$\text{Np}^2\text{--O}^{41}$	2.456(4)	$\text{Np}^2\text{=O}^4$	1.845(12)	$\text{Np}^2\text{--O}^{32c}$	2.446(13)
$\text{Np}^2\text{--O}^{12}$	2.419(4)	$\text{Np}^2\text{--O}^{44d}$	2.391(4)	$\text{Np}^2\text{--O}^{12b}$	2.455(11)	$\text{Np}^2\text{--O}^{41}$	2.421(12)
$\text{Np}^2\text{--O}^{13c}$	2.419(4)			$\text{Np}^2\text{--O}^{13a}$	2.490(13)		
$(\text{Mo}^1\text{--O})_{\text{средн}}$	1.767(4)	$(\text{Mo}^3\text{--O})_{\text{средн}}$	1.768(4)	$(\text{Mo}^1\text{--O})_{\text{средн}}$	1.751(13)	$(\text{Mo}^3\text{--O})_{\text{средн}}$	1.768(13)
$(\text{Mo}^2\text{--O})_{\text{средн}}$	1.762(4)	$(\text{Mo}^4\text{--O})_{\text{средн}}$	1.764(4)	$(\text{Mo}^2\text{--O})_{\text{средн}}$	1.772(12)	$(\text{Mo}^4\text{--O})_{\text{средн}}$	1.757(14)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
$\text{O}^1\text{Np}^1\text{O}^2$	178.81(16)	$\text{O}^{21}\text{Np}^1\text{O}^{32b}$	69.69(12)	$\text{O}^1\text{Np}^1\text{O}^2$	178.9(6)	$\text{O}^{21}\text{Np}^1\text{O}^{31}$	71.9(4)
$\text{O}^{11}\text{Np}^1\text{O}^{24a}$	70.05(12)	$\text{O}^{24a}\text{Np}^1\text{O}^{31}$	72.44(13)	$\text{O}^{11}\text{Np}^1\text{O}^{31}$	71.6(4)	$\text{O}^{21}\text{Np}^1\text{O}^{43}$	74.2(4)
$\text{O}^{11}\text{Np}^1\text{O}^{21}$	72.63(12)	$\text{O}^{31}\text{Np}^1\text{O}^{32b}$	76.63(12)	$\text{O}^{11}\text{Np}^1\text{O}^{44a}$	72.0(5)	$\text{O}^{44a}\text{Np}^1\text{O}^{43}$	71.2(5)
$\text{O}^3\text{Np}^2\text{O}^4$	179.11(16)	$\text{O}^{13c}\text{Np}^2\text{O}^{41}$	69.77(12)	$\text{O}^3\text{Np}^2\text{O}^4$	178.8(6)	$\text{O}^{32c}\text{Np}^2\text{O}^{24c}$	71.1(4)
$\text{O}^{12}\text{Np}^2\text{O}^{22}$	72.38(12)	$\text{O}^{44d}\text{Np}^2\text{O}^{12}$	75.33(13)	$\text{O}^{12b}\text{Np}^2\text{O}^{13a}$	73.5(4)	$\text{O}^{41}\text{Np}^2\text{O}^{32c}$	73.1(5)
$\text{O}^{13c}\text{Np}^2\text{O}^{22}$	69.03(12)	$\text{O}^{44d}\text{Np}^2\text{O}^{41}$	73.81(13)	$\text{O}^{12b}\text{Np}^2\text{O}^{24c}$	71.7(4)	$\text{O}^{41}\text{Np}^2\text{O}^{13a}$	70.8(5)
$[\text{OMo}^1\text{O}]_{\text{средн}}$	109.44(19)	$[\text{OMo}^3\text{O}]_{\text{средн}}$	109.44(18)	$[\text{OMo}^1\text{O}]_{\text{средн}}$	109.5(7)	$[\text{OMo}^3\text{O}]_{\text{средн}}$	109.4(6)
$[\text{OMo}^2\text{O}]_{\text{средн}}$	109.46(18)	$[\text{OMo}^4\text{O}]_{\text{средн}}$	109.46(18)	$[\text{OMo}^2\text{O}]_{\text{средн}}$	109.4(6)	$[\text{OMo}^4\text{O}]_{\text{средн}}$	109.4(8)

^a Операции симметрии: I: a – $(x, y - 1, z)$; b – $(1 - x, 1 - y, 1 - z)$; c – $(x, y + 1, z)$; d – $(1 - x, 2 - y, -z)$; II: a – $(1 - x, 1 - y, 1 - z)$; b – $(1 + x, y, 1 + z)$; c – $(x, 1/2 - y, 1/2 + z)$.

(атомы Mo^1 и Mo^2 в I, Mo^1 и Mo^4 в II) являются тридентатно-мостиковыми лигандами, два других – бидентатно-мостиковыми. В структуре I анионы MoO_4^{2-} связывают диоксокатионы NpO_2^+ в анионные слои, параллельные плоскости (011), в структуре II образуется анионный каркас.

В структуре I локализовано шесть кристаллографически независимых катионов Na^+ . Кислородное окружение атомов Na формируется в виде нерегулярных 5- и 6-вершинников (табл. 3). Однако, сравнительный анализ кислородного окружения внешнесферных катионов с использованием программы Toros Pro [6] показал, что в окружении атома Na^1 есть два контакта с атомами кислорода O^{31} и O^{32} , отвечающих слабому невалентному взаимодействию. Вклад такого взаимодействия составляет ~17% а контакты $\text{Na}\cdots\text{O}$ менее 3 Å, это позволяет описать КП атома Na^1 как 7-вершинник. Катионы Na^+ образуют прослойки между анионными слоями.

В структуре II найдено семь независимых катионов Na^+ , пять из которых находятся в общем поло-

жении. Катион с атомом Na^3 локализуется в центре инверсии, катион с атомом Na^7 находится в общем положении, но уточняется с кратностью 0.5, следовательно, на одну формульную единицу приходится шесть катионов Na^+ . Кислородное окружение атома Na^7 – сильно искаженный тетраэдр (табл. 3), остальные контакты превышают 3.2 Å. Анализ, проведенный с помощью программы Toros Pro, показал, что взаимодействие с атомами кислорода тетраэдра составляет только ~72%. С учетом слабого взаимодействия (контакт 3.272 Å) вклад увеличивается до ~78%, однако остальные контакты превышают 3.8 Å. Вероятно, несоответствие размеров свободного пространства и самого катиона Na^+ является причиной статистической разупорядоченности атома Na^7 в результате его смещения в слишком большой полости. Щелочные катионы в структуре II локализованы в полостях анионного каркаса, полиэдры Na связываются в трехмерный катионный каркас.

В структуре I присутствуют две молекулы воды, в структуре II – пять. Молекулы воды в структуре

Таблица 3. Длины связей в кислородном окружении катионов Na⁺

I				II			
Связь	<i>d</i> , Å						
Na ¹ -O ²	2.301(4)	Na ¹ -O ¹	2.585(4)	Na ¹ -O ³⁴	2.358(15)	Na ¹ -O ³³	2.557(16)
Na ¹ -O ³³	2.333(4)	Na ¹ -O ³¹	2.957(4)	Na ¹ -O ¹	2.382(14)	Na ¹ -O ²³	2.589(15)
Na ¹ -O ³⁴	2.378(4)	Na ¹ -O ³²	2.966(4)	Na ¹ -O ^{3w}	2.407(18)	Na ¹ -O ²¹	2.592(16)
Na ¹ -O ³⁴	2.577(4)						
Na ² -O ^{2w}	2.340(5)	Na ² -O ¹²	2.410(4)	Na ² -O ²²	2.360(15)	Na ² -O ^{1w}	2.45(2)
Na ² -O ⁴¹	2.361(5)	Na ² -O ⁴²	2.480(4)	Na ² -O ³	2.406(15)	Na ² -O ³³	2.522(15)
Na ² -O ⁴³	2.426(4)			Na ² -O ²³	2.432(15)	Na ² -O ³²	2.685(16)
Na ³ -O ⁴	2.314(4)	Na ³ -O ⁴⁴	2.417(5)	Na ³ -O ¹⁴	2.316(14)·2	Na ³ -O ⁴	2.484(13)·2
Na ³ -O ⁴³	2.392(4)	Na ³ -O ⁴³	2.660(4)	Na ³ -O ^{2w}	2.426(16)·2		
Na ³ -O ⁴²	2.404(4)	Na ³ -O ³	2.677(5)				
Na ⁴ -O ^{1w}	2.361(5)	Na ⁴ -O ³¹	2.519(4)	Na ⁴ -O ^{1w}	2.352(18)	Na ⁴ -O ²³	2.443(15)
Na ⁴ -O ²¹	2.438(5)	Na ⁴ -O ³²	2.590(5)	Na ⁴ -O ¹	2.348(13)	Na ⁴ -O ^{4w}	2.50(2)
Na ⁴ -O ³⁴	2.445(4)			Na ⁴ -O ²	2.369(15)		
Na ⁵ -O ²	2.383(4)	Na ⁵ -O ¹	2.424(4)	Na ⁵ -O ¹⁴	2.324(16)	Na ⁵ -O ³	2.404(14)
Na ⁵ -O ²³	2.401(4)	Na ⁵ -O ¹⁴	2.441(5)	Na ⁵ -O ^{3w}	2.375(16)	Na ⁵ -O ⁴	2.407(14)
Na ⁵ -O ¹¹	2.418(4)			Na ⁵ -O ³³	2.382(15)	Na ⁵ -O ^{5w}	2.47(2)
Na ⁶ -O ¹⁴	2.372(4)	Na ⁶ -O ²²	2.523(4)	Na ⁶ -O ^{4w}	2.38(2)	Na ⁶ -O ^{4w}	2.63(3)
Na ⁶ -O ³	2.393(4)	Na ⁶ -O ²³	2.554(5)	Na ⁶ -O ⁴²	2.37(3)	Na ⁶ -O ²	2.63(2)
Na ⁶ -O ⁴	2.497(4)			Na ⁶ -O ⁴³	2.52(2)		
				Na ⁷ -O ^{5w}	2.37(3)	Na ⁷ -O ⁴²	2.46(3)
				Na ⁷ -O ³⁴	2.36(2)	Na ⁷ -O ²²	2.64(2)

Таблица 4. Водородные связи в структуре I

<i>D</i> -H... <i>A</i>	<i>D</i> -H, Å	H... <i>A</i> , Å	<i>D</i> ... <i>A</i> , Å	<i>D</i> -H... <i>A</i> , град	Операция симметрии для <i>A</i>
Na ₆ [(NpO ₂) ₂ (MoO ₄) ₄]·2H ₂ O (I)					
O ^{1w} -H ¹ ...O ¹	0.837(19)	1.97(2)	2.790(5)	165(6)	<i>x, y + 1, z</i>
O ^{1w} -H ² ...O ²³	0.837(19)	2.16(4)	2.933(6)	154(7)	
O ^{2w} -H ³ ...O ³	0.844(19)	1.93(2)	2.737(5)	161(6)	
O ^{2w} -H ⁴ ...O ¹⁴	0.853(19)	2.13(3)	2.964(6)	165(6)	

I образуют водородные связи с атомами кислорода диоксокатионов NpO₂⁺ и анионов MoO₄²⁻ одного слоя (табл. 4).

В обеих структурах I и II на два кристаллографически независимых диоксокатиона приходится четыре независимых аниона. В обоих соединениях два молибдат-иона являются тридентатно-мостиковыми лигандами и два – бидентатно-мостиковыми, но структура I слоистая, структура II – каркасная.

Сравним строение анионного слоя I (рис. 3, а) и анионного каркаса II (рис. 3, б). В слое каждый атом Np связывается с пятью атомами Mo, а атомы Mo связываются с двумя или с тремя атомами Np. В слое можно выделить металлоциклы на основе тридентатных молибдат-ионов (атомы Np¹, Mo¹, Np², Mo²), которые объединяются в цепочки вдоль направления [010] в кристалле. Металлоциклы с бидентатными молибдат-ионами (атомы Np¹, Mo³, Np¹, Mo³ или атомы Np², Mo⁴, Np², Mo⁴) объединяют металлоциклы с тридентатными анионами

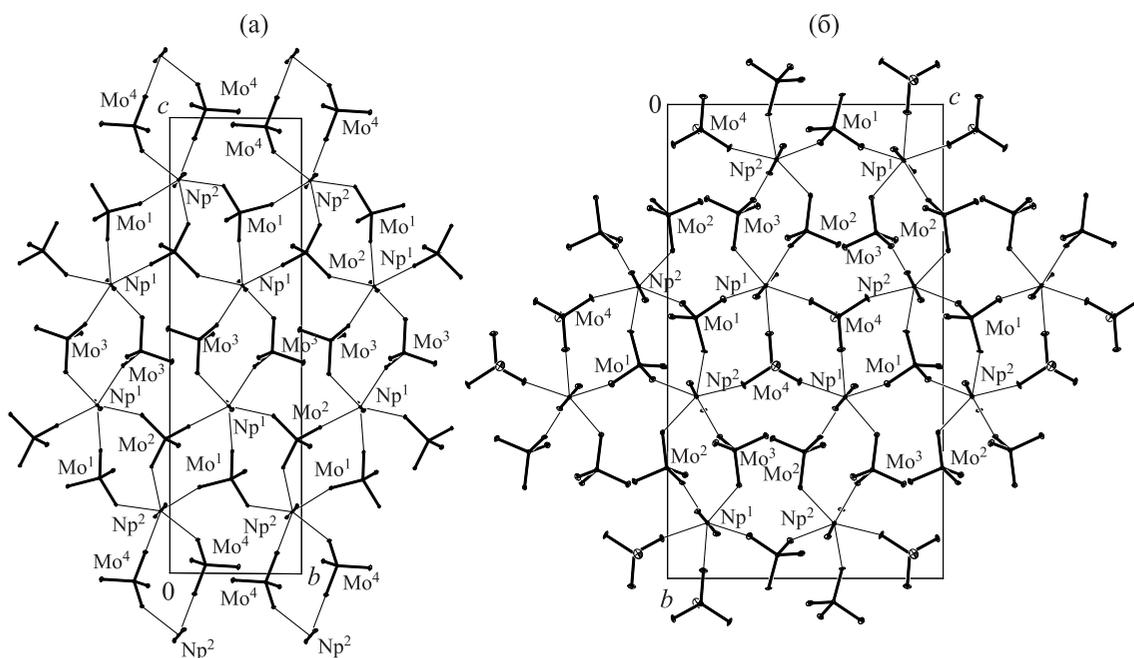


Рис. 3. Проекция в направлении [100]: (а) анионного слоя в структуре I, (б) анионного каркаса в структуре II.

вдоль направления [001]. В слоях также присутствуют циклы с восемью атомами металла, включающие четыре атома Np и четыре атома Mo.

Точно такое же число связей между атомами Np и Mo образуется в анионном каркасе II (рис. 3, б). В кристалле сохраняются цепочки из металлоциклов на основе тридентатных молибдат-ионов [атомы Np¹, Mo⁴, Np², Mo¹; атомы Np¹, Mo⁴, Np¹, Mo⁴; атомы Np², Mo¹, Np², Mo¹], на рисунке они вытянуты вдоль направления [001]. Циклы на основе восьми атомов металла размыкаются, а металлоциклы на основе бидентатных молибдат-ионов (атомы Np¹, Mo², Np², Mo³) соединяют цепочки в каркас.

Для удобства сравнения нагляднее структуры I и II представить в виде сетки на основе только атомов Np (рис. 4). В кристалле I полуправильная [7] 5-связанная сетка (3³4²) состоит из 3- и 4-угольников, расположенных рядами вдоль направления [010] (рис. 4, а). Атомы Np¹ и Np² являются узлами 3-угольников, 4-угольники образованы только атомами Np¹ или только атомами Np².

Трехмерная сетка из атомов Np в кристалле II также является 5-связанной и состоит из 3- и 6-угольников. Ряды из 3-угольников сохраняются, они лежат в диагональной плоскости (101), в рядах из 4-угольников половина связей Np¹…Np² размыкается с образованием 6-угольников в этой же плоскости. Сетка, лежащая в плоскости (101) изображена пунктирными линиями на рис. 4, б, сплошными линиями изображен фрагмент со-

седней параллельной сетки. Связи Np¹…Np², образованные вдоль направления [010], «сшивают» цепочки 3-угольников из соседних слоев, также с образованием 6-угольников (изображены жирными пунктирными линиями). В результате формируется трехмерная сетка (3³6²).

Различие в строении соединений с соотношением 1 : 2 обусловлено присутствием в структуре II в циклах с участием бидентатно-мостиковых молибдат-ионов кристаллографически неэквивалентных атомов нептуния. В кристалле I бидентатно-мостиковые молибдат-ионы объединяют кристаллографически эквивалентные атомы нептуния: атом Mo³ связан с двумя атомами Np¹, а атом Mo⁴ – с двумя атомами Np² (рис. 3, а). В кристалле II оба бидентатных молибдат-иона объединяют разные атомы – Np¹ и Np² (рис. 3, б), что позволяет разомкнуть восьмичленный цикл. Кроме того, возможной причиной различия в строении комплексов может быть увеличение числа молекул воды в структуре II. Все молекулы воды включены в гидратные оболочки катионов Na⁺, создавая конкуренцию атомам кислорода молибдат-ионов.

Из ранее изученных молибдатов с соотношением 1 : 2 известно соединение K₃NpO₂(MoO₄)₂ [8]. Структура слоистая, два независимых молибдат-иона, би- и тридентатно-мостиковый, связываются с катионами NpO₂⁺ в анионные слои, такие же, как в структуре I. Катионы K⁺ располагаются в межслоевом пространстве.

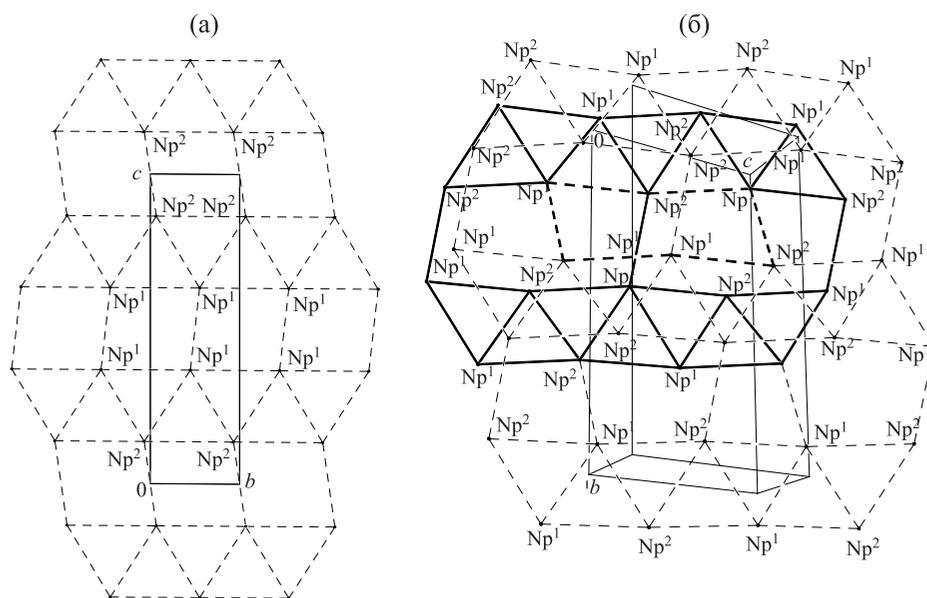


Рис. 4. Сетки на основе атомов Np: (а) двумерная сетка $3^3 4^2$ в структуре I, проекция в направлении [100]; б – трехмерная сетка $3^3 6^2$ в структуре II.

В следующем соединении – $K_4(H_5O_2)[(NpO_2)_3(MoO_4)_4] \cdot 4H_2O$ [9] – основу структуры составляют анионные слои, подобные найденным в I, т. е. в слоях соотношение $NpO_2^+ : MoO_4^{2-} = 1 : 2$. В межслоевом пространстве локализируются однозарядные катионы NpO_2^+ , K^+ и гидроксония $H_5O_2^+$. КК взаимодействие между нептуноильными группировками в межслоевом пространстве и в слое стягивает слои в структуру, расстояние $Np \cdots Np$ равно 4.130 Å. КП атома Np^1 в межслоевом пространстве – тетрагональная бипирамида. Два независимых аниона MoO_4^{2-} являются тридентатно-мостиковыми лигандами.

Таким образом, исследовано строение двух молибдатов Np(V) с катионами Na^+ во внешней сфере с соотношением $NpO_2^+ : MoO_4^{2-} = 1 : 2$. В обоих соединениях КП атомов нептуния – пентагональные бипирамиды, в которых экваториальную плоскость формируют атомы кислорода молибдатоионов. Структура I имеет слоистое строение, в структуре II основной мотив строения – анионный каркас. Образование каркасной структуры в комплексе II является, по-видимому, необычным фактом, обусловленным различием в I и II состава металлоциклов, построенных на основе бидентатно-мостиковых молибдато-ионов, и включением в состав соединения II большего числа молекул воды.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерством науки и высшего об-

разования Российской Федерации (тема № АА-АА-А18-118040590105-4) и Программой 35 Президиума РАН «Научные основы создания новых функциональных материалов».

Рентгенодифракционные эксперименты выполнены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

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. // Коорд. хим. 1994. Т. 20, № 7. С. 552.
3. Sheldrick G.M. SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
4. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. A. 2008. Vol. 64, N 1. P. 112.
5. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. C. 2015. Vol. 71, N 1. P. 3.
6. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Cryst. Growth Des. 2014. Vol. 14, N 7. P. 3576.
7. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир. 1987. Т. 1. 408 с.
8. 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.
9. 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.