

## МОЛИБДАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Np(V) С КАТИОНАМИ Cs<sup>+</sup> 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 просп., 31, корп. 4  
\*e-mail : charushnikovai@ipc.rssi.ru*

Получена 17.10.2019, после доработки 07.12.2019, принята к публикации 08.12.2019

Исследовано строение двух новых молибдатных комплексов Np(V) состава Cs<sub>2</sub>[(NpO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] × H<sub>2</sub>O (I) и Cs<sub>3</sub>[(NpO<sub>2</sub>)(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (II). В структуре I два независимых диоксокатиона NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> связываются в пары катион-катионным взаимодействием, один независимый диоксокатион является лигандом, другой – координирующим центром. Два независимых тетрадентатно-мостиковых молибдат-иона связывают пары диоксокатионов в анионный каркас. Координационный полиэдр обоих атомов Np – пентагональная бипирамида. Структура II имеет цепочечное строение, два независимых бидентатно-мостиковых молибдат-иона связывают диоксокатионы NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> в анионные цепочки, и атом Np(1) имеет координационное окружение в виде тетрагональной бипирамиды, экваториальную плоскость которой формируют атомы кислорода четырех анионов MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

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

**DOI:** 10.31857/S0033831121020015

Молибдатные соединения *f*-элементов представляют значительный интерес в плане развития координационной химии в целом, поскольку в некоторых случаях дают начало новым классам координационных соединений, не встречающихся в случае *d*-элементов, например, такие как додекамолибдаты четырехвалентных тория, урана, нептуния и плутония [1], октамолибдаты Np(V) состава M<sub>6</sub>[(NpO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Mo<sub>8</sub>O<sub>28</sub>)] · 2H<sub>2</sub>O (M = NH<sub>4</sub>, K, Rb, Cs, Tl) [2] или гетерополимолибдаты шестивалентных америция и плутония с цезием в качестве центрального атома Cs<sub>15</sub>[Cs(AnO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>20</sub>] · nH<sub>2</sub>O [3].

Весьма подробно были исследованы молибдатные комплексы Np(V) с катионами щелочных металлов Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> с разным соотношением NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> : MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. С катионами Li<sup>+</sup> было выделено одно соединение состава Li<sub>2</sub>[(NpO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] · 8H<sub>2</sub>O [4] с соотношением 1 : 1. С катионами Na<sup>+</sup> выделено пять соединений с соотношением NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> : MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> от 1 : 1 до 1 : 3 состава Na<sub>2</sub>[(NpO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] · H<sub>2</sub>O [5], Na<sub>4</sub>[(NpO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)] · 5H<sub>2</sub>O [4],

Na<sub>6</sub>[(NpO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] · 2H<sub>2</sub>O [6], Na<sub>6</sub>[(NpO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] · 5H<sub>2</sub>O [6], Na<sub>5</sub>[(NpO<sub>2</sub>)(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] · 5H<sub>2</sub>O [4].

Соединения с внешнесферными катионами K<sup>+</sup> представлены двумя соединениями: K<sub>3</sub>NpO<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [7] (соотношение NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> : MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 1 : 2) и соединением K<sub>4</sub>(H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)[(NpO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] · 4H<sub>2</sub>O [8], в котором также можно выделить анионные слои с соотношением NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> : MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 1 : 2, а в межслоевом пространстве находятся однозарядные катионы NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и гидроксония H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>. С катионами Cs<sup>+</sup> было исследовано два соединения с соотношением 1 : 1 : Cs<sub>2</sub>(NpO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [9] и Cs[(NpO<sub>2</sub>)(MoO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)] [10], причем оказалось, что в первом из них анионы включены не как изолированные тетраэдры MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, а в виде centrosимметричных анионов Mo<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>4-</sup>.

В продолжение систематического изучения молибдатных комплексных соединений актинидов в данной работе исследовано строение новых молибдатов нептуноила и цезия с соотношением NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> : MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 1 : 1 и 1 : 2 состава Cs<sub>2</sub>[(NpO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] · H<sub>2</sub>O (I) и Cs<sub>3</sub>[(NpO<sub>2</sub>)(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (II).

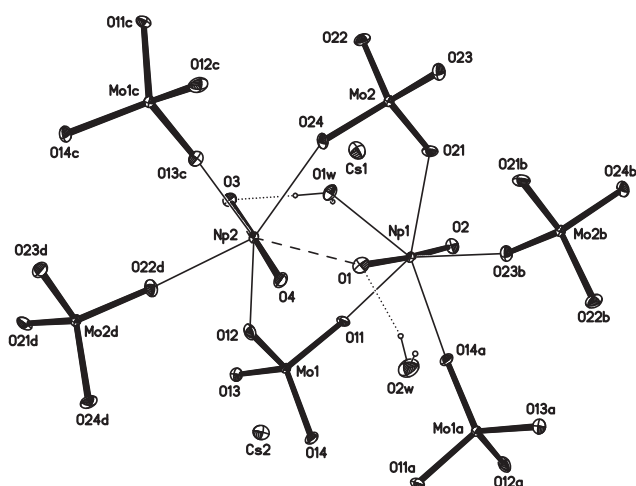


Рис. 1. Фрагмент структуры I. Эллипсоиды температурных смещений показаны с 30%-ной вероятностью. Пунктирной линией показана КК связь, точечными линиями показаны водородные связи. Операции симметрии: а –  $(1-x, 1-y, 1-z)$ ; б –  $(1-x, 1-y, -z)$ ; в –  $(1/2+x, 3/2-y, -1/2+z)$ ; д –  $(1/2+x, 3/2-y, 1/2+z)$ .

### 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) в растворе 0.2 моль/л  $\text{NpO}_2\text{NO}_3$ ; рабочие растворы готовили из молибдата цезия марки х.ч. Для синтеза комплекса I готовили растворы с общим содержанием Mo, не превышающим 0.5 моль/л, концентрацией  $\text{NpO}_2\text{NO}_3$  не более 0.05 моль/л и соотношением  $[\text{Mo}] : [\text{H}^+]$  в интервале (3–5) : 1, задаваемым путем добавления 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  в раствор 1 моль/л  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ . Полученные растворы нагревали в запаянной стеклянной ампуле при 160–180°C. Комплекс II получали нагреванием раствора 1 моль/л  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , подкисленного 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  до соотношения  $[\text{Mo}] : [\text{H}^+]$  в интервале (5–10) : 1, в запаянной стеклянной ампуле при 180–200°C.

Рентгенодифракционные эксперименты проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Карра Арех II (излучение  $\text{MoK}\alpha$ ). Измеряли интенсивности рефлексов в полусфере обратного пространства. Параметры элементарных ячеек уточняли по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности вводили поправки на поглощение с помощью программы SADABS [11]. Структуры расшифровывали прямым методом (SHELXS97 [12]) и уточняли

Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	I	II
Формула	$\text{O}_{28}\text{H}_8 \text{Mo}_4\text{Cs}_4\text{Np}_4$	$\text{O}_{10}\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Np}$
<i>M</i>	2319.46	987.61
<i>T</i> , К	100(2)	293(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$	$P2_1/m$
<i>a</i> , Å	7.8472(5)	8.5141(3)
<i>b</i> , Å	16.9692(10)	6.0566(2)
<i>c</i> , Å	11.5359(6)	13.4617(5)
$\beta$ , град	92.537(3)	107.719(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup> ; <i>Z</i>	1534.62(16); 2	661.24(4); 2
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	5.020	4.960
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ , мм <sup>-1</sup>	14.636	14.491
Количество измеренных/независимых отражений	43236/11505	14114/3112
Количество независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$	7090	2330
Количество уточняемых параметров	194	91
$R(F)$ ; $wR(F^2)$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0447; 0.0899	0.0560; 0.1336
$R(F)$ ; $wR(F^2)$ [весь массив]	0.0815; 0.0990	0.0807; 0.1476
GOOF	0.851	1.023
$\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}$ , $e \cdot \text{Å}^{-3}$	3.740; -3.991	6.217; -9.261

полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2014 [13]) по  $F^2$  по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Кристалл I состоял из двух доменов с вкладом второго домена 0.3374(7). Атомы Н молекул воды в структуре I найдены с помощью программы [14]. Позиции атомов Н уточняли с  $U_{\text{H}} = 1.5U_{\text{экв}}(\text{O})$  и ограничением расстояний O–H и углов H–O–H.

Основные кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы в структурах приведены в табл. 2, 3. Координаты атомов депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных, депоненты CCDC 1957696, 1957697.

**Таблица 2.** Длины связей ( $d$ , Å) и валентные углы ( $\omega$ , град) в структуре  $\text{Cs}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I)\*

Связь	$d$	Угол	$\omega$
Np(1)=O(1)	1.868(7)	O(1)Np(1)O(2)	176.4(3)
Np(1)=O(2)	1.833(7)	O(11)Np(1)O(14a)	72.9(2)
Np(1)–O(11)	2.392(7)	O(21)Np(1)O(23b)	71.0(2)
Np(1)–O(14a)	2.421(7)	O(14a)Np(1)O(23b)	70.9(2)
Np(1)–O(21)	2.456(6)	O(11)Np(1)O(1w)	74.3(2)
Np(1)–O(23b)	2.406(7)	O(21)Np(1)O(1w)	71.1(2)
Np(1)–O(1w)	2.533(7)		
Np(2)=O(3)	1.854(7)	O(3)Np(2)O(4)	179.2(3)
Np(2)=O(4)	1.858(7)	O(1)Np(2)O(12)	70.9(2)
Np(2)–O(1)	2.460(7)	O(1)Np(2)O(24)	71.5(2)
Np(2)–O(13c)	2.459(7)	O(13c)Np(2)O(24)	72.3(2)
Np(2)–O(12)	2.543(7)	O(22d)Np(2)O(12)	70.8(2)
Np(2)–O(22d)	2.383(7)	O(22d)Np(2)O(13c)	78.6(2)
Np(2)–O(24)	2.472(6)		
(Mo(1)–O) <sub>средн</sub>	1.764(8)	[OMo(1)O] <sub>средн</sub>	109.4(4)
(Mo(2)–O) <sub>средн</sub>	1.766(7)	[OMo(2)O] <sub>средн</sub>	109.5(4)
Np(1)⋯Np(2)	4.0993(5)	Np(1)O(1)Np(2)	142.2(4)

\* Операции симметрии: а – (1 – x, 1 – y, 1 – z); б – (1 – x, 1 – y, –z); в – (1/2 + x, 3/2 – y, –1/2 + z); д – (1/2 + x, 3/2 – y, 1/2 + z).

**Таблица 3.** Длины связей ( $d$ , Å) и валентные углы ( $\omega$ , град) в структуре  $\text{Cs}_3[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)_2]$  (II)\*

Связь	$d$	Угол	$\omega$
Np(1)=O(1)	1.813(11)	O(1)Np(1)O(2)	178.7(6)
Np(1)=O(2)	1.823(13)	O(11)Np(1)O(21)	94.2(4)
Np(1)–O(11)	2.359(9) × 2	O(11a)Np(1)O(11)	85.2(5)
Np(1)–O(21)	2.326(10) × 2	O(21)Np(1)O(21a)	85.8(6)
		O(11a)Np(1)O(21a)	94.2(4)
(Mo(1)–O) <sub>средн</sub>	1.752(13)	[OMo(1)O] <sub>средн</sub>	109.5(8)
(Mo(2)–O) <sub>средн</sub>	1.762(15)	[OMo(2)O] <sub>средн</sub>	109.5(10)

\* Операция симметрии: а – (x, 3/2 – y, z).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс с соотношением  $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 1$  представлен структурой соединения  $\text{Cs}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I) (рис. 1, табл. 2).

Два кристаллографически независимых атома Np находятся в общем положении и имеют координационное окружение в виде пентагональных бипирамид с «ильными» атомами кислорода в апикальных позициях. Экваториальную плоскость бипирамиды атома Np(1) образуют атомы кислорода четырех анионов  $\text{MoO}_4^{2-}$  и молекулы воды. Отклонение атомов кислорода от среднеквадратичной плоскости не превышает 0.083(5) Å. Экваториальную плоскость бипирамиды атома Np(2) образуют атомы кислорода четырех молибдат-анионов и «ильный» атом кислорода соседнего диоксокациона  $\text{NpO}_2^+$ . Экваториальная плоскость неплоская в пре-

делах 0.391(4) Å, максимальное отклонение имеет «ильный» атом кислорода.

В структуре I имеет место катион-катионное (КК) взаимодействие. Два независимых диоксокациона  $\text{NpO}_2^+$  связываются в пары, один независимый диоксокацион является лигандом, другой – координирующим центром. Расстояние  $\text{Np} \cdots \text{Np}$  в структуре I равно 4.0993(5) Å, угол  $\text{Np}(1)\text{O}(1)\text{Np}(2)$  равен 142.2(4)°, и двугранный угол между экваториальными плоскостями бипирамид равен 58.4(1)°.

Два кристаллографически независимых молибдат-иона являются тетраденатно-мостиковыми лигандами, связывающими пары диоксокационов в анионный каркас (рис. 2).

Координационное окружение двух кристаллографически независимых катионов  $\text{Cs}^+$  можно

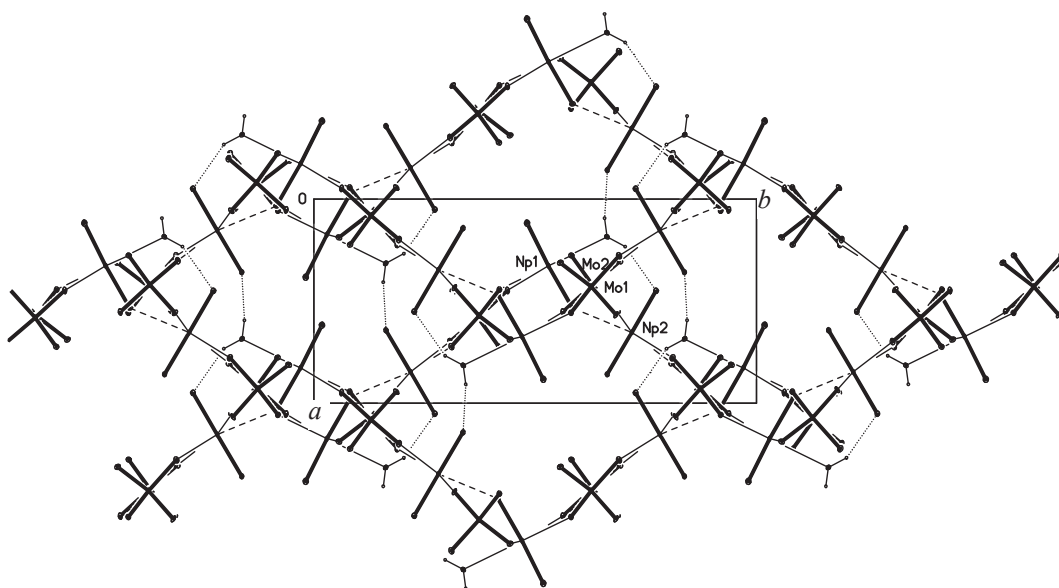


Рис. 2. Анионный нептуноил-молибдатный каркас в структуре I, проекция вдоль направления [001]. Пунктирными линиями показаны КК связи, точечными линиями показаны водородные связи с координационными молекулами воды.

описать как 11- и 12-вершинник. Окружение атома Cs(1) формируют 11 атомов кислорода диоксокатионов  $\text{NpO}_2^+$ , анионов  $\text{MoO}_4^{2-}$  и молекулы воды O(1w), расположенных на расстояниях 3.126(7)–3.704(8) Å (среднее значение 3.306 Å). Координационное окружение атома Cs(2) формируют 12 атомов кислорода диоксокатионов  $\text{NpO}_2^+$ , анионов  $\text{MoO}_4^{2-}$  и двух молекул воды O(2w), расположенных на расстояниях от 3.100(7) до 3.788(8) Å (среднее значение 3.338 Å). Координационные полиэдры (КП) атомов цезия связываются друг с другом общими вершинами, ребрами и гранями в катионный каркас.

В структуре I присутствуют две независимые молекулы воды. Молекула воды O(1w) входит в координационное окружение атома Np(1), молекула O(2w) является кристаллизационной. Молекула воды O(1w) включена также в координационное окружение атома Cs(1), в кислородном окружении атома Cs(2) находятся две молекулы O(2w). Кристаллическую упаковку стабилизирует система во-

дородных связей, в которых акцепторами протонов выступают «ильные» атомы кислорода нептуноила (табл. 4). В результате пары КП атомов Np(1) и Np(2), связанные КК взаимодействием, объединяются через молекулы воды в цепочки вдоль направления [100] в кристалле.

В молибдатных комплексах Np(V) с внешнесферными катионами  $\text{Li}^+$  [4],  $\text{Na}^+$  [5] и описанного выше нового комплекса с  $\text{Cs}^+$  с соотношением  $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 1$  вне зависимости от размера внешнесферного катиона наблюдается КК взаимодействие, связывающее диоксокатионы в пары. Интересно, что состав натриевого и цезиевого соединений одинаков, основу обеих структур составляет анионный нептуноил-молибдатный каркас, но способ связывания полиэдров в пары разный. В натриевой структуре  $\text{Na}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [5], два КП объединяются через общее ребро – «ильный» атом кислорода и мостиковый атом кислорода молибдат-иона. Расстояние  $\text{Np} \cdots \text{Np}$  здесь мень-

Таблица 4. Водородные связи в структуре I

D–H $\cdots$ A	D–H, Å	H $\cdots$ A, Å	D $\cdots$ A, Å	D–H $\cdots$ A, град	Операция симметрии для A
$\text{Cs}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I)					
O(1w)–H(1) $\cdots$ O(3)	0.83(3)	2.07(5)	2.813(10)	150(9)	$x - 1, y, z$
O(1w)–H(2) $\cdots$ O(4)	0.84(3)	1.87(5)	2.662(9)	156(11)	
O(2w)–H(3) $\cdots$ O(1)	0.84(3)	2.05(4)	2.872(11)	166(14)	$x + 1, y, z$
O(2w)–H(4) $\cdots$ O(2)	0.84(3)	2.00(5)	2.787(11)	157(10)	

ше чем в **I** и равно 3.727(1) Å, угол NpONp равен 114.3(4)° и двугранный угол между экваториальными плоскостями бипирамид равен 94.2°. В каналах нептуноил-молибдатного каркаса вдоль направления [010] располагаются зигзагообразные цепочки из катионов Na, КП которых в виде 6-вершинников сформированы атомами кислорода NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и молекул воды. В структуре **I** катионы Cs<sup>+</sup> локализируются в больших полостях анионного каркаса, образуя катионный каркас, и в координации с катионами цезия участвуют все атомы кислорода NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и молекул воды, за исключением «ильного» атома кислорода O(1).

В обеих структурах Na<sub>2</sub>[(NpO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O и **I** по два независимых молибдат-иона, но в **I** это тетрадентатно-мостиковые анионы, связанные с четырьмя разными атомами Np, а натриевой структуре тетрадентатно- и тридентатно-мостиковые анионы. В тридентатном анионе одна кислородная вершина является общей для двух атомов Np, две другие кислородные вершины связывают по одному атому Np, и одна вершина остается свободной.

В отличие от соединений Na<sub>2</sub>[(NpO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O и **I** литиевое соединение Li<sub>2</sub>[(NpO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·8H<sub>2</sub>O [4] имеет слоистую структуру. Для катионов Li<sup>+</sup> характерно формирование гидратных оболочек, которые располагаются в межслоевом пространстве и взаимодействуют с анионными нептуноил-молибдатными слоями через водородное связывание, при этом способ связывания КП атомов Np(1) и Np(2) в пары такой же, как в **I**. В литиевой структуре расстояние Np...Np равно 4.0944(5) Å, угол Np(1)O(1)Np(2) равен 138.7(3)°, экваториальные плоскости бипирамид Np(1) и Np(2) составляют двугранный угол 48.2(2)°.

Строение комплекса **I** отличается от строения исследованного ранее Cs[(NpO<sub>2</sub>)(MoO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)] с соотношением NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> : MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 1 : 1 [10]. В структуре последнего соединения нет КК взаимодействия. Кристаллографически независимый атом Np, расположенный на оси 2, имеет кислородное окружение в виде пентагональной бипирамиды, экваториальную плоскость которой формируют атомы кислорода четырех анионов MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и молекулы воды. Экваториальная плоскость неплоская в пределах ±0.189 Å. Длины связей внутри КП атома Np равны : Np=O 1.854(4) Å, Np–O<sub>MoO<sub>4</sub></sub> 2.442(4) Å (средн.) и

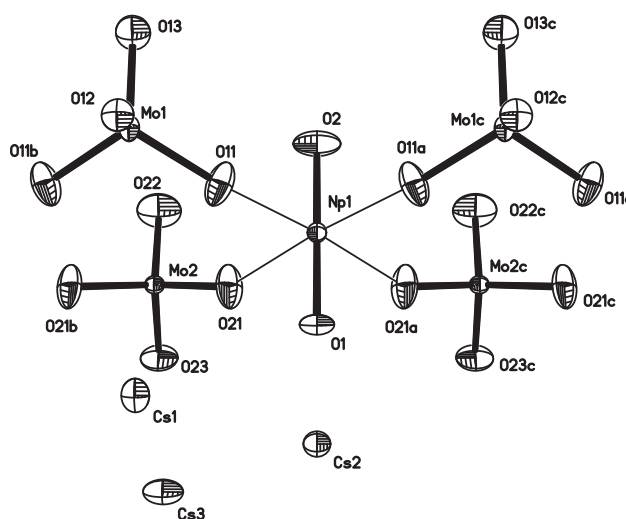


Рис. 3. Фрагмент структуры **II**. Эллипсоиды температурных смещений показаны с 30%-ной вероятностью. Операции симметрии: а –  $(x, 1/2 - y, z)$ ; б –  $(x, 3/2 - y, z)$ ; в –  $(x, 1 + y, z)$ .

Np–O<sub>w</sub> 2.474(7) Å. Один независимый молибдат-анион является тетрадентатно-мостиковым лигандом. Анионы MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и катионы NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> связываются в анионный каркас, внутри которого располагаются катионы Cs<sup>+</sup>. КП атома Cs в виде 10-вершинника формируют атомы кислорода анионов MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и катионов NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Молекулы координационной воды образуют водородные связи с «ильными» атомами кислорода нептуноила, объединяя КП атомов Np в цепочки вдоль направления [010] в кристалле (расстояние O<sub>w</sub>...O<sub>y1</sub> 2.74 Å).

Комплекс с соотношением NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> : MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 1 : 2 представлен структурой соединения Cs<sub>3</sub>[(NpO<sub>2</sub>)(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (**II**) (рис. 3).

Атом Np(1) находится в частном положении на плоскости *m* (позиция 2e) и имеет координационное окружение в виде тетрагональной бипирамиды с «ильными» атомами кислорода в апикальных позициях, экваториальную плоскость бипирамиды формируют атомы кислорода четырех анионов MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. В комплексе **II** в экваториальной плоскости КП атома Np(1) наблюдаются небольшие угловые искажения, длины связей Np–O близки в пределах погрешности (табл. 3).

Ранее в структуре K<sub>4</sub>(H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)[(NpO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]·4H<sub>2</sub>O [8] был найден КП в виде centrosymmetric-

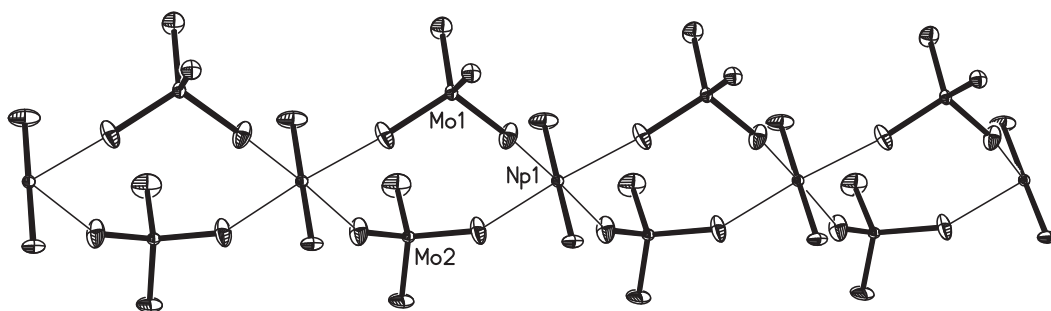


Рис. 4. Анионная нептуноил-молибдатная цепочка в структуре II.

ной тетрагональной бипирамиды для атома Np(1) диоксокациона  $\text{NpO}_2^+$  в межслоевом пространстве. Квадратная координация в экваториальной плоскости для «межслоевого» диоксокациона  $\text{NpO}_2^+$  формируется за счет двух атомов кислорода от эквивалентных анионов  $\text{MoO}_4^{2-}$  (длины связей 2.393(7) Å) и двух «ильных» атомов (длины связей 2.394(6) Å) из соседних слоев. Все валентные углы ONpO практически не отличаются от  $90^\circ$  (88.9(2)–91.1(2)°), и в целом строение тетрагональной бипирамиды близко к идеальному.

В соединении II два кристаллографически независимых молибдат-иона находятся в частных положениях на плоскости *m* (позиции 2e). Они выполняют бидентатно-мостиковую функцию, связывая диоксокационы  $\text{NpO}_2^+$  в анионные цепочки (рис. 4).

Три кристаллографически независимых катиона  $\text{Cs}^+$  занимают частные положения на плоскости *m* (позиции 2e). Координационные полиэдры атомов Cs(1), Cs(2) и Cs(3) описываются как 13-, 10- и 8-вершинники. Длины связей внутри КП атомов цезия изменяются следующим образом: для атома Cs(1) 3.067(16)–3.807(12) Å (среднее значение 3.438 Å), для атома Cs(2) 3.099(17)–3.794(12) Å (среднее значение 3.369 Å) и для атома Cs(3) 2.824(13)–3.511(7) Å (среднее значение 3.253 Å). Щелочные катионы располагаются в слоях, параллельно диагональной плоскости (101) (рис. 5). Слои скрепляются между собой в катионный каркас, в больших полостях которого помещаются анионные цепочки, вытянутые вдоль направления [010].

В отличие от цепочечного молибдата II в исследованных ранее комплексах Np(V) с катионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  состава  $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [6],  $\text{K}_3[\text{NpO}_2(\text{MoO}_4)_2]$  [7] и  $\text{K}_4(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{NpO}_2)_3(\text{MoO}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [8] (соотношение  $\text{NpO}_2^+$  :

$\text{MoO}_4^{2-} = 1 : 2$ ) основной структурный мотив – анионные нептуноил-молибдатные слои одинакового строения. Пентагидрат  $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [6] имеет каркасную структуру, возможно, из-за включения в состав соединения большего числа молекул воды по сравнению с дигидратом  $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . КП атомов Np во всех соединениях – пентагональные бипирамиды и из двух анионов  $\text{MoO}_4^{2-}$ , приходящихся на диоксокацион  $\text{NpO}_2^+$ , один является бидентатно-мостиковым, другой – тридентатно-мостиковым. Следовательно, для комплексов с соотношением  $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 2$  при переходе от комплексов с катионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  во внешней сфере к комплексу с крупными катионами  $\text{Cs}^+$  кардинально меняется структура соединения. Цезиевое соединение безводное, как и калиевое соединение  $\text{K}_3[\text{NpO}_2(\text{MoO}_4)_2]$ , но в нем два бидентатно-мостиковых аниона  $\text{MoO}_4^{2-}$  формируют тетрагональную экваториальную плоскость бипирамиды, связывая диоксокационы в нептуноил-молибдатные цепочки. Свободные атомы кислорода анионов включаются в координационное окружение катионов  $\text{Cs}^+$ .

Отметим, что цепочечное строение наблюдалось у соединения  $\text{Na}_5[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [4] с соотношением  $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 3$ . Здесь кислородное окружение в экваториальной плоскости бипирамиды Np(V) формируют два бидентатно-мостиковых аниона, связывающих диоксокационы в цепочки, и монодентатный анион дополняет кислородное окружение до пяти.

Таким образом, исследовано строение двух новых молибдатных комплексов Np(V) с внешнесферными катионами  $\text{Cs}^+$  состава  $\text{Cs}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (соотношение 1 : 1, I) и  $\text{Cs}_3[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)_2]$  (соотношение 1 : 2, II). Сравнение комплексов с соотношением 1 : 1 и

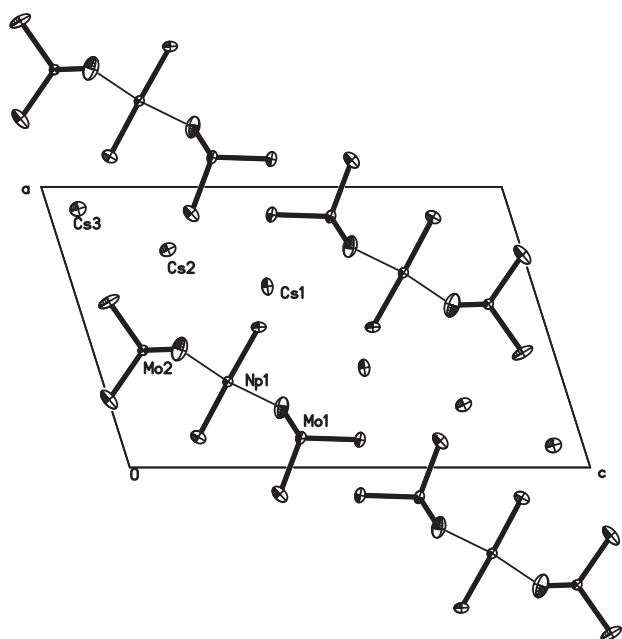


Рис. 5. Упаковка анионных цепочек в кристалле II. Проекция вдоль направления [010].

внешнесферными катионами  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cs}^+$  показало, что во всех этих соединениях наблюдается КК взаимодействие, связывающее КП двух независимых атомов Np в пары, и связывание осуществляется либо через общую вершину, либо через общее ребро. Во всех соединениях в КП одного из двух независимых атомов Np включена молекула воды. Состав натриевого и цезиевого соединений одинаков, основу обеих структур составляет анионный нептуноил-молибдатный каркас, но способ связывания координационных полиэдров в пары разный. Литиевое соединение имеет слоистую структуру, в межслоевом пространстве располагаются гидратированные катионы  $\text{Li}^+$ , взаимодействующие с нептуноил-молибдатными слоями через водородное связывание. Способ связывания КП в пары в литиевом и цезиевом соединении одинаков. Сравнение комплексов с соотношением 1 : 2 и внешнесферными катионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Cs}^+$  показало, что строение цезиевого комплекса меняется кардинально. В натриевых и калиевых соединениях предпочтительно слоистое строение с одинаковыми нептуноил-молибдатными слоями и КП атомов Np в виде пентагональных бипирамид. В цезиевом соединении анионные нептуноил-молибдатные цепочки располагаются в больших полостях катионного каркаса и КП атомов Np – тетрагональные бипирамиды.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А18-118040590105-4) и Программой 15 Президиума РАН «Научные основы создания новых функциональных материалов».

Рентгенодифракционные эксперименты выполнены в Центре коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чарушникова И.А., Гоголев А.В., Григорьев М.С., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 5. С. 395.
2. Буданцева Н.А., Григорьев М.С., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 3. С. 193.
3. Григорьев М.С., Федосеев А.М. // Тез. VI нац. кристаллохимической конф. Суздаль, 1–4 июня 2011 г. С. 54.
4. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 4. С. 304.
5. Григорьев М.С., Батулин Н.А., Плотникова Т.Э. Буданцева Н.А. // Координац. химия. 1994. Т. 20, № 7. С. 552.
6. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 5. С. 7.
7. 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.
8. 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.
9. Григорьев М.С., Федосеев А.М., Буданцева Н.А., Антипин М.Ю. // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 6. С. 500.
10. Григорьев М.С., Батулин Н.А., Плотникова Т.Э. Федосеев А.М., Буданцева Н.А. // Радиохимия. 1995. Т. 37, № 1. С. 19.
11. Sheldrick G.M. SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
12. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. A. 2008. Vol. 64, N 1. P. 112–122.
13. Sheldrick, G.M. // Acta Crystallogr. Sect. C. 2015. Vol. 71, N 1, P. 3.
14. Nardelli M. // J. Appl. Crystallogr. 1999. Vol. 32, N 3. P. 563.