УДК 539.26+546.798.21

# СМЕШАННО-КАТИОННЫЙ МОЛИБДАТНЫЙ КОМПЛЕКС НЕПТУНИЯ(V), Li<sub>2</sub>Na[NpO<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O

© 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 23.03.2020, после доработки 07.09.2020, принята к публикации 14.09.2020

Синтезирован и структурно охарактеризован новый смешанно-катионный комплекс  $Li_2Na[NpO_2(MoO_4)_2]\cdot 4H_2O$  с соотношением  $NpO_2^+: MoO_4^{2-} = 1:2$ . Координационное окружение атомов Np(V) – пентагональная бипирамида, экваториальную плоскость которой образуют атомы кислорода пяти анионов  $MoO_4^{2-}$ . Основу структуры составляют анионные нептуноил-молибдатные слои, в межслоевом пространстве располагаются гидратированные катионы  $Li^+$  и  $Na^+$ , связанные через общие вершины координационных полиэдров в цепочки.

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

DOI: 10.31857/S0033831121040031

Молибдатные соединения актинидов изучаются довольно подробно, по меньшей мере, по двум причинам: во-первых, при переработке облучённого ядерного топлива образуются растворы соединений актинидов в различных степенях окисления, содержащие значительные количества молибдат-ионов; во-вторых, молибдатные соединения актинидов представляют неожиданно богатый набор координационных комплексов, не имеющих аналогов среди *d*-элементов. Гетерополимолибдаты с ионом актинида в качестве центрального атома обладают рядом неожиданных свойств и структур и являются объектом исследования длительное время. Богатый набор комплексных молибдатов Np(V) с внешнесферными катионами различной природы позволяет более детально изучить координационные возможности ионов актинидов и прогнозировать их поведение в различных системах, включающих молибдат-ионы.

Ранее исследовано строение молибдатных комплексов Np(V) с катионами Li<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> с разными соотношением  $NpO_2^+$  :  $MoO_4^{2-}$ . Комплексы с соотношением 1 : 1, представленные соеди-

нениями  $Li_2[(NpO_2)_2(MoO_4)_2(H_2O)]\cdot 8H_2O$  [1] и  $Na_2[(NpO_2)_2(MoO_4)_2(H_2O)]\cdot H_2O$  [2], комплекс с соотношением  $NpO_2^+: MoO_4^{2-} = 1: 1.5$  – соединением  $Na_4[(NpO_2)_2(MoO_4)_3(H_2O)]\cdot 5H_2O$  [1]. Молибдатные комплексы Np(V) с соотношением  $NpO_2^+: MoO_4^{2-} = 1: 2$  представлены двумя соединениями: дигидратом  $Na_6[(NpO_2)_2(MoO_4)_4]\cdot 2H_2O$  и пентагидратом  $Na_6[(NpO_2)_2(MoO_4)_4]\cdot 5H_2O$  [3]. Соотношение 1 : 3 представлено соединением  $Na_5[(NpO_2)(MoO_4)_3]\cdot 5H_2O$  [1].

Из ранее изученных молибдатов с катионами щелочных металлов во внешней сфере и соотношением  $NpO_2^+$ :  $MoO_4^{2-} = 1$ : 2 известны два калиевых соединения –  $K_3[NpO_2(MoO_4)_2]$  [4] и  $K_4(H_5O_2)[(NpO_2)_3(MoO_4)_4]\cdot 4H_2O$  [5] – и цезиевый комплекс  $Cs_3[(NpO_2)(MoO_4)_2]$  [6].

Строение соединений с соотношением  $NpO_2^+$ :  $MoO_4^{2-} = 1$ : 2 по ряду  $Na^+-K^+-Cs^+$  различается следующим образом. Пентагидрат  $Na_6[(NpO_2)_2(MoO_4)_4]$ ·5H<sub>2</sub>O имеет каркасное строение, здесь атомы нептуния(V) имеют координационное окружение в виде пентагональных бипирамид, экваториальную плоскость которых образуют

Параметр	Значение	
Формула	H <sub>8</sub> O <sub>14</sub> Li <sub>2</sub> NaMo <sub>2</sub> Np	
Μ	697.81	
<i>Т</i> , К	293(2)	
Сингония	Моноклинная	
Пространственная группа	$P2_1/n$	
Параметры ячейки:		
<i>a</i> , Å	8.707(3)	
<i>b</i> , Å	11.534(4)	
<i>c</i> , Å	13.388(6)	
β, град	102.68(3)	
$V, Å^3; Z$	1311.7(9); 4	
$ρ_{\rm BM4.},  \Gamma \cdot cm^{-3}$	3.534	
$\mu(MoK_{\alpha}),$ мм $^{-1}$	6.891	
Число измеренных/	4045/3817	
независимых отражений		
Число независимых отражений	3007	
$c I > 2\sigma(I)$		
Число уточняемых параметров	181	
$R(F); wR(F^2) [I > 2\sigma(I)]$	0.0509 / 0.1125	
$R(F); wR(F^2)$ [весь массив]	0.0781 / 0.1212	
GOOF	1.133	
$\Delta  ho_{ m max}$ и $\Delta  ho_{ m min}$ , $e \cdot { m \AA}^{-3}$	3.693; -2.886	

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента

атомы кислорода пяти анионов  $MoO_4^{2-}$ . Основу натриевого дигидрата и обоих калиевых соединений составляют анионные нептуноил-молибдатные слои одинакового состава с пентагонально-бипирамидальным кислородным окружением атомов Np(V). Экваториальную плоскость бипирамид также образуют атомы кислорода пяти анионов  $MoO_4^{2-}$ . Основу комплекса  $Cs_3[(NpO_2)(MoO_4)_2]$ составляют нептуноил-молибдатные анионные цепочки, атомы Np(V) имеют координационное окружение в виде тетрагональных бипирамид, экваториальную плоскость которых формируют атомы кислорода четырех анионов  $MoO_4^{2-}$ .

В продолжение исследования молибдатов Np(V) с катионами щелочных металлов и другими однозарядными катионами была предпринята попытка получения комплексов с более высоким содержанием анионов  $MoO_4^{2-}$ , чем в ранее описанных соединениях. В качестве среды с максимальным содержанием молибдат-ионов использовали насыщенный раствор  $Li_2MoO_4$  с различным содержанием молибдата натрия, в который вводили раствор нитрата нептуния(V). В результате было выделено смешанно-катионное соединение состава  $Li_2Na[NpO_2(MoO_4)_2]\cdot 4H_2O$  с соотношением  $NpO_2^+: MoO_4^{2-} = 1: 2.$ 

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика приготовления растворов Np(V) подробно описана в нашей предыдущей работе [1]. Готовили насыщенный при комнатной температуре раствор молибдата лития, к которому добавляли насыщенный раствор молибдата натрия с мольным отношением Li : Na = 10 : (1–3), в который вводили 0.2 моль/л нитрата Np(V) с интенсивным перемешиванием до полного растворения образующегося осадка. Крупные зеленые кристаллы образуются при выдерживании полученных молибдатных растворов Np(V) при комнатной температуре в течение нескольких недель во всех случаях при контролируемом медленном испарении растворов.

Рентгенодифракционный эксперимент проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Siemens P3/PC (излучение  $MoK_a$ ). Параметры элементарной ячейки определены по 24 отражениям с  $2\theta > 26^\circ$ . В экспериментальные интенсивности введены поправки на поглощение с использованием азимутальных кривых пропускания [7]. Структура расшифрована прямым методом (SHELXS97 [8]) и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2018/3 [9]) по  $F^2$  по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы Н молекул воды не локализованы.

Основные кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы в структуре приведены в табл. 2. Координаты атомов депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных, депозит CSD 1987284.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В молибдатном комплексе Li<sub>2</sub>Na[NpO<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O кристаллографически независимый атом нептуния(V) имеет координационное окружение в виде пентагональной бипирамиды с атомами кислорода группы NpO<sub>2</sub> в СМЕШАННО-КАТИОННЫЙ МОЛИБДАТНЫЙ КОМПЛЕКС

Связь	d	Угол	ω
Np(1)=O(1)	1.856(8)	O(1)Np(1)O(2)	179.7(4)
Np(1)=O(2)	1.863(8)	O(11)Np(1)O(21)	73.3(3)
Np(1)–O(11)	2.461(8)	O(11)Np(1)O(23a)	73.6(3)
Np(1)–O(12a)	2.449(9)	O(12a)Np(1)O(22b)	72.7(3)
Np(1)–O(21)	2.415(8)	O(12a)Np(1)O(23a)	72.3(3)
Np(1)–O(22b)	2.446(8)	O(21)Np(1)O(21b)	69.0(3)
Np(1)–O(23a)	2.414(8)		
(Мо(1)–О) <sub>средн</sub>	1.751(9)	(OMo(1)O) <sub>средн</sub>	109.4(5)
(Мо(2)–О) <sub>средн</sub>	1.766(9)	(OMo(2)O) <sub>средн</sub>	109.4(4)

**Таблица 2.** Длины связей (d, Å) и валентные углы ( $\omega$ , град) в структуре Li<sub>2</sub>Na[NpO<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O\*

\*Операции симметрии: a - (-x + 1/2, -1/2 + y, 3/2 - z); b - (-x, 1 - y, 1 - z).

апикальных позициях. Экваториальную плоскость бипирамиды образуют атомы кислорода пяти анионов MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (рис. 1). Средняя длина связей Np–O в экваториальной плоскости равна 2.437(9) Å (табл. 2).

Два независимых аниона  $MoO_4^{2-}$  являются бидентатно-мостиковым и тридентатно-мостиковым лигандами. В структуре анионы  $MoO_4^{2-}$  связывают диоксокатионы  $NpO_2^+$  в анионные слои, параллельные диагональной плоскости (011).

В структуре локализованы два независимых катиона Li<sup>+</sup> и один независимый катион Na<sup>+</sup>. Координационное окружение атома Li(1) в виде искаженного тетраэдра формируют атомы кислорода молекулы воды [атом O(3w)], двух молибдат-ионов [атомы O(13), O(24)] и диоксокатиона NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> [атом О(1)]. Длины связей внутри координационного полиэдра (КП) атома Li(1) лежат в пределах 1.96(3)-2.01(3) Å (среднее 2.00 Å), но при этом на расстоянии 2.65(3) Å находится атом кислорода молекулы воды O(4w), таким образом, возможно и альтернативное описание окружения атома Li(1) с координационным числом 4+1. КП атома Li(2) формируют атомы кислорода трех молекул воды [атомы O(1w), O(2w), O(4w)] и атом кислорода O(2) диоксокатиона NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Длины связей внутри КП атома Li(2) лежат в пределах 1.92(3)-2.01(3) Å (среднее 1.97 Å). КП атома Na(1) – 6-вершинник, сформированный атомами кислорода трех молекул воды [атомы O(1w), O(2w), O(3w)] и трех молибдат-ионов [атомы O(12), O(14), O(22)]. Длины связей внутри КП лежат в пределах 2.337(10)-2.765(15) Å (среднее 2.528 Å). КП атомов Li и Na

РАДИОХИМИЯ том 63 № 4 2021

связываются общими вершинами через молекулы воды в цепочки, вытянутые вдоль направления [010].

Четыре независимые молекулы воды в структуре формируют гидратную оболочку щелочных катионов. Трехмерная сеть коротких (менее 3 Å) контактов O(w)····O с атомами кислорода анионов  $MoO_4^{2-}$  и диоксокатионов  $NpO_2^+$  и молекул воды говорит о наличии водородных связей, дополнитель-



**Рис. 1.** Фрагмент структуры Li<sub>2</sub>Na[NpO<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O. Эллипсоиды температурных смещений показаны с 50%-ной вероятностью. Операции симметрии: a - (1/2 - x, -1/2 + y, 3/2 - z); b - (-x, 1 - y, 1 - z).



**Puc. 2.** Анионные слои в структурах: (a) в структуре  $Li_2Na[NpO_2(MoO_4)_2] \cdot 4H_2O$ , проекция в направлении [100]; (б) в структуре  $Na_6[(NpO_2)_2(MoO_4)_4] \cdot 2H_2O$  [3], проекция в направлении [100].

но стабилизирующих кристаллическую структуру.

Строение анионного слоя в структу- $Li_2Na[NpO_2(MoO_4)_2] \cdot 4H_2O$ отличаетpe ся от строения анионных слоев в структурах  $Na_{6}[(NpO_{2})_{2}(MoO_{4})_{4}]^{2}H_{2}O$  [3],  $K_{3}NpO_{2}(MoO_{4})_{2}$ [4] и 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 [5]. На рис. 2 представлен анионный слой в структуре Li<sub>2</sub>Na[NpO<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O (а) и для сравнения в структуре  $Na_6[(NpO_2)_2(MoO_4)_4]$  2H<sub>2</sub>O (б). Так же как в натриевой и обеих калиевых структурах, в слое можно выделить металлоциклы, включающие два атома Мо и два атома Np, и циклы с восьмью атомами металла, включающие четыре атома Np и четыре атома Мо. Но в смешанно-катионном соединении  $Li_2Na[NpO_2(MoO_4)_2]\cdot 4H_2O$  бидентатные молибдат-ионы находятся в транс-положении в экваториальных плоскостях бипирамид, тогда как в натриевой и обеих калиевых структурах они находятся в цис-положении.

Для удобства сравнения нагляднее представить структуры в виде сетки на основе только атомов Np (рис. 3). Для слоистых структур применение понятия «плоские сетки» позволяет упростить систему и рассмотреть наиболее существенные элементы структурной геометрии. Особенности строения базисных двумерных сеток и структур, основанных на 3- и 4-связанных плоских сетках, рассмотрены в работе [10]. Вывод плоских сеток сводится к разбиению бесконечной плоскости на многоугольники, в которых одинаковое число сторон и одинаковое число отрезков, сходящихся в одной вершине. Имеются три частных решения этой задачи – это 3-, 4- и 6-связанные сетки, состоящие из треугольников, квадратов и шестиугольников. Для 3-, 4- и 5-связанных сеток возможны комбинации разных многоугольников, в итоге образующих восемь полуправильных плоских сеток.

Строение двумерной сетки из атомов Np в натриевой и калиевых структурах одинаково и представлено на примере соединения  $Na_6[(NpO_2)_2(MoO_4)_4] \cdot 2H_2O$  (рис. 3, а). В кристаллах этих соединений полуправильная 5-связанная сетка  $(3^{3}4^{2})$  состоит из чередующихся рядов 3- и 4-угольников. В кристалле  $Li_2Na[NpO_2(MoO_4)_2] \cdot 4H_2O$ 5-связанная сетка  $(3^{2}434)$  состоит из 3- и 4-угольников, расположенных в одном ряду (рис. 3, б). Иными словами, частичная замена катионов Na<sup>+</sup> на более мелкие катионы Li<sup>+</sup> не привела к изменению

РАДИОХИМИЯ том 63 № 4 2021

324

#### СМЕШАННО-КАТИОННЫЙ МОЛИБДАТНЫЙ КОМПЛЕКС



**Рис. 3.** Сетки на основе атомов Np: (a) двумерная сетка  $3^34^2$  в структуре Na<sub>6</sub>[(NpO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O [3], проекция в направлении [100]; (б) двумерная сетка  $3^2434$  в структуре Li<sub>2</sub>Na[NpO<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O, проекция в направлении [001].

основного мотива структуры, анионный слой сохранился, хотя его строение изменилось.

Сравним строение комплекса Li<sub>2</sub>Na[NpO<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O дигидратом с Na<sub>6</sub>[(NpO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O. При замене двух катионов Na<sup>+</sup> на катионы Li<sup>+</sup> вполне можно было бы ожидать изменения основного структурного мотива, поскольку происходит увеличение числа молекул гидратной воды. Отметим, что увеличение числа молекул воды в структуре пентагидрата Na<sub>6</sub>[(NpO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]<sup>•</sup>5H<sub>2</sub>O, по-видимому, стало причиной образования каркасной структуры. С другой стороны, понижение координационного числа при переходе от Na к Li меняет характер взаимного расположения катионов в межслоевом пространстве. В структуре дигидрата  $Na_6[(NpO_2)_2(MoO_4)_4]$ ·2H<sub>2</sub>O гидратированные катионы Na<sup>+</sup> образуют прослойки между анионными слоями, КП атомов Na при этом связываются общими вершинами, ребрами и гранями. В структуре Li<sub>2</sub>Na[NpO<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O в межслоевом пространстве образуются изолированные цепочки из КП атомов Li и Na, связанных через общие вершины – молекулы воды. Цепочки объединяются в катионные прослойки сравнительно прочными водородными связями [межатомное расстояние O(2w)…O(24) 2.75 Å].

Отметим, что в структуре безводного К<sub>3</sub>[NpO<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] также образуются кати-РАДИОХИМИЯ том 63 № 4 2021 онные прослойки. В структуре  $K_4(H_5O_2)$ [(NpO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]·4H<sub>2</sub>O 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>. Катион-катионное взаимодействие между нептуноильными группами в межслоевом пространстве и в слое стягивает слои в структуру.

Таким образом, исследовано строение нового смешанно-катионного соединения  $Li_2Na[NpO_2(MoO_4)_2]\cdot 4H_2O$  с соотношением  $NpO_2^+$ :  $MoO_4^{2-} = 1:2$ . При частичной замене катионов Na<sup>+</sup> на катионы Li<sup>+</sup> сохраняется основной структурный мотив – анионные слои, наиболее характерные для молибдатных комплексов с соотношением  $NpO_2^+$ :  $MoO_4^{2-} = 1:2$  с катионами Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> во внешней сфере. Изменяется только строение анионного слоя и в межслоевом пространстве образуются изолированные цепочки из КП атомов Li и Na.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

# КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы звявляют об отсутствии конфликта интересов.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 4. С.304.
- Григорьев М.С., Батурин Н.А., Федосеев А.М., Буданцева Н.А. // Координационная химия. 1994. Т. 20, № 7. С. 552.
- Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 5. С. 417.

- 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.
- 5. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М., Буданцева Н.А., Батурин Н.А., Регель Л.Л. // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 4. С. 19.
- 6. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 2. С. 103.
- 7. North A.C.T., Phillips D.C., Mathews F.S. // Acta Crystallogr. Sect. A. 1968. Vol. 24, N 3. P. 351.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. A. 2008. Vol. 64, N 1. P. 112.
- 9. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. C. 2015. Vol. 71, N 1, P. 3.
- 10. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир. 1987. Т. 1. 408 с.