

НОВЫЕ СМЕШАННОВАЛЕНТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕПТУНИЯ

Григорьев М.С., Федосеев А.М.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
119071, Москва, Ленинский просп. 31, корп. 4
e-mail: grigoriev@ipc.rssi.ru*

Синтезированы в виде монокристаллов два молибдатных соединения нептуния с внешнесферными катионами гуанидиния ($\text{HGuan}^+ = \text{C}(\text{NH}_2)_3^+$), которые содержат одновременно диоксокатионы шестивалентного (NpO_2^{2+}) и пентавалентного (NpO_2^+) нептуния.

Кристаллографические данные:

$(\text{HGuan})_3[(\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2)(\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2)(\text{MoO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: $a = 12.3393(3)$, $b = 12.9270(3)$, $c = 17.3818(3)$ Å, $\beta = 99.249(1)^\circ$, $V = 2736.53(10)$ Å³, пр. гр. P21/n, $Z = 4$, $R1 = 0.0298$.

$(\text{HGuan})_3[(\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2)(\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2)(\text{MoO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$: $a = 11.3515(18)$, $b = 11.7584(18)$, $c = 19.030(3)$ Å, $V = 2540.1(7)$ Å³, пр. гр. P212121, $Z = 4$, $R1 = 0.0229$.

Оба соединения содержат анионные слои $[(\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2)(\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2)(\text{MoO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]_n^{3n-}$, между которыми расположены катионы гуанидиния и молекулы кристаллизационной воды. Три кристаллографически независимых молибдат-иона являются тридентатно-мостиковыми между тремя атомами нептуния. Атомы пяти- и шестивалентного нептуния занимают отдельные позиции и, при одинаковом координационном числе 7, существенно различаются по расстояниям Np-O. Расстояния Np-O в диоксокатионах шестивалентного нептуния составляют от 1.755 до 1.770 Å, а в диоксокатионах пентавалентного нептуния – от 1.823 до 1.852 Å. В экваториальной плоскости диоксокатионов расстояния Np-O для атомов кислорода молибдат-ионов составляют от 2.321 до 2.406 Å для шестивалентного и от 2.415 до 2.461 Å для пентавалентного нептуния. Молекула воды в обоих случаях координирована к атому Np(V).

В исследованном ранее¹ смешанновалентном соединении нептуния $\text{Na}_6[(\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2)_2(\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2)(\text{MoO}_4)_5] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ атомы пяти- и шестивалентного нептуния также занимают отдельные позиции, а в хлоридном соединении $\text{Cs}_7[(\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2)(\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2)_2\text{Cl}_{12}]$ – одну и ту же².

Литература

1. Григорьев М.С., Федосеев А.М., Буданцева Н.А. Ж. координац. химии, 2003, 29, 942.
2. Alcock N.W., Flanders D.J., Brown D. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1986, 1403.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы 35 Президиума РАН «Научные основы создания новых функциональных материалов».