

Катион-катионное взаимодействие в кристаллических соединениях актинидов

Н.Н.Крот, М.С.Григорьев

Институт физической химии Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095) 335–1778

Систематизированы данные о строении и свойствах кристаллических соединений актинидов, в структуре которых присутствует взаимная координация катионов AnO_2^+ или AnO_2^{2+} . Показано, что такое катион-катионное взаимодействие является важным структурообразующим фактором для многих кристаллических соединений Np(V) и U(VI) . Оно существенно влияет на электронные и ИК-спектры, а также на другие свойства соединений. Обсуждаются сходство и различие катион-катионных взаимодействий актинидных ионов в растворах и кристаллах. Библиография — 114 ссылок.

Оглавление

I. Введение	94
II. Кристаллические структуры соединений Np(V) с катион-катионными связями	95
III. Влияние катион-катионных связей на свойства соединений Np(V)	100
IV. Катион-катионное взаимодействие в соединениях других актинидных ионов	103
V. Сравнение катион-катионного взаимодействия в растворах и кристаллических соединениях актинидов	103

I. Введение

Специфическое комплексообразование ионов AnO_2^+ и AnO_2^{2+} с некоторыми катионами, обычно называемое катион-катионным (КК) взаимодействием, было впервые обнаружено¹ при изучении поведения соединений Np(V) в растворах перхлората уранила. Позже было установлено, что КК-взаимодействие проявляется также в растворах NpO_2^+ , содержащих катионы Th(IV) , Cr(III) , Fe(III) , Al(III) , Ga(III) , Sc(III) , In(III) , Bi(III) , Pb(II) , Hg(II) , Hg(I) (см.²) и Rh(III) .³ В то же время катионы натрия, магния и некоторых лантанидов (La(III) , Ce(III) и Y(III)) неактивны по отношению к NpO_2^+ .^{1,2} Помимо ионов Np(V) к КК-взаимодействиям склонны катионы U(V) ,^{4,5} Pu(V) ⁶ и Am(V) .⁷

Изучению различных аспектов КК-взаимодействия пятивалентных актинидов в растворах посвящено много публикаций.^{1–41} Это явление исследовали с использованием как традиционной спектрофотометрии в видимой и ближайшей ИК-областях, так и ряда других методов, включая потенциометрию,¹ ИК-²⁸ и КР-спектроскопию,^{31,34,36} ЯГР,²⁴ ЭПР,²⁶ ЯМР,³³ широкоугольное рассеяние рентгеновских лучей (LAXS)^{32,35} и лазерно-индуцированную фотоакустическую

спектроскопию (LIPAS).⁴¹ Особое внимание уделялось выяснению природы КК-взаимодействия в растворах. Основные результаты этих исследований кратко рассмотрены ниже (раздел V).

Большое число работ посвящено изучению кинетики образования^{2,3,9,12,17} и устойчивости^{1,3,9,29,34,36,40,41} КК-комплексов. В частности, было показано, что скорость комплексообразования определяется в основном природой высокозарядных катионов, взаимодействующих с ионами AnO_2^+ . Этот процесс протекает очень быстро (за время смешения реагентов) с катионами, имеющими подвижную координационную сферу. Совсем по-другому реагируют ионы $\text{Cr}_{\text{aq}}^{3+}$ (см.^{2,9,12,17}) и $\text{Rh}_{\text{aq}}^{3+}$ (см.³). Образование и диссоциация КК-комплексов в этих случаях — достаточно медленные процессы, что типично для внутрисферных замещений молекул воды в указанных акваионах другими лигандами. Кинетическая стабильность КК-комплексов AnO_2^+ с ионами Cr(III) и Rh(III) позволяет использовать для их очистки и выделения путем последовательных сорбции, промывки и десорбции сильноосновные катиониты; существенного разложения при этом не происходит.^{2,3,6,24}

Устойчивость КК-комплексов актинидов невысока, но заметно возрастает с увеличением ионной силы (μ) раствора, а также при переходе от водных к органическим растворам.^{14,39} Катион Np(V) (нептуноил NpO_2^+) образует наиболее прочные комплексы с такими «активными» катионами, как UO_2^{2+} (см.^{40,41}), Cr(III) ⁹ и Rh(III) .³ Их константы устойчивости при 25°C и $\mu = 6–10$ находятся в пределах $2–4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$. Прочность КК-комплексов An(V) с одним и тем же «активным» катионом уменьшается в ряду $\text{UO}_2^{2+} > \text{NpO}_2^+ > \text{PuO}_2^+ > \text{AmO}_2^+$.^{29,41} В том же порядке уменьшается активность ионов AnO_2^{2+} в роли координирующих центров при КК-взаимодействии:²⁹ $\text{UO}_2^{2+} > \text{NpO}_2^{2+} > \text{PuO}_2^{2+} > \text{AmO}_2^{2+}$. Эти закономерности хорошо коррелируют с понижением эффективных положительных и отрица-

Н.Н.Крот. Доктор химических наук, главный научный сотрудник ИФХ РАН. Телефон: (095) 335–2005, e-mail: krot@ipc.rssi.ru
Область научных интересов: химия и технология трансурановых элементов.

М.С.Григорьев. Доктор химических наук, заведующий лабораторией анализа радиоактивных материалов того же института. Телефон: (095) 429–9377, e-mail: grigoriev@ipc.rssi.ru
Область научных интересов: структурная химия долгоживущих радиоактивных элементов, мессбауэровская спектроскопия.

Дата поступления 27 мая 2003 г.

тельных зарядов на атомах актинидов и кислорода в составе диоксокатиона соответственно.^{37,42} Таким образом, имеются все основания полагать,³ что в КК-взаимодействии важную роль играют электростатические силы, хотя следует принимать во внимание и другие факторы, в частности разность энергий донорных и акцепторных орбиталей диоксокатионов.³⁷

Во многих исследованиях было установлено, что КК-взаимодействие существенно влияет на скорость различных окислительно-восстановительных реакций^{6,8,11,16–19,23,26} и изотопного обмена¹² с участием ионов AnO_2^+ . В присутствии «активных» катионов обычно наблюдается понижение реакционной способности AnO_2^+ . Например, комплекс PuO_2^+ с гидратированным катионом Cr^{3+} реагирует с Cr(VI) , Np(VI) и Ce(IV) на несколько порядков медленнее, чем гидратированный ион PuO_2^+ в тех же условиях.⁶

Первым твердым соединением, в котором обнаружили КК-взаимодействие (КК-связи), был комплекс $\text{Rh(H}_2\text{O)}_5\text{NpO}_2\text{F}_4$.³ Однако он не был получен в чистом виде и его строение осталось невыясненным. Присутствие КК-связей в структурах ряда соединений Np(V) впервые установили рентгенографическим методом в середине 1980-х гг.^{43–46} Позже КК-связи были обнаружены во многих (более 20) соединениях актинидов с расшифрованной структурой. Таким образом, появилась возможность рассмотреть некоторые общие черты КК-взаимодействия в кристаллических соединениях актинидов и сравнить их с известными данными для растворов. Это и является содержанием настоящего обзора, который охватывает результаты работ, опубликованных до 2001 г. включительно и частично в 2002 г. Отдельные аспекты КК-взаимодействия в соединениях An(V) обсуждаются в работах^{47–49}.

II. Кристаллические структуры соединений Np(V) с катион-катионными связями

В настоящее время известно 23 соединения Np(V) , в кристаллических структурах которых присутствие КК-связей подтверждено данными рентгеноструктурного анализа (табл. 1). Обсуждение этих соединений целесообразно начать с краткого описания их структурных характеристик. Более подробную информацию можно найти в работах^{43–46,49–68}.

Наиболее интересная особенность структуры двойного меллитата Np(V) и натрия $\text{Na}_4[(\text{NpO}_2)_2\text{C}_6(\text{COO})_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (1) — присутствие димерных групп, состоящих из двух взаимно координированных ионов NpO_2^+ (см.^{43,44}). При этом оба иона нептуноила выступают по отношению друг к другу одновременно и как координирующие центры, и как лиганды (рис. 1). Этот тип КК-взаимодействия не встречается в структуре других соединений Np(V) , перечисленных в табл. 1. Для него характерно достаточно короткое расстояние между соседними атомами Np ($\sim 3.48 \text{ \AA}$). Ионы NpO_2^+ в димерах дополнительно связаны двумя мостиковыми бидентатными карбоксильными группами, принадлежащими разным меллитат-ионам. Два других меллитатных аниона связаны с ионами нептуноила посредством соседних монодентатных карбоксильных групп.

Структура двойного пиромеллитата Np(V) и аммония $(\text{NH}_4)_3[(\text{NpO}_2)_5\{\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4\}_2] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (2) довольно сложна.⁴⁵ Она включает пять кристаллографически неэквивалентных ионов NpO_2^+ , участвующих в КК-связях (рис. 2а). Два из них играют роль бидентатных лигандов, каждый из которых служит координирующим центром для одного атома кислорода от соседних нептуноильных групп. Следовательно, они оба образуют по три КК-связи и различаются происхожде-

Таблица 1. Соединения Np(V) с известными кристаллическими структурами, содержащими КК-связи.

Соединение	Координационный полиэдр ^a	Расстояния $\text{Np}-\text{O}$, $\text{\AA}$ ^{b, c}			Ссылки
		l_1	l_2	l_3	
$\text{Na}_4[(\text{NpO}_2)_2\text{C}_6(\text{COO})_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (1)	ПБП	1.91	1.85	2.48	43, 44
$(\text{NH}_4)_3[(\text{NpO}_2)_5\{\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4\}_2] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (2)	ПБП	1.832–1.876	1.806–1.843	2.373–2.481	45
$\text{Cs}_4[(\text{NpO}_2)_2\text{Cl}_4\text{NpO}_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ (3)	ПБП	1.85	1.80	2.37	46
$[(\text{NpO}_2)_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (4)	ПБП	1.829–1.854		2.426–2.443	50
$[(\text{NpO}_2)_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})]$ (5)	ПБП, ОБП	1.848–1.874		2.354–2.466	51
$[\text{NpO}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ (6)	ПБП	1.83–1.85		2.36–2.50	52
$\text{K}_4(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{NpO}_2)_3(\text{MoO}_4)_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (7)	ПБП, ТБП	1.900	1.844–1.846	2.393–2.394	53
$\text{Na}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8)	ПБП	1.88	1.81–1.83	2.54	54
$[\text{NpO}_2\text{ClO}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ (9)	ПБП	1.860	1.810	2.396	55
$[(\text{NpO}_2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10)	ПБП, ГБП	1.837–1.846	1.812	2.419–2.481	56
$[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6][(\text{NpO}_2)_3(\text{NO}_3)_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (11)	ГБП	1.852		2.417	57
$[\text{NpO}_2\text{HCOO}(\text{H}_2\text{O})]$ (12)	ПБП	1.846–1.850		2.388–2.434	58
$[\text{NpO}_2\text{HCOO}]$ (13)	ПБП	1.857–1.915		2.363–2.434	58
$[\text{NpO}_2\text{CH}_2(\text{OH})\text{COO}(\text{H}_2\text{O})]$ (14)	ПБП	1.828	1.801	2.442	59
$[\text{NpO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$ (15)	ПБП	1.82–1.87		2.40–2.50	60
$[(\text{NpO}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (16)	ПБП, ОБП	1.811–1.874		2.334–2.473	61
$\text{NH}_4[\text{NpO}_2\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 2.67 \text{H}_2\text{O}$ (17)	ПБП	1.886	1.824	2.364	62
$[(\text{NpO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (18)	ПБП	1.858	1.830	2.392	63
$[(\text{NpO}_2)_2\text{CH}_2(\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (19)	ПБП	1.840–1.842	1.828	2.436–2.477	64
$[(\text{NpO}_2)_2\text{CH}_2(\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (20)	ПБП	1.840–1.870		2.420–2.502	65
$[(\text{NpO}_2)_2(\text{DMSO})_7(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (21)	ПБП	1.86	1.82	2.49	66
$[(\text{NpO}_2)_2\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (22)	ПБП	1.841–1.852		2.373–2.437	67
$[\text{NpO}_2\text{NO}_3(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$ (23)	ПБП	1.859	1.821	2.379	68

^a Принятые обозначения: ПБП, ОБП, ГБП и ТБП — пентагональная, особая (см. ниже, рис. 3, б), гексагональная и тетрагональная бипирамиды соответственно; ^b $\text{O} \xrightarrow{l_2} \text{Np} \xleftarrow{l_1} \text{O} \xrightarrow{l_3} \text{Np}$; ^c стандартные погрешности определения расстояний $\text{Np}-\text{O}$ лежат в интервале $0.003-0.01 \text{ \AA}$, за исключением соединения 3, для которого эта величина составляет $0.03 \text{ \AA}$.

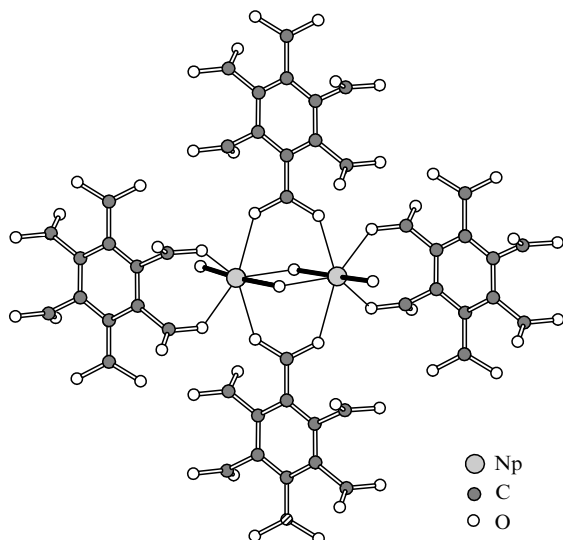


Рис. 1. КК-взаимодействие в структуре соединения 1.⁴⁴

нием атомов кислорода в экваториальной плоскости, а также величиной межатомных расстояний $\text{Np}-\text{O}$. Еще два иона NpO_2^+ тоже участвуют в трех КК-связях, но выступают в роли монодентатных лигандов и координируют по две соседние нептуоильные группы. Пятый ион NpO_2^+ образует только две КК-связи. Этот ион является монодентатным лигандом и координирующим центром для одного соседнего иона нептуоила.

В кристаллической решетке $\text{Cs}_4[(\text{NpO}_2)_2\text{Cl}_4\text{NpO}_2\text{Cl}_2] \cdot (\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ (3) тоже присутствуют неэквивалентные ионы NpO_2^+ , но с другим типом КК-взаимодействия по сравнению со структурой соединения 2.⁴⁶ Одна треть ионов NpO_2^+ координирована через оба атома кислорода к соседним атомам Np и не имеет других КК-связей (рис. 2, б). В экваториальной плоскости каждый такой ион координирован двумя ионами Cl^- , двумя атомами кислорода лиганда NO_3^- и молекулой воды. Остальные же нептуоильные группы участвуют только в одиночных КК-связях как координирующие центры. Их экваториальное координационное число (КЧ) также равно 5: в экваториальной плоскости расположены атом кислорода соседнего иона NpO_2^+ и четыре мостиковых иона Cl^- . Межатомное расстояние $\text{Np} \cdots \text{Np}$ при КК-взаимодействии составляет 4.222 Å.

Система КК-связей в $[(\text{NpO}_2)_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (4)⁵⁰ вызывает особый интерес, так как часто встречается в структуре других соединений Np(V) . Она представляет собой искаженную квадратную сетку, построенную из двух типов кристаллографически неэквивалентных ионов NpO_2^+ (рис. 3, а). Все они являются бидентатными лигандами и одновременно координируют по два соседних иона нептуоила. В итоге каждый атом Np участвует в четырех КК-связях. Квадратные сетки соединены тетрадентатными мостиковыми анионами SO_4^{2-} , каждый из которых связан с четырьмя атомами Np . Координационные полиэдры (КП) центрального атома в ионах NpO_2^+ обоих типов — пентагональные бипирамиды, однако межатомные расстояния $\text{Np}-\text{O}$ немного различаются. В экваториальной плоскости обоих КП присутствует помимо атомов кислорода от анионов SO_4^{2-} и соседних ионов NpO_2^+ одна молекула воды.

Подобный тип КК-взаимодействия обнаружен также в структуре $[\text{NpO}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ (6),⁵² $[\text{NpO}_2\text{HCOO}(\text{H}_2\text{O})]$ (12),⁵⁸ $[\text{NpO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$ (15),⁶⁰ $[(\text{NpO}_2)_2\text{CH}_2(\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (20)⁶⁵ и $[(\text{NpO}_2)_2\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (22).⁶⁷ Однако катионные сетки этих соединений имеют

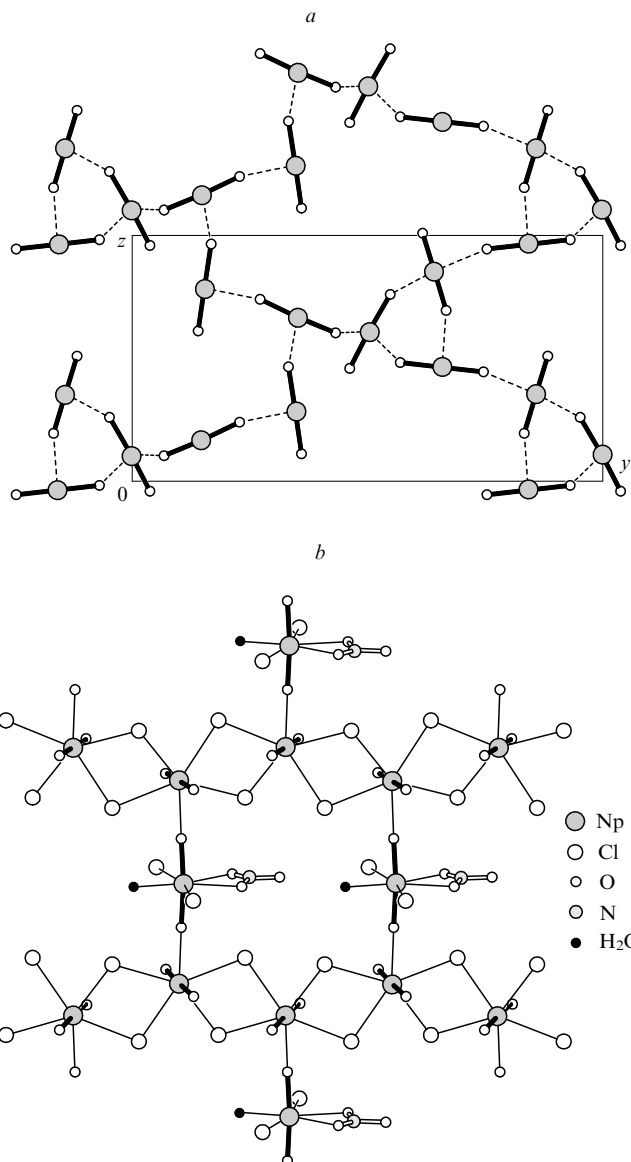


Рис. 2. КК-взаимодействие в структурах соединений 2 (а)⁴⁵ и 3 (б).⁴⁶

некоторые различия. Так, в структуре соединения 6 присутствуют два типа катионов NpO_2^+ с разным количеством мостиковых ионов Cl^- (1 и 3) и молекул H_2O (2 и 0) в координационной сфере. Все нептуоильные группы в струк-

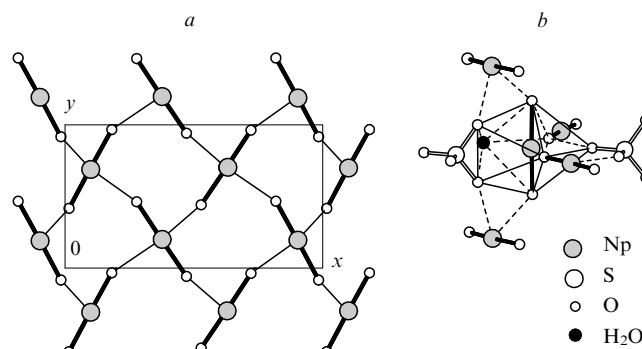


Рис. 3. КК-взаимодействие в структурах соединений 4 (а)⁵⁰ и 5 (б).⁵¹

туре соединения **12** эквивалентны и содержат в экваториальной плоскости два атома кислорода от соседних ионов NpO_2^+ , два — от мостиковых карбоксильных групп, а также молекулу воды. В катионной сетке соединения **15** присутствуют четыре типа неэквивалентных ионов нептуноила, причем во всех случаях КП центрального атома — пентагональная бипирамида. Экваториальные плоскости координационных полиэдров в структурах соединений **12** и **15** сходны. Они различаются только величиной межатомных расстояний и порядком расположения атомов кислорода от разных лигандов. В структурах соединений **20** и **22** присутствуют по два неэквивалентных иона NpO_2^+ , имеющих КЧ 5 и содержащих в экваториальной плоскости атомы кислорода разного происхождения. В соединении **20** ионы нептуноила первого типа связаны с двумя атомами О соседних ионов NpO_2^+ и одним атомом О карбоксильной группы, а также с двумя молекулами воды. В экваториальной плоскости ионов NpO_2^+ другого типа присутствуют два атома О от соседних нептуноил-катионов и три атома О от двух карбоксильных групп. Координационный полиэдр ионов нептуноила первого типа в структуре соединения **22** аналогичен КП в соединении **20**. Другой тип ионов NpO_2^+ в соединении **22** содержит в координационной плоскости молекулу H_2O , два атома О от соседних катионов NpO_2^+ и два — от карбоксильных групп. Кратчайшие расстояния $\text{Np}\cdots\text{Np}$ в катионных сетках соединений **4**, **6**, **12**, **15**, **20** и **22** находятся в пределах 3.776–4.238 Å.

Система КК-связей в структуре $[(\text{NpO}_2)_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})]$ (**5**) значительно сложнее, чем в структуре соединения **4**, хотя в обоих случаях ионы NpO_2^+ являются бидентатными лигандами и координируют по два соседних иона нептуноила.⁵¹ В кристаллической решетке соли **5** КК-взаимодействия обуславливают формирование пространственной сетки, включающей два вида КП. Первый из них является пентагональной бипирамидой, а второй принадлежит к особому, ранее не наблюдавшемуся типу полиэдров (рис. 3, *b*). Его можно представить как пентагональную бипирамиду, в которой одна из экваториальных вершин занята двумя атомами кислорода, расположенными выше и ниже экваториальной плоскости. Оба этих атома О принадлежат одному аниону SO_4^{2-} . Остальные атомы О в экваториальной плоскости относятся к H_2O , SO_4^{2-} и двум ионам NpO_2^+ . Экваториальная плоскость обычной пентагональной бипирамиды включает три атома О от различных мостиковых сульфат-ионов и два атома О от ионов NpO_2^+ . Расстояния между соседними атомами Np, связанными посредством КК-взаимодействия, лежат в интервале 3.923–4.253 Å. Такой же характер КК-взаимодействия и подобные КП наблюдаются в слоистой структуре соединения **16**.⁶¹ Однако система КК-связей в этом случае иная, чем в соединении **5**. Она представляет собой искаженную квадратную сетку, как в структуре соли **4**.

В кристаллической структуре $\text{K}_4(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{NpO}_2)_3(\text{MoO}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**7**) КП атомов нептуния представляют собой пентагональные и тетрагональные бипирамиды (в соотношении 2:1).⁵³ Полиэдры первого типа связаны молибдат-ионами в слои, в которых катионы NpO_2^+ выступают в роли монодентатных лигандов для ионов нептуноила, расположенных между слоями и имеющих 4 атома кислорода в экваториальной плоскости (рис. 4, *a*). Таким образом, ионы NpO_2^+ с

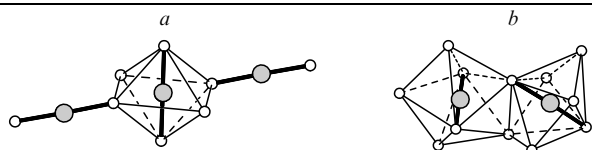


Рис. 4. КК-взаимодействие в структурах соединений **7** (*a*)⁵³ и **8** (*b*).⁵⁴ Обозначения см. на рис. 3.

экваториальным КЧ 4 образуют две КК-связи без участия собственных атомов кислорода. Расстояние $\text{Np}\cdots\text{Np}$ при КК-взаимодействии равно 4.130 Å.

В структуре $\text{Na}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**)⁵⁴ присутствуют две разновидности ионов NpO_2^+ с КЧ 5. Они объединены попарно за счет КК-взаимодействия и мостиковых лигандов (рис. 4, *b*). В этих димерах один катион NpO_2^+ выступает как монодентатный лиганд, а второй является только координирующим центром. Расстояние $\text{Np}\cdots\text{Np}$ в димерах составляет 3.727 Å. Экваториальные плоскости ионов NpO_2^+ обоих типов заполнены атомами кислорода мостиковых ионов MoO_4^{2-} , которые соединяют нептуноильные димеры в трехмерную сетку. Такой же тип КК-взаимодействия с образованием димеров ионов NpO_2^+ найден в структуре $[(\text{NpO}_2)_2(\text{DMSO})_7(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**21**) (см.⁶⁶). В этом соединении димеры выступают как комплексные катионы в ионной кристаллической решетке. Они состоят из двух КП (пентагональные бипирамиды), соединенных атомом кислорода одного из ионов NpO_2^+ . Экваториальная плоскость иона NpO_2^+ , выступающего в роли лиганда, включает одну молекулу воды и четыре молекулы ДМСО. Другой ион нептуноила в составе димера связан с одной молекулой H_2O , тремя молекулами ДМСО и одним атомом кислорода соседнего иона NpO_2^+ . Расстояние $\text{Np}\cdots\text{Np}$ в димере, равное 4.252 Å, значительно больше, чем в структуре соли **8**. Причина такого расхождения связана с различием в способах объединения КП атомов Np при КК-взаимодействии. В структуре соединения **21** полиэдры имеют одну общую вершину, являющуюся апикальной для одного КП и экваториальной для другого. В структуре соли **8** один из атомов кислорода молибдат-иона является мостиковым (по отношению к атомам Np, связанным КК-взаимодействием), и полиэдры атомов Np имеют общее ребро. В одном КП это ребро соединяет апикальную вершину с экваториальной, в другом — две экваториальные вершины.

Интересной особенностью структуры $[\text{NpO}_2\text{ClO}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**9**) (см.⁵⁵) является присутствие зигзагообразных цепочек, образованных катионами NpO_2^+ посредством КК-взаимодействий (рис. 5, *a*). Каждая нептуноильная группа в цепочке участвует в двух КК-связях, выступая одновременно в роли монодентатного лиганда и координирующего центра. Координационный полиэдр каждого атома Np содержит в экваториальной плоскости атом кислорода соседнего иона NpO_2^+ и четыре молекулы воды. Подобные зигзагообразные цепочки

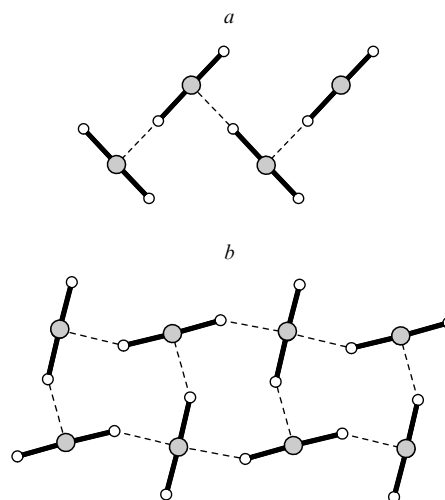


Рис. 5. КК-взаимодействие в структурах соединений **9** (*a*)⁵⁵ и **10** (*b*).⁵⁶ Обозначения см. на рис. 3.

присутствуют также в структурах $[\text{NpO}_2\text{CH}_2(\text{OH})\text{COO}(\text{H}_2\text{O})]$ (**14**) (см.⁵⁹), $[(\text{NpO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**18**) (см.⁶³) и $[\text{NpO}_2\text{NO}_3(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$ (**23**) (см.⁶⁸). В экваториальной плоскости иона NpO_2^+ в структуре соли **14** располагаются молекула H_2O , один атом кислорода соседнего иона NpO_2^+ , два карбоксильных атома О и один гидроксильный. В той же плоскости в структуре соединения **18** размещаются две молекулы H_2O , два атома О тетраэдратной мостиковой оксалатной группы и один атом О соседнего иона нептуноила. В координационную сферу NpO_2^+ в структуре соли **23** входят атом кислорода соседнего нептуноил-иона, два атома О от иона NO_3^- и два атома О от двух молекул ацетамида. Кратчайшие расстояния $\text{Np} \cdots \text{Np}$ в нептуноильных цепочках соединений **9**, **14**, **18** и **23** лежат в пределах 4.075–4.207 Å.

Система КК-связей в кристаллической структуре $[(\text{NpO}_2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**10**) (см.⁵⁶) обуславливает образование бесконечных лент, содержащих два типа катионов NpO_2^+ с пентагонально- и гексагонально-бипирамидальными КП (рис. 5, b). Ион нептуноила первого типа выступает в роли бидентатного лиганда и координирует четыре молекулы H_2O и один ион NpO_2^+ второго типа. Последний участвует в трех КК-связях, выступая как монодентатный лиганд. В его экваториальной плоскости размещаются два атома О соседних ионов NpO_2^+ и четыре атома О от двух ионов NO_3^- . Расстояния между соседними атомами Np находятся в интервале 4.130–4.200 Å.

Характерная особенность структуры $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [(\text{NpO}_2)_3(\text{NO}_3)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11**) (см.⁵⁷) — присутствие высоко-симметричных сеток, которые образованы взаимно координированными катионами NpO_2^+ , выступающими как бидентатные лиганды (рис. 6, a). В экваториальной плоскости каждого иона нептуноила расположены 6 атомов О от двух бидентатных лигандов NO_3^- и двух соседних ионов NpO_2^+ в *транс*-положении. Кратчайшие расстояния $\text{Np} \cdots \text{Np}$ равны 4.058 и 4.159 Å.

Как и в структурах многих других соединений Np(V), в структуре $[\text{NpO}_2\text{HCOO}]$ (**13**) (см.⁵⁸) каждый ион NpO_2^+ участвует в четырех КК-связях. Однако система КК-связей в соединении **13** необычна. Она объединяет ионы нептуноила в алмазоподобную сетку (рис. 6, b). Координационные полиэдры атомов Np — пентагональные бипирамиды, содержащие в экваториальной плоскости два атома О от соседних ионов NpO_2^+ и три карбоксильных атома О от двух бидентатных хелатно-мостиковых анионов HCOO^- . Расстояния между соседними атомами Np в катионной сетке составляют 3.783 и 4.003 Å.

Кристаллическая структура $\text{NH}_4[\text{NpO}_2\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}$ (**17**) (см.⁶²) содержит тримеры из нептуноил-ионов, монодентатно координированных друг к другу (рис. 7, a). Следовательно, каждый ион NpO_2^+ участвует в двух КК-связях. Координационные полиэдры атомов Np — пентагональные бипирамиды, в экваториальных плоскостях которых располагаются один атом О иона NpO_2^+ и четыре карбоксильных атома кислорода от двух тетраэдратных мостиковых оксалат-ионов. Расстояние $\text{Np} \cdots \text{Np}$ в циклическом тримере равно 4.093 Å.

Наконец, КК-взаимодействие в структуре $[(\text{NpO}_2)_2\text{CH}_2(\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**19**) (см.⁶⁴) обуславливает формирование плоских катионных сеток, содержащих четырех- и восьмичленные циклы (рис. 7, b). Половина ионов NpO_2^+ в сетках играет роль монодентатных лигандов, и одновременно каждый из них координирует два соседних иона нептуноила, молекулу воды и два атома О разных малонат-ионов. Остальные ионы NpO_2^+ являются бидентатными лигандами, в экваториальной плоскости их КП размещаются один атом О иона NpO_2^+ , два карбоксильных атома О от одного аниона $\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$ и две молекулы воды.

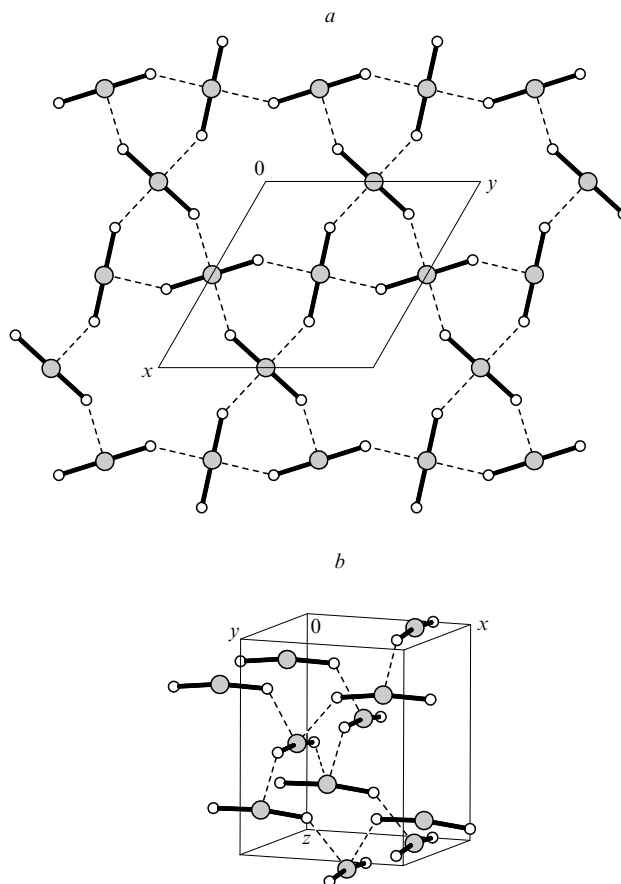


Рис. 6. КК-взаимодействие в структурах соединений **11** (a)⁵⁷ и **13** (b).⁵⁸ Обозначения см. на рис. 3.

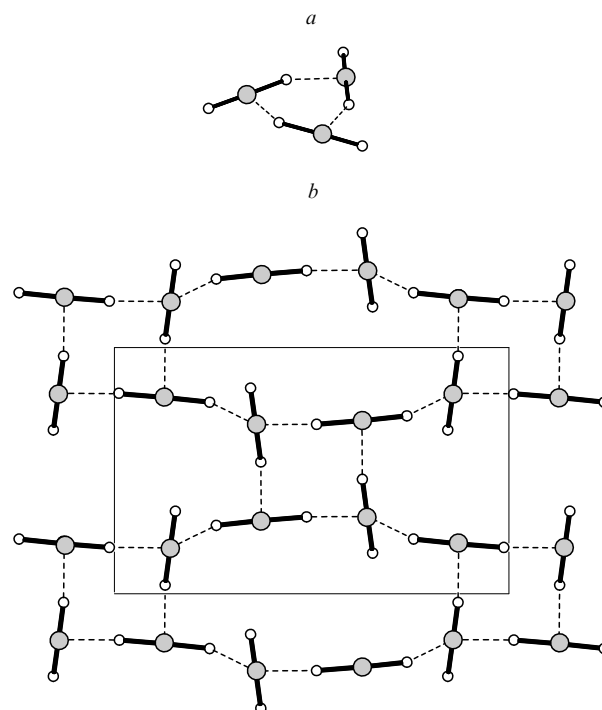


Рис. 7. КК-взаимодействие в структурах соединений **17** (a)⁶² и **19** (b).⁶⁴ Обозначения см. на рис. 3.

Кратчайшие расстояния $\text{Np} \cdots \text{Np}$ в катионной сетке находятся в интервале 4.182–4.234 Å.

Из приведенных выше данных видно, что КК-взаимодействие — это широко распространенное явление в твердых соединениях Np(V) . Оно нередко выступает как фактор, определяющий структуру кристаллов. Ниже перечислены некоторые общие закономерности, характеризующие данное явление.

1. Во всех изученных соединениях Np(V) каждая КК-связь образуется через мостиковый атом кислорода, который принадлежит одной из взаимодействующих нептуноильных групп. При этом индивидуальность ионов NpO_2^+ не исчезает, поскольку межатомные расстояния $\text{Np}—\text{O}$ в КК-связях значительно различаются ($l_1 \ll l_3$, обозначения см. в примечании к табл. 1). Данное заключение подтверждается и тем фактом, что при образовании КК-связей геометрия координационного окружения ионов NpO_2^+ в экваториальной плоскости меняется незначительно.

2. При образовании КК-связей наблюдается значительное изменение расстояний $\text{Np}—\text{O}$ в ионах NpO_2^+ . Это обусловлено электростатическими силами: отрицательный эффективный заряд на атоме кислорода притягивается к координирующему центру, имеющему высокий положительный заряд. Последний одновременно вызывает отталкивание атомов Np , участвующих в КК-связях. В итоге расстояние l_1 в ионе NpO_2^+ становится заметно больше l_2 . Среднее значение разности $l_1 - l_2$ по данным табл. 1 составляет 0.04 Å. Колебание этой величины можно объяснить влиянием состава и структуры соединений на распределение эффективных зарядов в NpO_2^+ .

3. Длина связи атома кислорода иона NpO_2^+ с координирующим центром (l_3 в табл. 1) колеблется в пределах 2.33–2.54 Å. Среднее значение l_3 , равное 2.45 Å, близко к длинам связей между атомами Np и атомами O от различных лигандов, координируемых ионами NpO_2^+ в экваториальной плоскости.

4. Атомы Np , участвующие в КК-связях, могут иметь различные КП, но чаще всего это пентагональные бипирамиды (см. табл. 1).

5. Ионы NpO_2^+ могут принимать участие в образовании одной или более (до четырех) КК-связей. По этому признаку их можно подразделить на 8 разновидностей, схематически изображенных на рис. 8. Данные разновидности могут встречаться в структурах соединений Np(V) в разных комбинациях. Так, ионы NpO_2^+ типа *a* и *b* присутствуют в виде димеров в соединениях **8** и **21**. Взаимная координация ионов типа *c* обеспечивает образование димеров в соединении **1**, циклических тримеров в соли **17** и зигзагообразных цепочек в соединениях **9**, **14**, **18** и **23**. Комбинация друг с другом ионов NpO_2^+ типа *h* приводит к образованию плоских (соединения **4**,

11, **12**, **15**, **16**, **20** и **22**) или трехмерных (соединения **5** и **13**) катионных сеток. Ионы нептуноила типов *d* и *e* встречаются только в соединениях **3** и **7** соответственно. Комбинации ионов NpO_2^+ типов *f* и *g* найдены в структурах солей **2** и **10**.

Образование той или иной системы КК-связей в структуре соединений Np(V) зависит от многих факторов, из которых наиболее важными представляются следующие:

— природа анионных или молекулярных лигандов в экваториальной плоскости ионов NpO_2^+ , участвующих в КК-связях;

— число и природа внешнесферных катионов в случае двойных солей Np(V) ;

— количество молекул воды в структуре соединений Np(V) ;

— условия получения соединений.

Влияние природы лигандов, находящихся в экваториальной плоскости ионов NpO_2^+ , на их КК-взаимодействие хорошо видно на примере структур двойных меллитата^{43,44} и пиромеллитата⁶⁹ натрия и Np(V) . В первом соединении КК-связи присутствуют, а во втором их нет, хотя характер координации лигандов в том и другом случае сходен. Это может быть обусловлено различными величинами зарядов на указанных анионах. Типичная картина влияния природы лигандов на КК-взаимодействие ионов нептуноила наблюдается также в случае солей **16** и **14**. И ацетат, и гликолят Np(V) имеют сходный состав, но в решетке первого соединения присутствуют плоские катионные сетки из ионов NpO_2^+ типа *h*, а во втором — зигзагообразные цепочки из ионов нептуноила типа *c*.

Катион-катионное взаимодействие ионов NpO_2^+ в двойных солях Np(V) обычно слабее по сравнению с простыми соединениями. Вероятно, это обусловлено наличием электростатического взаимодействия ионов NpO_2^+ с внешнесферными катионами, что затрудняет взаимную координацию первых. Как и следовало ожидать, влияние однозарядных катионов (M^+) на КК-взаимодействие ионов NpO_2^+ уменьшается в ряду $\text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ \approx \text{K}^+ > \text{Cs}^+$. Например, в структуре соли $\text{Na}[\text{NpO}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁷⁰ КК-связи отсутствуют, в то время как в подобном по химической природе соединении $\text{NH}_4[\text{NpO}_2\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}$ (**17**) присутствуют циклические тримеры ионов NpO_2^+ .

Катион-катионное взаимодействие в двойных солях Np(V) существенно зависит не только от природы катионов M^+ , но и от их числа, т.е. от соотношения $\text{M}^+ : \text{NpO}_2^+$ в составе соединения. С ростом этого соотношения увеличивается насыщение координационной сферы NpO_2^+ анионными лигандами, что, безусловно, затрудняет образование КК-связей. Примером может служить соединение $\text{Cs}_3[\text{NpO}_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (см.⁷¹), в структуре которого КК-связи отсутствуют.

Увеличение числа молекул воды в составе соединений Np(V) обычно вызывает значительное ослабление КК-взаимодействия. Так, каждый ион NpO_2^+ в соединении **20** участвует в формировании четырех КК-связей, а в структуре соединения **18** на один ион нептуноила приходятся две КК-связи. Отмеченный эффект можно объяснить образованием водородных связей между атомами кислорода ионов NpO_2^+ и молекулами H_2O , которые препятствуют КК-взаимодействию.

Условия синтеза нередко оказывают определяющее влияние на состав соединений Np(V) , а следовательно, и на присутствие и характер КК-связей в их структурах. Например, из формиатных растворов в гидротермальных условиях кристаллизуются соли **12** и **13** при 120 и 160°C соответственно. Эти соединения, как отмечалось выше, имеют принципиально различную систему КК-связей.

К сожалению, перечисленные выше закономерности носят качественный характер и не позволяют однозначно

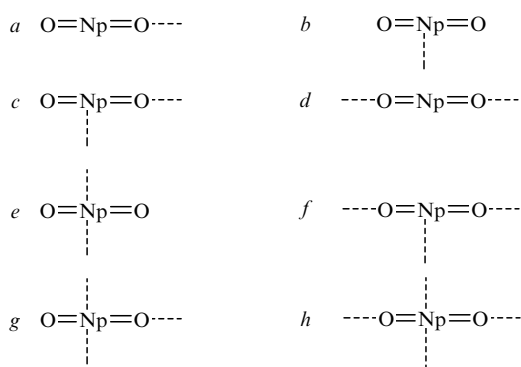


Рис. 8. Классификация ионов NpO_2^+ в зависимости от числа и характера КК-связей.

предсказать характер КК-взаимодействия в структуре новых соединений Np(V) . В то же время они помогают высказывать некоторые предположения о присутствии и типе КК-связей в соединениях известного состава, но неизвестной структуры.

III. Влияние катион-катионных связей на свойства соединений Np(V)

1. Кристаллизация и растворение

Катион-катионное взаимодействие в кристаллических соединениях Np(V) оказывает существенное влияние на их свойства. В частности, многие соединения с КК-связями своеобразно ведут себя при растворении и кристаллизации. Вероятно, это обусловлено участием КК-связей в формировании бесконечных кристаллических структур. Данное заключение можно подтвердить рядом примеров. Так, в работе⁷² было отмечено, что растворимость двойных оксалатов Np(V) общего состава $\text{M}\text{NpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где M^+ — ион аммония или щелочного металла, заметно снижается при хранении в течение нескольких суток. Впоследствии⁷³ было показано, что это явление обусловлено медленным превращением указанных соединений в простой оксалат $(\text{NpO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Сравнительно низкая растворимость и малая скорость образования последнего, несомненно, связаны с присутствием в нем цепочечной системы КК-связей.⁶³

Типичная картина изменения растворимости вследствие формирования бесконечной системы КК-связей наблюдается в случае осаждения простых формиатов Np(V) .^{58, 74} Растворы NpO_2OH в избытке HCOOH с концентрацией $[\text{NpO}_2^+] = 0.1 - 0.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ могут оставаться прозрачными при комнатной температуре в течение нескольких часов. Затем начинается медленная кристаллизация $\text{NpO}_2\text{HCOO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворимость которого при 23°C и $[\text{HCOOH}] = 0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ составляет $5.32 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. С повышением температуры до 65°C растворимость существенно не меняется, но при нагревании на кипящей водяной бане из насыщенных растворов выпадают кристаллы соединения **12**, растворимость которого при $[\text{HCOOH}] = 0.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ равна $2.42 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (100°C). Выше 140°C моногидрат **12** переходит в безводную соль **13**, и концентрация Np(V) в жидкой фазе опять заметно снижается.

Подобный характер кристаллизации различных гидратов наблюдается также в синтезах простых солей NpO_2^+ с сульфат-,^{50, 51, 75} ацетат-,⁷⁶ бензоат-^{60, 77} и другими карбоксилат-ионами.^{59, 78, 79} В целом медленное образование и растворение осадков, а также их довольно низкая растворимость в воде и органических растворителях являются характерными чертами соединений Np(V) с бесконечной системой КК-связей. Такие соединения обычно негигроскопичны.

2. Электронные спектры поглощения

Катион-катионное взаимодействие оказывает специфическое влияние на оптические свойства соединений Np(V) . Это подтверждено измерением электронных спектров поглощения (ЭСП) более 30 простых и комплексных солей нептуноила с установленной структурой.^{55, 56, 77–87} Сравнение ЭСП кристаллических соединений с КК-связями и без них, а также со спектрами соответствующих растворов позволило выявить ряд интересных закономерностей.^{81, 88, 89} Одна из них касается влияния симметрии КП атома Np в соединении на его ЭСП. Как отмечалось выше, наиболее распространенными КП в соединениях нептуноила являются пентагональная и, реже, гексагональная бипирамиды. Экспериментальные данные показали, что в ЭСП всех кристаллических солей Np(V) с пентагонально-бипирамидальным кислород-

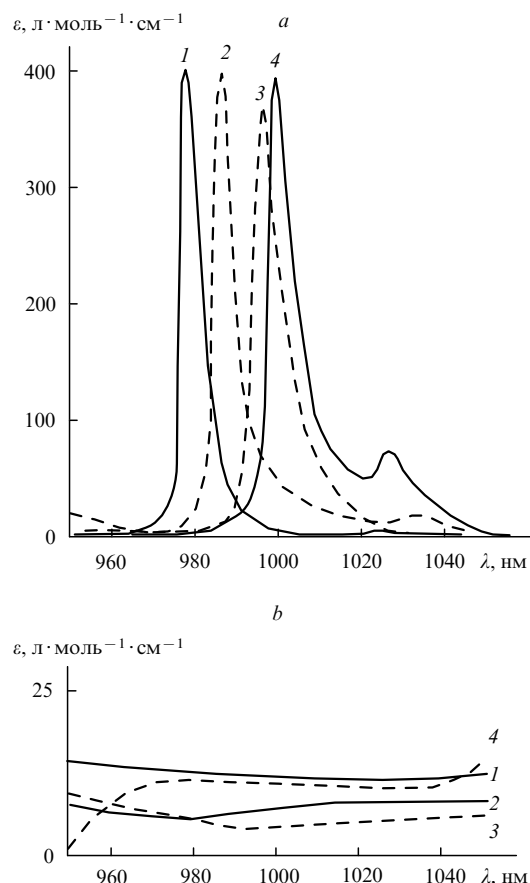


Рис. 9. Электронные спектры поглощения ионов и соединений Np(V) : а — NpO_2^+ (aq) (1), соединения **24** (2), **28** (3) (см.⁸⁴), **12** (4) (см.⁸²); б — $\text{NH}_4[\text{NpO}_2(\text{HCOO})_2]$ (1) (см.⁷⁴); $\text{K}[\text{NpO}_2\text{CO}_3]$ (2) (см.⁸¹); $\text{Cs}_2[\text{NpO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ (3) (см.⁸²), соединение **11** (4) (см.⁵⁷).

ным окружением центрального атома (симметрия D_{5h}) присутствуют узкие интенсивные полосы поглощения в интервале 970–1050 нм, сходные с основной полосой в ЭСП гидратированных ионов NpO_2^+ (рис. 9,а). Если же КП атома Np является гексагональной бипирамидой, узкие полосы поглощения в указанной области отсутствуют (рис. 9,б). Эта картина имеет простое объяснение.⁹⁰ В centrosymmetric поле лигандов (включая D_{6h}) в соответствии с правилами Лапорта $f-f$ -переходы строго запрещены. Если же в КП (например, в пентагональной бипирамиде) центра инверсии нет, то вероятность $f-f$ -переходов становится значительной, и в итоге в ЭСП соответствующих соединений актинидов появляются узкие и достаточно интенсивные полосы.

Максимальные значения молярных коэффициентов экстинкции (ϵ_m) в ЭСП соединений в кристаллическом состоянии и в растворах различаются незначительно. Лишь в случае аморфных, как гидроксид Np(V) , или плохо закристаллизованных образцов наблюдаются заниженные величины ϵ_m .⁸⁹

Учитывая сходство ЭСП нептуноила в водных растворах и в кристаллических соединениях с симметрией КП центрального атома D_{5h} , можно сделать вывод, что гидратационное число (h) ионов NpO_2^+ в разбавленных водных растворах равно 5. Предположения о величине $h = 6$ или 4, принятые в некоторых публикациях,^{33, 77, 91} следует считать ошибочными.⁹² Данное заключение верно и по отношению к ионам AmO_2^+ , в ЭСП водных растворов которых наблюдаются узкие и достаточно интенсивные полосы $f-f$ -переходов. Более того, влияние симметрии КП на ЭСП соединений

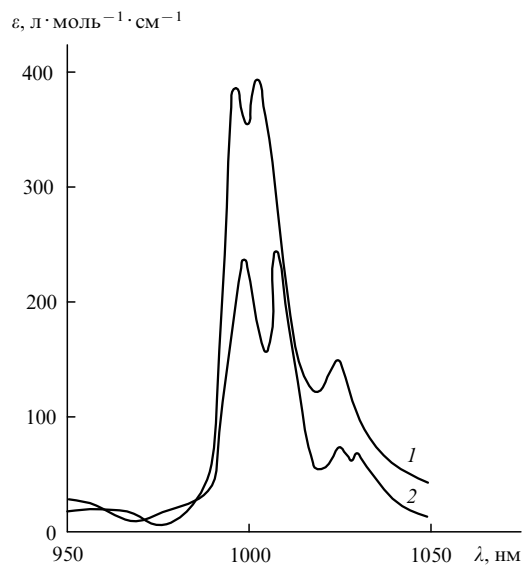


Рис. 10. Электронные спектры поглощения соединений **4** (1) и **6** (2) (см.⁵²).

PuO_2^{2+} остается таким же, как в случае нептуноила. Это было подтверждено измерениями ЭСП некоторых двойных оксалатов Pu(VI) (см.⁹³). Следовательно, величина h для плутонила равна 5, как и для других актинильных ионов.

В ЭСП кристаллических соединений с симметрией КП $\text{Np } D_{5h}$ иногда наблюдается расщепление основной полосы поглощения (рис. 10).^{66, 78, 80, 85} Это свидетельствует о присутствии в структуре соединений неэквивалентных нептуноильных групп. Однако отсутствие указанного расщепления вовсе не является критерием эквивалентности ионов NpO_2^+ в кристаллической решетке. Например, в структуре соединения **15** имеются 4 разновидности ионов нептуноила, но в ЭСП этого соединения основная полоса поглощения не расщеплена, а только слегка уширена.⁷⁷

Если в структуре соединения Np(V) КП центрального атома не имеет центра инверсии, то максимум основной полосы поглощения в ЭСП кристалла обычно сдвинут в длинноволновую область по сравнению со спектром раствора. Величина этого сдвига ($\Delta\lambda_m$) зависит от природы лигандов в экваториальной плоскости ионов NpO_2^+ и наличия КК-связей. В отсутствие последних положение максимумов полос поглощения примерно одинаково в ЭСП кристаллических соединений и растворов соответствующих комплексов, сдвиг полос при переходе от кристаллов к растворам не выходит за пределы ± 5 нм (табл. 2).

Совершенно иная картина наблюдается в том случае, если в структуре соединения Np(V) проявляется КК-взаимодействие. В такой ситуации полоса поглощения в ЭСП кристаллов достаточно сильно смещена в длинноволновую область по сравнению со спектрами соответствующих комплексов в растворах. Величина смещения зависит от характера КК-связей. Если ион нептуноила выступает в роли монодентатного лиганда, то величина $\Delta\lambda_m$ находится в пределах 8–17 нм (табл. 3). В случае бидентатной координации ионов NpO_2^+ $\Delta\lambda_m$ составляет 15–39 нм (табл. 4). В кристаллических решетках некоторых соединений присутствуют одновременно моно- и бидентатно координированные ионы нептуноила. В ЭСП таких соединений основная полоса поглощения расщепляется на две компоненты с четко различающимися сдвигами полос в длинноволновую область. Ярким примером подобной ситуации служит ЭСП соединения **19**.

Таблица 2. Характеристики ЭСП кристаллических соединений Np(V) с известными структурами без КК-связей.

Соединение	λ_m , нм	$\Delta\lambda_m$, нм	Ссылки
$\text{Na}[\text{NpO}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (24)	989	2	70, 84
$\text{Cs}_3[\text{NpO}_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (25)	986	1	71, 80
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{NpO}_2(\text{SO}_4)] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (26)	989	4	80, 94
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{NpO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (27)	1000	4	84, 95
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{NpO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (28)	992	–4	84, 95
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{NpO}_2\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (29)	996	4	86

Таблица 3. Положение полос в ЭСП соединений с монодентатной координацией NpO_2^+ .

Соединение	λ_m , нм	$\Delta\lambda_m$, нм	Ссылки
$[\text{NpO}_2\text{ClO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (9)	991	10	55
$[\text{NpO}_2\text{CH}_2(\text{OH})\text{COO}(\text{H}_2\text{O})]$ (14)	1004	16	59, 79
$\text{NH}_4[\text{NpO}_2\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 2.67 \text{H}_2\text{O}$ (17)	997	8	62, 84
$[(\text{NpO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (18)	1002	17	63
$[(\text{NpO}_2)_2\text{CH}_2(\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (19)	999	14	64
$[(\text{NpO}_2)_2(\text{DMSO})_7(\text{H}_2\text{O})_2][\text{ClO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (21)	995	11	66
$[\text{NpO}_2\text{NO}_3(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$ (23)	1002	–	68

В ходе систематических измерений ЭСП кристаллических соединений NpO_2^+ были обнаружены некоторые необычные факты. Так, в спектрах хроматов Np(V) ^{83, 96–98} присутствуют интенсивные широкие полосы, сильно (> 40 нм) сдвинутые в длинноволновую область. Этот сдвиг вызван не КК-взаимодействием, что подтверждено рентгеноструктурными исследованиями.^{96–98} Вероятно, в хроматах Np(V) имеет место некоторое смещение электронной плотности с атомов Np на анионы CrO_4^{2-} благодаря высокой окислительной способности последних.

Другая аномалия обнаружена в спектре кристаллического Np_2O_5 ,⁹⁹ в котором присутствует широкая сложная полоса, сильно сдвинутая в ИК-область (рис. 11). Очевидно, нептуноильная группировка в структуре Np_2O_5 значительно ослаблена или вообще отсутствует.

В заключение следует отметить, что описанные выше закономерности часто позволяют предсказать присутствие и характер КК-связей в структуре новых соединений Np(V) на основе измерения их ЭСП. Такие предсказания были сделаны для ряда соединений нептуноила, включая хлорид,⁸⁵ оксалаты,⁸⁴ малонаты,⁷⁸ бензоаты⁷⁷ и фталаты.⁸⁷ Все они впоследствии получили подтверждение в результате определения строения указанных соединений рентгеноструктурным

Таблица 4. Положение полос в ЭСП соединений с бидентатной координацией NpO_2^+ .

Соединение	λ_m , нм	$\Delta\lambda_m$, нм	Ссылки
$[(\text{NpO}_2)_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (4)	999; 1005	17; 23	50, 80
$[(\text{NpO}_2)_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})]$ (5)	1007; 1021	25; 39	51, 80
$[\text{NpO}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ (6)	1000; 1009	19; 28	52, 85
$[(\text{NpO}_2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10)	996	15	56
$[\text{NpO}_2\text{HCOO}(\text{H}_2\text{O})_2]$ (12)	1003	21	58, 82
$[\text{NpO}_2\text{HCOO}]$ (13)	1008	26	58, 82
$[\text{NpO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$ (15)	1009	27	60, 77
$[(\text{NpO}_2)_2\text{CH}_2(\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (19)	1007	22	64, 78
$[(\text{NpO}_2)_2\text{CH}_2(\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (20)	1006; 1015	25; 37	65, 78
$[(\text{NpO}_2)_2\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (22)	1007	23	67, 87

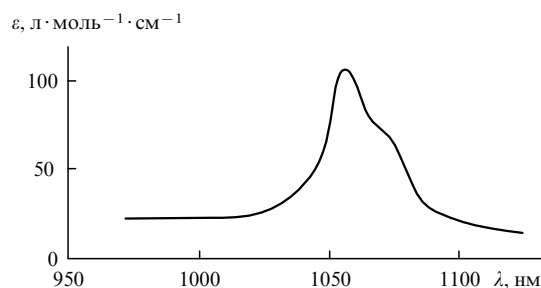


Рис. 11. Электронный спектр поглощения кристаллического Np_2O_5 .⁹⁹

анализом монокристаллов.^{52, 60, 62–65, 67} Конечно, подобные предсказания носят только общий характер. Измерения ЭСП кристаллических соединений Np(V) и выводы на их основе не следует принимать за альтернативу другим методам исследования. Это лишь первая стадия изучения строения вновь синтезированных соединений Np(V) .

3. Инфракрасные и другие спектры

В работах^{100, 101} было показано, что ИК-спектры ряда простых солей Np(V) характеризуются интенсивными и широкими полосами антисимметричных (ν_{as}) колебаний непутоиловой группировки. Это явление было объяснено образованием водородных связей между молекулами воды и атомами кислорода ионов непутоила. Однако благодаря структурным исследованиям в настоящее время известно, что простые соли Np(V) обычно содержат КК-связи. Отсюда можно сделать заключение, что широкие интенсивные полосы NpO_2^+ в рассматриваемых соединениях обусловлены именно КК-взаимодействием. Такой вывод подтверждается результатами измерений ИК-спектров многих соединений Np(V) с установленной структурой.^{58, 66, 68, 75–79, 87} На рис. 12 на нескольких примерах показано четкое различие полос ν_{as} в ИК-спектрах солей непутоила в отсутствие (b) и при наличии (a) КК-связей.

Еще одной особенностью ИК-спектров соединений Np(V) с КК-связями в кристаллической структуре является значительный сдвиг полос ν_{as} в низкочастотную область. Величина сдвига зависит от числа и характера КК-связей. Она находится в определенной корреляции с изменениями за счет КК-взаимодействия межатомных расстояний $\text{Np}—\text{O}$ и длинно-

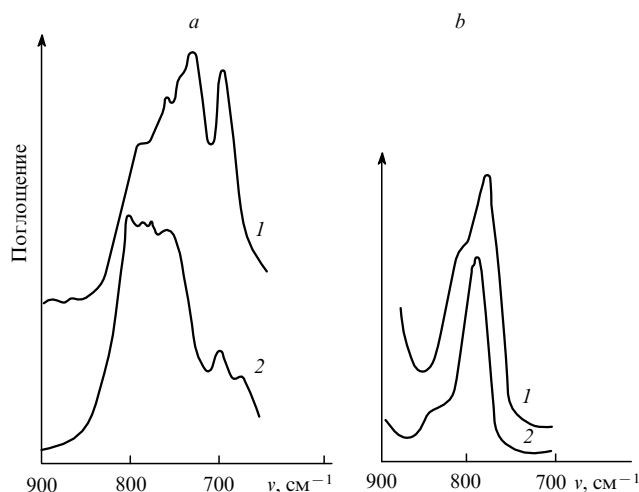


Рис. 12. ИК-спектры некоторых соединений Np(V) (см.⁷⁸): a — соединений **20** (1) и **19** (2) с КК-связями; b — $\text{NH}_4[\text{NpO}_2\text{CH}_2(\text{COO})_2]$ (1) и $\text{Cs}[\text{NpO}_2\text{CH}_2(\text{COO})_2]$ (2), КК-связи отсутствуют.

волнового сдвига полос в ЭСП (табл. 5). К сожалению, эта корреляция носит только качественный характер, что отчасти обусловлено трудностью определения точного положения максимумов сложных широких полос ν_{as} иона непутоила в ИК-спектрах соединений с КК-связями. С другой стороны, межатомные расстояния $\text{Np}—\text{O}$ изменяются в сравнительно узких пределах и точность их измерения недостаточно высока.

В ряде публикаций^{24, 43, 49, 58, 87, 93, 102} приведены сведения о мёссбауэровских спектрах соединений Np(V) с КК-связями в структуре. Однако в этих работах не отмечены какие-либо эффекты в спектрах, которые можно было бы отнести исключительно к КК-взаимодействию.

Весьма интересный результат был получен при изучении магнитных свойств соединения **14**.¹⁰³ Измерения низкотемпературной магнитной восприимчивости этой соли, в структуре которой имеется система КК-связей в виде искаженной квадратной сетки,⁵⁸ привели к обнаружению ферромагнитного перехода при 12 К. Ранее ферромагнетизм соединений Np(V) не наблюдали. Есть основания полагать, что в ходе дальнейшего изучения магнитных свойств соединений Np(V) с КК-связями будут получены новые интересные результаты.

Таблица 5. Корреляция между положением полос в ЭСП, длиной связей $\text{Np}—\text{O}$ и ν_{as} в ИК-спектрах для соединений Np(V) с КК-связями.

Соединение	λ_m , нм	$\Delta\lambda_m$, нм	$\text{Np}—\text{O}$, Å	ν_{as} , cm^{-1}	Ссылки
$[(\text{NpO}_2)_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (4)	999; 1005	17; 23	1.830; 1.851 ^a	768; 760	50, 75
$[\text{NpO}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ (6)	1000; 1009	19; 28	1.835; 1.840 ^a	768	52
$[\text{NpO}_2\text{ClO}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ (9)	991	10	1.810; 1.860	808; 776	55
$[\text{NpO}_2\text{HCOO}(\text{H}_2\text{O})]$ (12)	1003	21	1.846; 1.850	764	58
$[\text{NpO}_2\text{HCOO}]$ (13)	1008	26	1.857; 1.915	740	58
$[\text{NpO}_2\text{CH}_2(\text{OH})\text{COO}(\text{H}_2\text{O})]$ (14)	1004	16	1.828; 1.801	802	59, 79
$[\text{NpO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.75 \text{ H}_2\text{O}$ (15)	1009	27	1.82–1.87 ^a	745	60, 67
$\text{NH}_4[\text{NpO}_2\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 2.67 \text{ H}_2\text{O}$ (17)	997	8	1.825; 1.887	794	62, 84
$[(\text{NpO}_2)_2\text{CH}_2(\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (19)	1007	22	1.840; 1.828 ^a	805; 765	64, 78
$[(\text{NpO}_2)_2\text{CH}_2(\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (20)	1006; 1015	25; 37	1.840; 1.870 ^a	760; 725	65, 78
$[(\text{NpO}_2)_2(\text{DMSO})_7(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (21)	995	11	1.86	800	66
$[(\text{NpO}_2)_2\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (22)	1007	23	1.850; 1.843 ^a	755	67, 87
$[\text{NpO}_2\text{NO}_3(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$ (23)	1002	—	1.859	790; 778	68

^a В этих случаях длины связей $\text{Np}—\text{O}$ для отдельных видов ионов NpO_2^+ усреднены.

IV. Катион-катионное взаимодействие в соединениях других актинидных ионов

Взаимная координация ионов UO_2^{2+} была впервые обнаружена при определении кристаллической структуры безводного UO_2Cl_2 (30) методом нейтронной дифрактометрии.¹⁰⁴ Это соединение имеет ромбическую решетку, в которой ионы уранила посредством КК-взаимодействия образуют бесконечные зигзагообразные цепочки подобно ионам NpO_2^{2+} в структурах соединений 9, 14, 18 или 23. Каждый ион UO_2^{2+} участвует в двух КК-связях, выступая в роли монодентатного лиганда по отношению к другому иону.

Подобные бесконечные зигзагообразные цепочки были выявлены в структуре UO_2MoO_4 (31).¹⁰⁵ Кроме того, следует учесть, что все безводные соли общего состава UO_2EO_4 , где $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Cr}, \text{Mo}$ и W , по данным порошковой рентгенографии изоструктурны.^{106–108} Следовательно, в их кристаллических решетках имеются одинаковые цепочечные системы КК-связей.

Другая система КК-связей была найдена в гексафторацетилацетонате уранила $\text{UO}_2(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2$ (32).¹⁰⁹ Его кристаллическая структура, как и структура соединения 17, содержит циклические тримеры из ионов уранила. Однако в данном случае все ионы UO_2^{2+} в тримерах кристаллографически неэквивалентны. Приведены^{110, 111} также достаточно веские аргументы в пользу наличия КК-связей в других β -дикетонатах уранила, структура которых пока не установлена.

В работе¹¹² были обнаружены КК-связи в достаточно сложном и необычном по структуре оксотиолатном комплексе уранила $(\text{HNEt}_3)_2[(\text{UO}_2)_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{SC}_5\text{NH}_4)_6] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ (33). В этом соединении четырехядерный анион состоит из двух одинаковых фрагментов, $(\text{UO}_2)_2(\text{SC}_5\text{NH}_4)_3^-$, в которых уранильные группы образуют КК-связи типа $\text{O}=\text{U}=\text{O} \cdots \text{U}$. Фрагменты связаны друг с другом двумя мостиковыми атомами кислорода. Таким образом, при формировании КК-связей в комплексном анионе два иона UO_2^{2+} играют роль монодентатных лигандов, а два других — только координирующих центров.

Катион-катионное взаимодействие в других соединениях уранила пока не обнаружено. Однако имеются определенные основания полагать, что КК-связи могут быть выявлены при изучении структур ряда безводных солей уранила с анионами, которые не обладают высокой координационной емкостью в роли лигандов.

Характер и влияние КК-взаимодействия в уранильных и нептуноильных соединениях аналогичны. В обоих случаях КК-связи образуются через мостиковые атомы кислорода, удаленные от атомов An на разное расстояние ($l_1 \ll l_3$, табл. 6). Формирование КК-связей сопровождается также значительным увеличением межатомного расстояния $\text{U}—\text{O}$ в ураниле. Среднее значение разности $l_1 - l_2$ при этом составляет 0.06 Å. Расстояние $\text{U}—\text{O}$ до атома кислорода сосед-

Таблица 6. Межатомные расстояния $\text{U}—\text{O}$ (Å) в структурах соединений уранила при наличии КК-связей.^a

Соединение	l_1	l_2	l_3	Ссылки
UO_2Cl_2 (30)	1.78	1.73	2.52	104
UO_2MoO_4 (31)	1.808	1.758	2.508	105
$\text{UO}_2(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2$ (32)	1.79	1.72	2.47	109
	1.72	1.68	2.54	
	1.81	1.71	2.48	
$(\text{HNEt}_3)_2[(\text{UO}_2)_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{SC}_5\text{NH}_4)_6] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ (33)	1.838	1.771	2.488	112

^a $\text{O} \equiv l_2 \text{ U } \equiv l_1 \text{ O} \cdots l_3 \text{ U}$.

него уранил-иона в экваториальной плоскости равно в среднем 2.51 Å, что несколько больше, чем в случае уранильных комплексов с различными кислородными лигандами. Отсюда можно сделать вывод, что при формировании КК-связей ион UO_2^{2+} выступает как достаточно слабый лиганд.

Сведения о наличии КК-связей в структурах соединений других An(V) и An(VI) (кроме Np(V) и U(VI)) в литературе в настоящее время отсутствуют. Попытки синтезировать NpO_2MoO_4 , так же как NpO_2EO_4 с $\text{E} = \text{S}, \text{Cr}$ или W , которые, вероятно, были бы изоструктурны UO_2MoO_4 , оказались безуспешными вследствие восстановления Np(VI) до пятивалентного состояния. Несмотря на это, вероятность обнаружения КК-взаимодействия в некоторых безводных соединениях нептунила исключать полностью не следует.

Были предприняты попытки синтезировать соединения Am(V) , аналогичные солям Np(V) с известной структурой. Установлено,¹¹³ что условия выделения и строение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AmO}_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{NpO}_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в котором нет КК-связей, практически одинаковы. Однако соединение $(\text{AmO}_2)_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ не изоструктурно ни одному простому сульфату Np(V) , содержащему КК-связи. Было также обнаружено,¹¹⁴ что Am(V) в отличие от Np(V) не осаждается из концентрированных формиатных растворов в виде солей $\text{AmO}_2\text{HCOO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а медленно превращается в плохо растворимый $\text{Am}(\text{HCOO})_3$. Все эти результаты с большой вероятностью могут быть объяснены значительным ослаблением КК-взаимодействия при переходе от NpO_2^{2+} к AmO_2^{2+} . Тем не менее получение некоторых соединений Am(V) с КК-связями в структуре нельзя считать совсем невозможным. Действительно, ионы AmO_2^{2+} в растворах могут выступать в роли слабых лигандов при КК-взаимодействии с высокозарядными катионами, в то время как уранил-ион такой способности не проявляет. Вместе с тем некоторые кристаллические соединения U(VI) , как отмечалось выше, содержат КК-связи в своих структурах.

Поскольку Pu(V) и в особенности U(V) обладают достаточно высокой склонностью к КК-взаимодействию в растворах, то следует ожидать наличия КК-связей в структуре некоторых их соединений. Последние, видимо, должны быть, подобно $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NpO}_2\text{F}_4$ (см.³), солями подпадающих анионов с кинетически стабильными катионными комплексами PuO_2^{2+} и UO_2^{2+} с Cr^{3+} или Rh^{3+} . Получение соединений с взаимной координацией катионов PuO_2^{2+} или UO_2^{2+} представляется достаточно затруднительным вследствие высокой склонности Pu(V) и U(V) к диспропорционированию.

V. Сравнение катион-катионного взаимодействия в растворах и кристаллических соединениях актинидов

Как было отмечено во введении, различные аспекты КК-взаимодействия в растворах рассмотрены во многих публикациях. Особое внимание было уделено выяснению природы этого явления. Некоторые авторы высказывали предположение, что КК-взаимодействие сводится к особому виду незавершенных окислительно-восстановительных реакций между AnO_2^{2+} и «активными» катионами.^{7, 13, 14, 19, 20, 22, 23, 25} В пользу такой трактовки был выдвинут ряд доводов. В частности, утверждалось, что образование комплексов за счет КК-взаимодействия NpO_2^{2+} с U(VI) , Fe(III) , Th(IV) ,¹³ In(III) ²⁰ и AmO_2^{2+} с U(VI) ⁷ не подчиняется закону действующих масс. Кроме того, в ЭСП NpO_2^{2+} (см.^{14, 20}) и AmO_2^{2+} (см.⁷) в присутствии некоторых «активных» катионов наблюдаются широкие полосы в интервале 600–900 нм, которые были отнесены к поглощению фотонов, приводящему к образованию «электронно-дырочных пар». Экспериментально установленное ослабление КК-взаимодействия в ряду $\text{UO}_2^{2+} > \text{NpO}_2^{2+} > \text{AmO}_2^{2+}$ было объяснено^{7, 25} возрастанием

окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих пар An(VI)/An(V) . Несостоятельность этих и других аргументов^{14,15} была убедительно доказана в серии исследований,^{26,29–35} в которых одновременно обосновано утверждение о том, что КК-взаимодействие в растворе является процессом комплексообразования между ионами AnO_2^+ и «активными» катионами. Однако характер этого процесса остался дискуссионным. Для объяснения природы КК-взаимодействия в растворах на основе результатов многочисленных экспериментов были выдвинуты две альтернативные концепции.^{2,29,32–35} По первой из них КК-взаимодействие является процессом замещения молекул воды во внутренней сфере «активного» катиона актиноильными атомами кислорода. Вторая концепция предполагает внешнесферное взаимодействие катионов через промежуточный лиганд, такой как H_2O или ClO_4^- . В пользу первого предположения можно выдвинуть следующие доводы.

1. Образование КК-комплексов ионов AnO_2^+ с $\text{Cr}_{\text{aq}}^{3+}$ (см.^{2,9}) и $\text{Rh}_{\text{aq}}^{3+}$ (см.³) протекает медленно, что типично для внутрисферного замещения молекул H_2O различными лигандами в указанных «активных» катионах.

2. Результаты изучения КК-взаимодействия NpO_2^{2+} с UO_2^{2+} методом ЯМР (см.³³) находятся в хорошем согласии с гипотезой об образовании внутрисферного комплекса Т-образной формы (перпендикулярное расположение линейных групп AnO_2^{n+}).

3. Основная полоса в ЭСП гидратированных ионов NpO_2^{2+} при 980 нм смещается в присутствии «активных» катионов на 9–17 нм в длинноволновую область.^{1–3,8} Такой большой сдвиг может быть вызван либо прямым участием кислорода нептуноил-ионов в химической связи, либо вхождением в экваториальную плоскость ионов NpO_2^{2+} достаточно сильных лигандов, а молекулы H_2O и анионы ClO_4^- к таковым не относятся.

4. Частоты колебаний в ИК-^{28,100,101} и КР-спектрах^{31,34} NpO_2^{2+} претерпевают существенные изменения при КК-взаимодействии. Эти изменения имеют такой же характер, как и в случае ЭСП.

5. Межатомное расстояние $\text{An}\cdots\text{An}$ в КК-комплексах NpO_2^{2+} с UO_2^{2+} , равное 4.2 Å,^{32,35} удивительно близко к сумме длины связи $\text{Np}-\text{O}$ в нептуноиле (~ 1.8 Å) и типичного расстояния между атомом U и атомами кислорода лигандов в экваториальной плоскости уранила (~ 2.4 Å).

Перечисленные аргументы представляют внешнесферную модель КК-взаимодействия маловероятной, хотя полностью ее не исключают. В связи с этим следует отметить несколько неожиданное получение отрицательных значений энтальпии и энтропии КК-взаимодействия NpO_2^{2+} с Rh(III) (см.³), Cr(III) (см.⁹) и U(VI) (см.⁴⁰), что обычно характерно для внешнесферного комплексообразования актинидов. Однако эти результаты могут быть объяснены большей энергией гидратации КК-комплексов по сравнению с исходными соединениями благодаря образованию биядерного комплекса с высоким и специфически распределенным зарядом.

Убедительное подтверждение внутрисферного характера КК-комплексных ионов AnO_2^+ вытекает из приведенных выше данных по изучению КК-взаимодействия в кристаллических соединениях Np(V) . Действительно, во всех случаях КК-связи в кристаллах осуществляются путем прямого вхождения кислорода нептуноил-иона в координационную сферу соседнего иона NpO_2^+ . С другой стороны, имеется очевидная аналогия между КК-взаимодействием AnO_2^+ в растворах и кристаллических соединениях. Это особенно четко видно из сравнения ЭСП КК-комплексов NpO_2^{2+} в растворах и кристаллическом состоянии. Как уже отмечалось, смещение полос поглощения ионов Np(V) при образовании КК-комплексов в растворах находится в пределах

9–17 нм. Практически такой же сдвиг наблюдается в ЭСП кристаллических соединений с монодентатной взаимной координацией ионов NpO_2^+ (см. табл. 3). Кроме того, межатомные расстояния $\text{Np}\cdots\text{Np}$ при КК-взаимодействии ионов нептуноила в растворах хлорной кислоты^{32,35} и в твердом $[\text{NpO}_2\text{ClO}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ (см.⁵⁵) близки друг к другу и равны ~ 4.2 Å. Следовательно, имеются все основания полагать, что КК-взаимодействие актиноильных ионов в растворах и кристаллах протекает одинаковым образом. Вместе с тем эти процессы имеют свою специфику, обусловленную следующими факторами.

1. КК-взаимодействие в растворах обычно сводится к образованию биядерных комплексов. Тримерные или более крупные (т.е. с большим числом ядер) частицы были обнаружены только в очень концентрированных ($c > 0.5$ моль $\cdot$ л⁻¹) растворах перхлората Np(V) .^{31,34} В противоположность этому для кристаллических соединений нептуноила весьма характерно формирование бесконечных систем КК-связей (цепочек, лент, плоских или трехмерных сеток). Из 23 соединений, перечисленных в табл. 1, только в структурах соединений 1 и 21 содержатся димерные ионы.

2. Взаимная координация ионов AnO_2^{2+} или их КК-взаимодействие с другими «активными» катионами (исключая AnO_2^+) в водных растворах не наблюдается. В то же время в структуре ряда кристаллических соединений уранила (см. табл. 6) присутствуют КК-связи. Это явление можно объяснить довольно малым эффективным зарядом на атомах кислорода в ионах AnO_2^{2+} . В результате последние не способны вытеснять молекулы H_2O из координационных сфер «активных» катионов в водных средах. Однако некоторые соединения U(VI) с КК-связями можно выделить из органических растворов или получить «сухими» методами.

3. В ходе систематических структурных исследований было замечено, что присутствие в структурах соединений Np(V) большого числа молекул воды ведет к ослаблению КК-связей и к преобладанию монодентатной координации ионов NpO_2^+ . Эта тенденция усиливается при переходе от кристаллов к водным растворам. Ее можно объяснить образованием водородных связей атомов кислорода нептуноил-ионов с молекулами H_2O . Данное предположение подтверждается усилением КК-взаимодействия при замене воды на растворители, которые менее склонны быть донорами протонов.^{14,39}

Отсутствие бесконечных систем КК-связей и их ослабление в водных растворах обуславливает относительно малое влияние КК-взаимодействия на ЭСП Np(V) в концентрированных водных растворах.^{32,35} Вероятно, те же причины совместно с большим значением разности $I_3 - I_1$ лежат в основе некоторых особенностей КР-спектров Np(V) в растворах.^{31,34,36}

Таким образом, можно сделать вывод, что КК-взаимодействие актиноильных ионов в растворах, как и в кристаллах, протекает через внутрисферную координацию AnO_2^+ «активными» катионами. Различие состоит только в интенсивности этих процессов.

* * *

Из приведенных данных следует, что КК-взаимодействие ионов NpO_2^+ широко распространено в соединениях Np(V) с изученными структурами. Оно оказывает существенное влияние на физико-химические характеристики соединений, в частности на кинетику выделения и растворения, электронные и ИК-спектры и т.д. Число соединений Np(V) , в структуре которых обнаружены КК-связи, постоянно увеличивается. В то же время структурные данные для других пятивалентных актинидов, в том числе для PuO_2^+ , отсутствуют. Таким образом, весьма актуальна проблема разви-

тия препаративной химии соединений Pu(V), которая до настоящего времени остается крайне бедной. Решение этой проблемы, несомненно, внесет существенный вклад в координационную химию актинидов.

Литература

1. J.C.Sullivan, J.C.Hindman, A.J.Zielen. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3373 (1961)
2. J.C.Sullivan. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4256 (1962)
3. R.K.Murmann, J.C.Sullivan. *Inorg. Chem.*, **6**, 892 (1967)
4. T.W.Newton, F.B.Baker. *Inorg. Chem.*, **1**, 368 (1962)
5. G.Gordon. *Inorg. Chem.*, **2**, 1277 (1963)
6. T.W.Newton, M.J.Burkhart. *Inorg. Chem.*, **10**, 2323 (1971)
7. А.Г.Рыков, А.А.Фролов. *Радиохимия*, **17**, 187 (1975)
8. T.W.Newton, F.B.Baker. *J. Phys. Chem.*, **67**, 1425 (1963)
9. J.C.Sullivan. *Inorg. Chem.*, **3**, 315 (1964)
10. T.W.Newton, F.B.Baker. *Inorg. Chem.*, **4**, 1166 (1965)
11. J.C.Sullivan, R.C.Thompson. *Inorg. Chem.*, **6**, 1795 (1967)
12. J.C.Sullivan, M.J.Burkhart. *J. Phys. Chem.*, **72**, 2675 (1968)
13. А.Г.Рыков, А.А.Фролов. *Радиохимия*, **14**, 709 (1972)
14. А.Г.Рыков, А.А.Фролов. *Радиохимия*, **14**, 717 (1972)
15. A.Ekstrom, Y.Farrar. *Inorg. Chem.*, **11**, 2610 (1972)
16. C.Lavallee, T.W.Newton. *Inorg. Chem.*, **11**, 2616 (1972)
17. A.Ekstrom. *Inorg. Chem.*, **12**, 2455 (1973)
18. A.Ekstrom. *Inorg. Chem.*, **13**, 2237 (1974)
19. А.Г.Рыков, А.А.Фролов. *Радиохимия*, **16**, 803 (1974)
20. А.Г.Рыков, А.А.Фролов. *Радиохимия*, **16**, 556 (1974)
21. E.J.Hinderberger, R.C.Thompson. *Inorg. Chem.*, **14**, 784 (1975)
22. А.А.Фролов, А.Г.Рыков. *Радиохимия*, **17**, 287 (1975)
23. А.Г.Рыков, А.А.Фролов. *Радиохимия*, **18**, 58 (1976)
24. D.G.Karraker, J.A.Stone. *Inorg. Chem.*, **16**, 2979 (1977)
25. А.А.Фролов, А.Г.Рыков. *Радиохимия*, **21**, 329 (1979)
26. C.Madic, B.Guillaume, J.C.Morisseau, J.P.Moulin. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 1027 (1979)
27. А.А.Фролов, А.Г.Рыков. *Радиохимия*, **21**, 598 (1979)
28. В.А.Водоватов, Л.Г.Маширов, Д.Н.Суглобов. *Радиохимия*, **21**, 830 (1979)
29. B.Guillaume, D.E.Hobart, J.Y.Bourges. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 3295 (1981)
30. B.Guillaume, G.M.Begun, R.L.Hahn, A.H.Narten. In *11èmes Journées des Actinides*. (Proceedings). Jesolo Lido, Italy, 1981. P. 91
31. B.Guillaume, G.M.Begun, R.L.Hahn. In *Abstracts of Reports of the International Conference «Actinides-81»*. Pacific Grove, USA, 1981. P. 102
32. B.Guillaume, A.H.Narten, R.L.Hahn. In *Abstracts of Reports of the International Conference «Actinides-81»*. Pacific Grove, USA, 1981. P. 105
33. В.А.Глебов, М.Ф.Тихонов. *Коорд. химия*, **8**, 48 (1982)
34. B.Guillaume, G.M.Begun, R.L.Hahn. *Inorg. Chem.*, **21**, 1159 (1982)
35. B.Guillaume, R.L.Hahn, A.H.Narten. *Inorg. Chem.*, **22**, 109 (1983)
36. C.Madic, G.M.Begun, D.E.Hobart, R.L.Hahn. *Radiochim. Acta*, **34**, 195 (1983)
37. Г.В.Ионова, В.Г.Першина, В.И.Спицын. *Журн. неорг. химии*, **28**, 3113 (1983)
38. В.А.Водоватов, Л.Г.Маширов. *Радиохимия*, **26**, 264 (1984)
39. В.П.Шилов, Т.Н.Бухтиярова. *Радиохимия*, **33** (5), 87 (1991)
40. В.Е.Stout, G.R.Choppin, F.Nectoux, M.Pagès. *Radiochim. Acta*, **61**, 65 (1993)
41. N.J.Stoyer, D.C.Hoffman, R.J.Silva. *Radiochim. Acta*, **88**, 279 (2000)
42. Г.В.Ионова, В.Г.Першина, Н.И.Сураева. *Радиохимия*, **31** (1), 11 (1989)
43. A.Cousson, S.Dabos, H.Abazli, F.Nectoux, J.Jové, M.Gasperin, M.Pagès. In *Abstracts of the 1st International Conference on Chemistry and Technology of Lanthanides and Actinides*. Venice, 1983. P. 99
44. A.Cousson, S.Dabos, H.Abazli, F.Nectoux, M.Pagès, G.Choppin. *J. Less-Common Met.*, **99**, 233 (1984)
45. A.Cousson. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **41**, 1758 (1985)
46. С.В.Томилин, Ю.Ф.Волков, Р.Ф.Мелкая, В.И.Спирыков, И.И.Капшуков. *Радиохимия*, **28**, 304 (1986)
47. С.В.Томилин, Ю.Ф.Волков, В.И.Спирыков, И.И.Капшуков. *Стереохимия координационных соединений пятивалентных актинидов*. ЦНИИ Атоминформ, Москва, 1988
48. Н.Н.Крот, Д.Н.Суглобов. *Радиохимия*, **31** (6), 1 (1989)
49. М.С.Григорьев. Дис. д-ра хим. наук. ИФХ РАН, Москва, 1995
50. М.С.Григорьев, А.И.Яновский, А.М.Федосеев, Н.А.Буданцева, Ю.Т.Стручков, Н.Н.Крот, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **300**, 618 (1988)
51. М.С.Григорьев, Н.А.Батурин, Н.А.Буданцева, А.М.Федосеев. *Радиохимия*, **35** (2), 29 (1993)
52. М.С.Григорьев, А.А.Бессонов, Н.Н.Крот, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков. *Радиохимия*, **35** (4), 17 (1993)
53. М.С.Григорьев, И.А.Чарушникова, А.М.Федосеев, Н.А.Буданцева, Н.А.Батурин, Л.Л.Регель. *Радиохимия*, **33** (4), 19 (1991)
54. М.С.Григорьев, Н.А.Батурин, А.М.Федосеев, Н.А.Буданцева. *Коорд. химия*, **20**, 552 (1994)
55. М.С.Григорьев, Н.А.Батурин, А.А.Бессонов, Н.Н.Крот. *Радиохимия*, **37**, 15 (1995)
56. М.С.Григорьев, И.А.Чарушникова, Н.Н.Крот, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков. *Журн. неорг. химии*, **39**, 179 (1994)
57. I.A.Charushnikova, M.S.Grigoriev, N.N.Krot, A.I.Yanovski, Yu.T.Struchkov. In *«24èmes Journées des Actinides»*. (Proceedings). Oberburgl, Austria, 1994. P. 32
58. М.С.Григорьев, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков, А.А.Бессонов, Т.В.Афонасьева, Н.Н.Крот. *Радиохимия*, **31** (4), 37 (1989)
59. М.С.Григорьев, И.А.Чарушникова, Н.А.Батурин, Н.Н.Крот. *Журн. неорг. химии*, **40**, 732 (1995)
60. N.N.Krot, I.A.Charushnikova, M.S.Grigoriev. In *«22èmes Journées des Actinides»*. (Program and Abstracts). Mèribel, France, 1992. P. 35
61. И.А.Чарушникова, В.П.Перминов, С.Б.Кацер. *Радиохимия*, **37**, 493 (1995)
62. М.С.Григорьев, А.А.Бессонов, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков, Н.Н.Крот. *Радиохимия*, **33** (5), 46 (1991)
63. М.С.Григорьев, И.А.Чарушникова, Н.Н.Крот, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков. *Журн. неорг. химии*, **41**, 539 (1996)
64. М.С.Григорьев, И.А.Чарушникова, Н.Н.Крот, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков. *Радиохимия*, **35** (4), 24 (1993)
65. М.С.Григорьев, И.А.Чарушникова, Н.Н.Крот, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков. *Радиохимия*, **35** (4), 31 (1993)
66. И.А.Чарушникова, Н.Н.Крот, З.А.Старикова. *Радиохимия*, **42**, 397 (2000)
67. И.А.Чарушникова, Н.Н.Крот, З.А.Старикова. *Радиохимия*, **43**, 434 (2001)
68. Г.Б.Андреев, Н.А.Буданцева, М.Ю.Антипин, Н.Н.Крот. *Коорд. химия*, **28**, 465 (2002)
69. F.Nectoux, H.Abazli, J.Jové, A.Cousson, M.Pagès, M.Gasperin, G.Choppin. *J. Less-Common Met.*, **97**, 1 (1984)
70. С.В.Томилин, Ю.Ф.Волков, Г.И.Висящева, И.И.Капшуков. *Радиохимия*, **26**, 734 (1984)
71. М.С.Григорьев, А.И.Яновский, А.М.Федосеев, Н.А.Буданцева, Ю.Т.Стручков, Н.Н.Крот. *Радиохимия*, **33** (2), 17 (1991)
72. А.Д.Гельман, В.И.Блохин, Т.Н.Бухтиярова, Н.Н.Крот. *Журн. неорг. химии*, **15**, 1899 (1970)
73. В.Г.Зубарев, Н.Н.Крот. *Радиохимия*, **23**, 857 (1981)
74. А.И.Логвись, А.А.Бессонов, Н.Н.Крот. *Радиохимия*, **36**, 6 (1994)
75. Н.А.Буданцева, А.М.Федосеев, М.С.Григорьев, Т.И.Потемкина, Т.В.Афонасьева, Н.Н.Крот. *Радиохимия*, **30**, 607 (1988)
76. А.А.Бессонов, М.С.Григорьев, Т.В.Афонасьева, Н.Н.Крот. *Радиохимия*, **31** (4), 33 (1989)
77. И.А.Чарушникова, Т.В.Афонасьева, В.П.Перминов, Н.Н.Крот. *Радиохимия*, **34** (6), 7 (1992)
78. Н.Н.Крот, И.А.Чарушникова, Т.В.Афонасьева, М.С.Григорьев. *Радиохимия*, **35** (2), 14 (1993)

79. И.А.Чарушникова, Т.В.Афонасьева, Н.Н.Крот. *Радиохимия*, **37**, 9 (1995)
80. А.А.Бессонов, Н.А.Буданцева, А.М.Федосеев, В.П.Перминов, Т.В.Афонасьева, Н.Н.Крот. *Радиохимия*, **32** (5), 24 (1990)
81. Н.Н.Крот, А.А.Бессонов, В.П.Перминов. *Докл. АН СССР*, **312**, 1402 (1990)
82. А.А.Бессонов, Т.В.Афонасьева, Н.Н.Крот. *Радиохимия*, **32** (5), 31 (1990)
83. А.М.Федосеев, Н.А.Буданцева, М.С.Григорьев, В.П.Перминов. *Радиохимия*, **33** (4), 7 (1991)
84. А.А.Бессонов, Н.Н.Крот. *Радиохимия*, **33** (3), 35 (1991)
85. А.А.Бессонов, Т.В.Афонасьева, Н.Н.Крот. *Радиохимия*, **33** (3), 47 (1991)
86. И.А.Чарушникова, Н.Н.Крот, З.А.Старикова. *Радиохимия*, **43**, 438 (2001)
87. M.Saeki, M.Nakada, T.Yamashita, T.Nakamoto, N.N.Krot. *Radiochim. Acta*, **80**, 89 (1998)
88. N.N.Krot, A.A.Bessonov, M.S.Grigoriev. In «21èmes Journées des Actinides». (Program and Abstracts). Montechoro, Portugal, 1991. P. 169
89. А.А.Бессонов. Дис. канд. хим. наук. ИФХ РАН, Москва, 1991
90. J.L.Ryan. In *MTP International Review of Science. Vol. 7*. (Ed. K.W.Bagnall). Butterworth, London; University Park Press, Baltimore, 1972. P. 323
91. В.А.Глебов, Т.М.Никитина, М.Ф.Тихонов. *Радиохимия*, **19**, 277 (1977)
92. А.Ю.Гарнов, Н.Н.Крот, А.А.Бессонов, В.П.Перминов. *Радиохимия*, **38**, 428 (1996)
93. А.А.Бессонов, Н.Н.Крот, Н.А.Буданцева, Т.В.Афонасьева. *Радиохимия*, **38**, 223 (1996)
94. М.С.Григорьев, А.М.Федосеев, Н.А.Буданцева, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков, Н.Н.Крот. *Радиохимия*, **33** (3), 54 (1991)
95. М.С.Григорьев, Н.А.Батурич, Л.Л.Регель, Н.Н.Крот. *Радиохимия*, **33** (2), 19 (1991)
96. М.С.Григорьев, Т.Э.Плотникова, Н.А.Батурич, Н.А.Буданцева, А.М.Федосеев. *Радиохимия*, **37**, 102 (1995)
97. М.С.Григорьев, Н.А.Батурич, А.М.Федосеев, Н.А.Буданцева. *Радиохимия*, **33** (5), 53 (1991)
98. М.С.Григорьев, Т.Э.Плотникова, Н.А.Батурич, Н.А.Буданцева, А.М.Федосеев. *Радиохимия*, **38**, 136 (1996)
99. A.A.Bessonov, N.A.Budantseva, A.M.Fedoseev. In «24èmes Journées des Actinides». (Proceedings). Oberburgl, Austria, 1994. P. 67
100. V.A.Vodovatov, V.B.Kolokoltsov, T.V.Kovaleva, L.G.Mashirov, D.N.Suglovov, V.G.Sles. In *Transplutonium 1975*. North-Holland, Amsterdam, 1976. P. 247
101. В.А.Водоватов, Л.Г.Маширов, Д.Н.Суглобов. *Радиохимия*, **17**, 900 (1975)
102. M.Saeki, M.Nakada, N.M.Masaki, T.Yamashita. In *Abstracts of Reports of the International Conference «Actinides-97»*. Baden-Baden, 1997. T3-P20
103. T.Nakamoto, M.Nakada, A.Nakamura, Y.Haga, Y.Onuki. *Solid State Commun.*, **109**, 77 (1999)
104. J.C.Taylor, P.W.Wilson. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **29**, 1073 (1973)
105. В.Н.Сережкин, В.К.Трунов, Л.Г.Макаревич. *Кристаллография*, **25**, 858 (1980)
106. Л.М.Ковба, В.К.Трунов, А.И.Григорьев. *Журн. структ. химии*, **6**, 919 (1965)
107. В.Н.Сережкин, Л.М.Ковба, В.К.Трунов. *Кристаллография*, **17**, 1127 (1972)
108. N.P.Brandenburg, B.O.Loopstra. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34**, 3734 (1978)
109. J.C.Taylor, A.Ekstrom, C.H.Randall. *Inorg. Chem.*, **17**, 3285 (1978)
110. Г.В.Сидоренко, Р.Б.Душин, Е.К.Легин, Д.Н.Суглобов. *Радиохимия*, **24**, 75 (1982)
111. А.А.Беляева, Р.Б.Душин, Г.В.Сидоренко, Д.Н.Суглобов. *Радиохимия*, **27**, 534 (1985)
112. D.Rose, Y.-D.Chang, Q.Chen, J.Zubieta. *Inorg. Chem.*, **33**, 5167 (1994)
113. А.М.Федосеев, Н.А.Буданцева. *Радиохимия*, **31** (5), 14 (1989)
114. А.В.Ананьев, В.П.Шилов. *Радиохимия*, **26**, 807 (1984)

CATION – CATION INTERACTION IN CRYSTALLINE ACTINIDE COMPOUNDS

N.N.Krot, M.S.Grigoriev

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax + 7(095)335 – 1778

Systematic presentation is given of the data on the structures and properties of actinide crystalline compounds with mutual coordination of AnO_2^+ or AnO_2^{2+} cations. Such cation – cation interaction is shown to be an important factor in formation of crystal structures of a lot of Np(V) and U(VI) compounds. This interaction has essential influence on electron and IR spectra, as well as on other properties of the compounds. Similarities and differences in cation – cation interactions of actinide ions in solutions and crystals are discussed.

Bibliography — 114 references.

Received 27th May 2003