

УДК 546.799—386 : 543.422.274

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. М. ВДОВЕНКО, В. А. ВОДОВАТОВ,
Л. Г. МАШИРОВ, Д. Н. СУГЛОБОВ

ЧАСТОТЫ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ГРУППЫ MO_2^{2+} В КОМПЛЕКСАХ ОКСИКАТИОНОВ АКТИНИДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Устойчивость шестивалентного состояния актинидных элементов в значительной степени определяется прочностью связи металл — кислород в ионе MO_2^{2+} , который является основной формой существования актинидов (VI). Важную информацию о прочности связи M—O дает исследование колебательных спектров актинидовых комплексов. В частности, для уранила известны простые соотношения между силовой постоянной связи M—O (K_{MO}) и различными структурными и энергетическими параметрами связей (^{1а, 6}).

Чтобы получить значения K_{MO} для аналогов уранила — нептунила, плутонила и америцила, в данной работе были измерены и.-к. спектры ряда их комплексов — $\text{RbMO}_2(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cs}_2\text{MO}_2\text{Cl}_4$, $\text{NaMO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ($\text{M} = \text{Np}$,

Т а б л и ц а 1

Частоты валентных колебаний группы MO_2^{2+} (см^{-1}) и силовые постоянные связей M—O (мдин/А) *

Соединение	К. ч. MO_2^{2+}	$\nu_{\text{as}}^{16; 16}$	$\nu_{\text{as}}^{16; 18}$	$\nu_{\text{as}}^{18; 18}$	$\nu_s^{16; 18}$	K_{MO}	$-H_{\text{MO}}$
$\text{K}_2\text{UO}_2\text{F}_5$	5	862	849	821	774	6,16	0,03
$\text{K}_3\text{NpO}_2\text{F}_5$	5	869	853	826	761	6,05	0,20
$\text{K}_3\text{PuO}_2\text{F}_5$	5	875	858	833	770	6,23	0,16
$\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$	4	918	902	873	806	6,80	0,22
$\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$	4	919	898	871	774	6,51	0,46
$\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$	4	923	904	875	773	6,56	0,52
$\text{Cs}_2\text{AmO}_2\text{Cl}_4$	4	891	872	845	768	6,27	0,30
$\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$	6	932	916	866	826	7,08	0,14
$\text{NaNpO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$	6	934	916	887	813	6,97	0,27
$\text{NaPuO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$	6	930	912	884	790	6,75	0,44
$\text{NaAmO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$	6	914	894	868	754	6,34	0,60
$\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$	6	963	944	912	852	7,52	0,16
$\text{RbNpO}_2(\text{NO}_3)_3$	6	962	942	912	831	7,32	0,33
$\text{RbPuO}_2(\text{NO}_3)_3$	6	957	937	909	836	7,33	0,24
$\text{RbAmO}_2(\text{NO}_3)_3$	6	937	915	888	808	6,92	0,32

* Данные для комплексов UO_2^{2+} взяты из работы (^{1в}).

Pu , Am), $\text{K}_3\text{MO}_2\text{F}_5$ ($\text{M} = \text{Np}$, Pu) с примерно 50% замещением O^{16} на O^{18} в группе MO_2^{2+} . Изотопозамещение дает возможность надежно наблюдать в и.-к. спектре обе частоты валентных колебаний группы MO_2^{2+} ν_{as} и ν_s (^{1в}), необходимые для достаточно точного вычисления K_{MO} . Выбор указанных типов комплексов определялся в первую очередь стремлением как можно шире варьировать частоты MO_2^{2+} . Кроме того, триацетаты были включены с целью проверки отнесений частоты ν_s , сделанных Джонсом (²) на основе измерения и.-к. спектров толстых слоев веществ.

Комплексы готовились следующим образом. Триацетаты осаждались из нитратных растворов M(VI) при добавлении избытка насыщенного

раствора NaCH_3COO . Тринитраты получены упариванием в вакууме растворов $\text{M(VI)} + \text{RbNO}_3 + \text{HNO}_3$. Тетрахлориды выделялись при добавлении раствора $\text{CsCl} + \text{HCl}$ к нитратному раствору Np(VI) и Pu(VI) и к $\text{NaAmO}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_3$. Пентафториды осаждаются при обработке нитратных растворов M(VI) близким к насыщенному раствором фторида калия, содержащим окислитель (KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$). Изотоп O^{18} в форме тяжелоокислородной воды вводился в систему на стадии осаждения или растворения гидроокиси Np(VI) и Pu(VI) и на стадии растворения гидроокиси Am(III) . В последнем случае окисление навески в 100–150 мг Am(III) персульфатом аммония проводилось в тяжелоокислородной воде и осуществлялось в два этапа: вначале до $\text{RbAmO}_2\text{CO}_3$ или $\text{CsAmO}_2\text{CO}_3$, а затем до Am(VI) .

Спектры измерялись на спектрометрах ИКС-14А и ИКС-16. Образцы готовились в виде суспензий в вазелиновом масле и гексахлорбутадиене. Материал окон кювет — NaCl , AgCl , ИКС-25. Точность определения частот в случае неперекрывающихся полос оценивается в 2 см^{-1} .

В табл. 1 приведены измеренные частоты валентных колебаний различных изотопных форм иона MO_2^{2+} в его комплексах, а также значения силовых постоянных связи M—O (K_{MO}) и силовых постоянных взаимодействия связей M—O (H_{MO}). На рис. 1 показаны некоторые из полученных спектров, где самые высокочастотные полосы относятся к частоте $\nu_{\text{as}}[\text{O}^{16}\text{MO}^{18}]^{2+}$, далее идут $\nu_{\text{as}}[\text{O}^{16}\text{MO}^{18}]^{2+}$, $\nu_{\text{as}}[\text{O}^{18}\text{MO}^{18}]^{2+}$ и более слабые $\nu_{\text{s}}[\text{O}^{16}\text{MO}^{18}]^{2+}$. Они обозначены соответственно $\nu_{\text{as}}^{16;16}$, $\nu_{\text{as}}^{16;18}$, $\nu_{\text{as}}^{18;18}$ и $\nu_{\text{s}}^{16;18}$. Силовые

постоянные мы вычисляли в предположении линейной изолированной группы $[\text{O}^{16}\text{MO}^{18}]^{2+}$, пренебрегая силовой постоянной взаимодействия угол — связь, по формулам, приведенным в (1^а). Относительно правомочности использования приближения изолированного иона MO_2^{2+} в расчетах см. (3).

Данные табл. 1 показывают следующее.

1. При переходе от одного типа комплексов к другому (вариация состава координационной сферы актиноидного катиона) частоты валентных колебаний MO_2^{2+} изменяются сходным образом для всех M (понижаются от нитратов к фторидам), что свидетельствует в пользу близкого по характеру влияния природы экваториальных лигандов на осевые связи M—O .

2. В сериях одинаковых комплексов частота ν_{as} менее чувствительна к изменению природы M , чем частота ν_{s} .

3. K_{MO} и, следовательно, прочность связи M—O в сериях одинаковых комплексов в целом уменьшается в направлении от урана к америцию. Однако лишь в случае триацетатов это уменьшение монотонно. Для остальных комплексов K_{MO} плутонила сохраняется такой же, как и K_{MO} непутилла, или даже несколько превышает последнюю. H_{MO} изменяется, как правило, симбатно с K_{MO} .

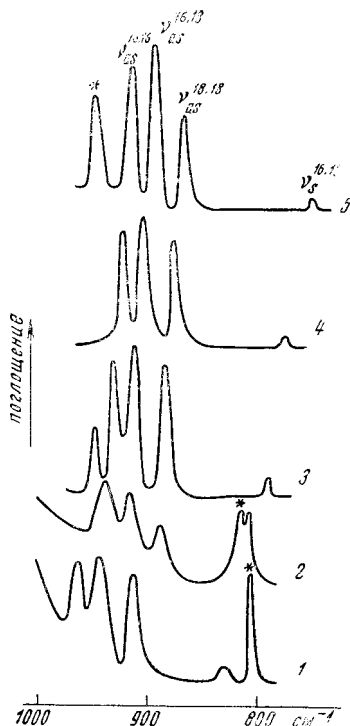


Рис. 1. И.-к. спектры поглощения комплексов оксикатионов актиноидов(VI). Суспензии в вазелиновом масле. 1 — $\text{RbNpO}_2(\text{NO}_3)_3$; 2 — $\text{RbAmO}_2(\text{NO}_3)_3$; 3 — $\text{NaPuO}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_3$; 4 — $\text{Cs}_3\text{PuO}_2\text{Cl}_4$; 5 — $\text{NaAmO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Звездочкой обозначены полосы лигандов и масла

4. Величины силовых постоянных, вычисленные нами из $\nu_{as}^{16;18}$ и $\nu_s^{16;18}$ для триацетатов уранила, нептунила и плутонила, хорошо совпадают с приведенными в (2), подтверждая правильность сделанных Джонсом отнесений частот $\nu_s^{16;18}$. В случае $\text{NaAmO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ в (2) к $\nu_s^{16;18}$ была ошибочно отнесена полоса, лежащая почти на 40 см^{-1} ниже, чем следует из силовых постоянных.

Полученные результаты в целом согласуются с представлениями о природе связи в ураниле и уранилоподобных ионах, развитыми в (4a, 6, 5), но требуют, однако, углубления этих представлений в части, касающейся характера влияния неспаренных электронов на прочность связи в MO_2^{2+} . Согласно (4a), в образовании уранильной связи принимают участие все 5f-, 6d-, 7s- и 7p-орбиты центрального атома и три 2p-орбиты каждого атома кислорода. Формируются следующие молекулярные орбиты: связывающие σ_u^+ , σ_g^+ , π_u , π_g , несвязывающие ϕ_u , δ_u , δ_g , разрыхляющие 2 σ , 2 π , 3 σ , 3 π и т. д. В UO_2^{2+} на молекулярные орбиты переходят 12 электронов, занимая в основном состоянии все связывающие орбиты: $(\sigma_u^+)^2(\sigma_g^+)^2 \cdot (\pi_u)^4(\pi_g)^4$. Это эквивалентно образованию двух тройных связей $\text{O}=\text{U}=\text{O}$. У аналогов уранила сверх 12 связывающих электронов появляются неспаренные электроны на несвязывающих орбитах, что, по мнению авторов (4b), вызывает некоторое, постепенно увеличивающееся с ростом числа неспаренных электронов разрыхление связи в группе MO_2^{2+} , как результат появления в зоне связи дополнительного отрицательного заряда.

С указанной точки зрения довольно трудно понять, почему силовая постоянная K_{MO} плутонила может быть такой же по величине (или даже больше), как и K_{MO} нептунила. Кроме того, не получает объяснения тот известный факт, что несмотря на уменьшение K_{MO} в серии U, Np, Pu, Am межатомное расстояние M—O сокращается (2).

На наш взгляд, основная причина понижения прочности связи M—O в этом ряду заключается в последовательной стабилизации атомных орбит M вследствие того, что неспаренные электроны, поступающие на почти неизмененные атомные f-орбиты металла, недостаточно эффективно экранируют возрастающий заряд ядра. В результате перекрывание валентных орбит M с валентными орбитами атомов кислорода уменьшается — происходит дестабилизация молекулярных орбит MO_2^{2+} . Очевидно, что экранирующее действие неспаренных электронов должно зависеть от характера несвязывающих орбит, на которые они поступают. Именно здесь и появляется возможность немонотонного изменения свойств связи M—O в ионах MO_2^{2+} , различающихся природой металла. Если принять, что неспаренный электрон в NpO_2^{2+} поступает на ϕ_u -орбиту, имеющую большой угловой момент относительно оси иона, то его экранирующее действие в направлении связи M—O будет минимальным. Это приведет к стабилизации атомных орбит нептуния, к уменьшению размеров атома металла (актинидное сжатие) и к ослаблению связи Np—O по сравнению со связью U—O. Следующий электрон в PuO_2^{2+} должен появиться на δ_u -орбите с меньшим угловым моментом относительно оси иона MO_2^{2+} , что позволяет ему более полно компенсировать эффект увеличения заряда ядра в направлении связи M—O. Поэтому можно ожидать, что в PuO_2^{2+} прочность связи будет примерно такой же, как и в NpO_2^{2+} . Вероятно, в AmO_2^{2+} третий неспаренный электрон находится, как и в NpO_2^{2+} , на мало экранирующей орбите (возможно, той же ϕ_u -орбите), поскольку в этом случае мы наблюдаем особенно сильное понижение частот валентных колебаний M—O и одновременно значительное сокращение параметров решетки.

Этот механизм влияния неспаренных электронов на связь M—O с необходимостью предполагает, что в случае пятивалентных актинидов прочность связи M—O в MO_2^+ также будет изменяться немонотонно в ряду U, Np, Pu, Am, но зеркально по отношению к шестивалентным. Ионами с четным числом неспаренных электронов, которые должны характе-

ризоваться относительно большей прочностью связи $M-O$, здесь уже являются NpO_2^+ и AmO_2^+ . Сказанное находит подтверждение в известной зависимости устойчивости ионов MO_2^+ от атомного номера M , а также в характере изменения окислительно-восстановительного потенциала пар ионов $M(V) - M(IV)$, $M(VI) - M(IV)$ и $M(VI) - M(V)$ (⁶, ⁷).

Прочность связи $M-O$ в MO_2^{2+} зависит не только от числа неспаренных электронов, но, как известно, в еще большей степени от поля экваториальных лигандов. Имеющихся данных недостаточно, чтобы с уверенностью судить о том, какие свойства лигандов определяют монотонность или немонотонность зависимости K_{MO} от M и насколько типичен случай триацетатов. Однако можно предполагать, что именно сильное и «плотное» поле лигандов (большая электронодонорная способность лиганда, высокое координационное число) может нивелировать влияние неспаренных электронов на связь $M-O$. В частности, следует ожидать, что поле лигандов будет понижать энергию орбит неспаренных электронов и соответственно уменьшать их экранирующее действие. Этот эффект должен сильнее всего отразиться на прочности связи $M-O$ (уменьшить ее) в ионах PuO_2^{2+} и AmO_2^{2+} , в которых неспаренный электрон занимает δ_u -орбиту. В результате излом зависимости K_{MO} от M может исчезнуть.

Авторы признательны Н. М. Александрову, А. С. Кривохатскому и Н. В. Сквородкину за помощь, оказанную при выполнении работы.

Поступило
1 VIII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Вдовенко, Л. Г. Маширов, Д. Н. Суглобов, ДАН, а) 161, 1299 (1966); б) 174, 382 (1967); в) 185, 824 (1969). ² L. H. Jones, J. Chem. Phys., 23, 2105 (1955). ³ В. М. Вдовенко, И. Н. Ладыгин, Д. Н. Суглобов, Журн. прикл. спектроскоп., 15, 1105 (1971). ⁴ S. P. McGlynn, J. K. Smith, J. Mol. Spectroscopy, а) 6, 164 (1961); б) 6, 188 (1961). ⁵ М. Е. Дяткина, В. П. Марков и др., ЖНХ, 6, 575 (1961). ⁶ Ю. А. Золотов, Радиохимия, 2, 192 (1960). ⁷ А. Г. Рыков, Радиохимия, 10, 725 (1968).