

КОРРЕЛЯЦИЯ ЗНАЧЕНИЙ МЕЖАТОМНЫХ РАССТОЯНИЙ “УРАН-КИСЛОРОД” И “УРАН-ЛИГАНД” В ИОНЕ УРАНИЛА

Е.Н. Кабаева

Накопление результатов структурного исследования кислородсодержащих соединений $U(VI)$ стимулировало появление работ, посвященных изучению возможности определения величины расстояний уран-кислород $R(U=O)$ в ионе уранила UO_2^{2+} , исходя из спектроскопических характеристик соединений. К настоящему времени предложены эмпирические соотношения, связывающие расстояния $R(U=O)$ либо с силовыми постоянными $K(U=O)$ связей $U=O$ в ионах уранила, либо непосредственно с частотами деформационных или валентных колебаний групп UO_2^{2+} .

Ранее [1] нами были проанализированы спектрально-структурные данные для 80 соединений $U(VI)$ с расстояниями $R(U=O)$ в диапазоне 0.163–0.208 нм и установлены зависимости, характеризующие взаимосвязь $R(U=O)$ и частот асимметричных валентных колебаний групп UO_2 .

Целью данной работы являлось нахождение корреляции значений межатомных расстояний уран-кислород и уран-лиганд в ионе уранила.

Анализ структурных данных для 114 кислородсодержащих соединений урана показал определенную зависимость между соотношениями длин связей уран-кислород $R(U=O)$ и уран-лиганд $R(U-Lig)$. Здесь имеется тенденция уменьшения отношения $r = 2R(U=O)/[2R(U=O)+(n-2)R(U-Lig)]$ и роста величин R и $(n-2)R(U-Lig)$ с уменьшением $R(U=O)$ в комплексе, где $R = [2R(U=O) + (n-2)R(U-Lig)/n]$ – среднее межатомное расстояние в комплексе, n – число атомов в первой координационной сфере урана. Для диапазона расстояний $R(U=O)$ от 0.16 до 0.19 нм они могут быть аппроксимированы линейными зависимостями вида

$$\begin{aligned} r &= 0.095 + 0.358 \cdot R(U=O), \\ R &= -0.296 + 0.899 \cdot R(U=O), \\ R(U-Lig) &= \frac{-0.098 + 0.297 \cdot R(U=O)}{n-2}. \end{aligned}$$

Корреляции между R , $(n-2)R(U-Lig)$ и частотой асимметричных валентных колебаний (UO_2^{2+}) не наблюдается.

В.И. Спицин и сопр. [2] отмечают, что по значениям межатомных расстояний $R(U=O)$ и $R(U-Lig)$ кислородные соединения урана можно разделить на три группы:

$$\begin{aligned} \text{группа 1:} \quad & 0.74 < \frac{R(U=O)}{R} < 0.86, \\ \text{группа 2:} \quad & 0.86 < \frac{R(U=O)}{R} < 0.96, \\ \text{группа 3:} \quad & 0.96 < \frac{R(U=O)}{R} < 1.07. \end{aligned}$$

К первому типу относятся соединения, содержащие ураниловую группу UO_2^{2+} , ко второму – соединения типа $M(I)_2UO_4$ и $M(II)UO_4$, к третьему – $M(I)_4UO_5$ и $M(II)_4UO_5$. Меньшим значениям $R(U=O)/R$ соответствуют более ковалентные связи $U-Lig$ и большие заселенности 5f- АО. Таким образом, в ряду кислородных соединений $U(VI)$ уранаты должны быть более ионными по сравнению с другими комплексными соединениями урана (КСУ).

Анализ абсолютных конфигураций комплексов металлов показал, что замещение лигандов типа



индуцирует изменение парциальных вкладов порядков связей, что в свою очередь приводит к изменению как длин связей $R(Me-Lig)$, так и углов между ними. Следовательно, взаимное влияние лигандов может быть причиной наблюдаемых закономерностей и для комплексов урана $U(VI)$, причем 5f-электронная структура урана накладывает свою специфику на эффекты взаимного влияния лигандов первой координационной сферы – возникает прин-

ципиальная разница в проявлении эффекта транс-влияния по сравнению с соединениями d-элементов. Следовательно, для КСУ в модели последовательного замещения



следует ожидать деформации уранилового комплекса, упрочнения аксиальных связей $\text{U}=\text{O}$ и удлинения экваториальных связей $\text{U}-\text{Lig}$. При этом повышение ионности связи $\text{U}-\text{Lig}$ будет способствовать усилению транс-влияния ураниловых кислородов.

Литература:

1. Кабаева Е.Н. Корреляция межатомных расстояний и частот валентных колебаний “уран-кислород” в комплексах $\text{U}(\text{VI})$. //Тезисы докладов VIII Республиканской научной конференции студентов и аспирантов по ФКС. Гродно: ГрГУ.- 2000.- С. 139-140.
2. Сницин В.И., Ионова Г.В., Першина В.Г. О некоторых особенностях химии урана // Ж. неорг. химии.- 1986.- Т. 31.- С. 2758-2763.