

# 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

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

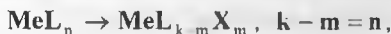
Корреляции между  $R$ ,  $(n-2)R(U-Lig)$  и частотой асимметричных валентных колебаний ( $UO_2^{2+}$ ) не наблюдается.

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:

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

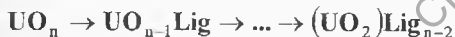
К первому типу относятся соединения, содержащие ураниловую группу  $UO_2^{2+}$ , ко второму – соединения типа  $M(I)_2UO_4$  и  $M(II)UO_4$ , к третьему –  $M(I)_4UO_5$  и  $M(II)_4UO_5$ . Меньшим значениям  $R(U=O)/R$  соответствуют более ковалентные связи  $U-Lig$  и большие заселенности 5f- АО. Таким 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.