

УДК 546.791.6

ЭНЕРГЕТИКА И ПРИРОДА СВЯЗИ В БЕЗВОДНЫХ  
СОЕДИНЕНИЯХ УРАНИЛА С АЦИДОЛИГАНДАМИ

Кобец Л. В., Умреико Д. С.

Рассмотрена энергетика взаимодействия иона уранила с ацидогигандами в ряду безводных кристаллических комплексных солей уранила. С использованием представлений об электроотрицательности взаимодействующих частичек проведена оценка степени ионности связей  $UO_2^{2+}$  с анионами (примерно 60–70%), что позволяет рассчитать вклад электростатического взаимодействия в энергию кристаллической решетки безводных солей. Показано, что частоты валентных колебаний иона уранила в его комплексах с ацидогигандами не обнаруживают каких-либо корреляций с основностью и электроотрицательностью ионов. Колебательные характеристики иона уранила зависят от многих параметров (структуры комплекса, симметрии молекулы, природы ацидогиганда, вибрационного катиона и др.).

Библиография — 72 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1867
II. Энергия решеток комплексных солей уранила	1870
III. Оценка вклада электростатического взаимодействия $UO_2^{2+}$ с ацидогигандами	1872
IV. Анализ частот колебаний иона $UO_2^{2+}$ в его комплексах с ацидогигандами	1875

## I. ВВЕДЕНИЕ

Проблема природы связей в соединениях уранила остается по-прежнему центральной в химии урана. Она неразрывно связана с пониманием причин чрезвычайной стабильности группировки  $UO_2^{2+}$  в растворах и твердой фазе, а также с особенностями ее взаимодействия с ацидо- и нейтральными лигандами. Ввиду сложности всей задачи в целом — в настоящей работе рассматриваются только связывания иона уранила с ацидогигандами в безводных кристаллических солях.

Прежде чем перейти к непосредственной оценке характера связи иона уранила с ацидогигандами, остановимся кратко на основных этапах в развитии исследований, направленных на понимание природы связей в самой группировке уранила и влияния на них экваториальных лигандов.

Автор работы [1], исходя из принципа, согласно которому, сумма порядков связей, образуемых атомом в соединении, равна его валентности, получил для уранильной группировки кратность связей меньше двух. Затем для объяснения высокой прочности группы  $UO_2^{2+}$  было высказано [2, 3] предположение об участии во взаимодействии также неподеленных электронных пар атомов кислорода, которое повышает кратность связей в группировке  $UO_2$ . Позднее авторы работы [4], также с использованием валентного принципа, предложили несколько иной, чем в [1], способ оценки порядков связей, основанный на допущении равенства суммы порядков связей валентности лишь центрального атома урана. При этом постулировалось, что связь урана с окружающими его частичками является ковалентной, а заряд на атоме урана приближается к нулю ( $+O \equiv U \equiv O^+$ ).

Влияние экваториальных лигандов оказывается на прочности связей в группе  $UO_2$  таким образом, что с увеличением электронодонорных свойств атомов происходит вытеснение неподеленных пар и даже части валентных электронов илового кислорода и снижается порядок связей уран—кислород. Используя соотношение Полинга между средней проч-

ностью связи  $S$  и валентностью иона  $S=V/N$ , где  $V$  — валентность,  $N$  — координационное число, авторы [4—7] оценивали прочность связей в группировке ОУО по уравнению

$$R=R_1-\lg n \quad (1)$$

где  $R$  — длина связи порядка  $n$ ,  $R_1$  — длина связи порядка 1, равная 2,07 Å для ординарной связи в группе  $\text{UO}_3$ . Авторам [4—6] на основании ковалентной модели строения ураниловых соединений удалось объяснить ряд закономерностей в спектральных свойствах некоторых координационных соединений  $\text{U(VI)}$ .

Дальнейшее развитие теории строения уранильных соединений получила в работах Глебова [8], который, подробно анализируя возможности принципа по отношению к соединениям уранила, показал, что при координационных числах  $\text{U(VI)}$ , равных 6, 7 и 8, отношение длины связи к прочности связи является постоянным практически для всех реальных соединений урана. Между расстояниями  $R_{\text{UO}}$  и  $R_{\text{UO}}$  существует связь:

$$R_{\text{UO}}^{N-2} = \langle R_N \rangle^N / R_0^2 \quad (2)$$

где  $\langle R_N \rangle$  — среднее геометрическое между  $R_{\text{UO}}$  и  $R_{\text{UO}}$ , которое почти не изменяется в ряду соединений с одинаковыми координационными числами.

Вместе с тем автором показано [8, 9], что стремление соблюсти валентный принцип приводит к тому, что рассчитанные значения порядков связей в уранильной группировке составляют не более 1,5. В частности, уравнение (1), хорошо применимое к уранатам, гидроксидам и оксидам урана, дает значения порядков связей для комплексных соединений уранила меньше 1,5. Кроме того, отмечено [8], что высокая кратность связей, предполагающая высокую степень делокализации связывающих электронов уранила при заряде урана, близком к нулю, находится в противоречии со структурными данными, согласно которым экваториальные, и в том числе высокозаряженные, отрицательные лиганды располагаются вокруг атома урана, а в структурах  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  [10],  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{UO}_2\text{SeO}_4$  [11],  $\text{UO}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{UO}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{UO}_2\text{WO}_4$  [12] атом кислорода группировки ОУО одновременно является лигандом для соседнего слоя. Сказанное предполагает довольно высокий положительный заряд на атоме урана и отрицательный на атомах кислорода. Предложено следующее распределение зарядов в группировке уранила:  ${}^{-0,6}\text{O}—\text{U}^{3,2}—\text{O}^{-0,6}$ , и высказано предположение, что в действительности оно является более ионным, чем в рамках ковалентной модели.

Обнаружена также аномальная зависимость частот валентных колебаний группы ОУО от межатомных расстояний в этой группировке [8, 9]. Для соединений с кислородсодержащими лигандами с  $R_{\text{UO}}$  в пределах 1,65—1,80 Å значения частот валентных колебаний связей тем меньше, чем короче эта связь. Отмечается, что при соблюдении линейной зависимости между частотами  $v_{as}$  и  $v_s$  группировки  $\text{UO}_2^{2+}$  соотношения между  $K$  (силовой постоянной связи, мдин/Å)  $\text{U}—\text{O}$  и расстоянием  $R_{\text{UO}}$ , выражаемые формулой Беджера  $R_{\text{UO}}=1,08 \cdot K^{-1/3} + 1,17$  и различными модификациями этой формулы ( $K=3,33 \cdot 10^{(2,07-R_{\text{UO}})} - 0,73$ ;  $R_{\text{UO}}=1,993K^{-1/3} + 0,666$ ) [8], для указанных соединений уранила непригодны. Это побудило автора [8] все соединения  $\text{U(VI)}$  условно разделить на две группы. К первой из них отнесены комплексы с кислородсодержащими лигандами, в которых расстояния  $R_{\text{UO}}$  в группировке ОУО не превышает 1,8 Å. Ко второй группе относятся соединения типа уранатов, гидроксидов и оксиды урана. В [8] показано, что для объяснения обнаруженного аномального поведения  $v(\text{UO}_2^{2+})$  в координационных соединениях уранила необходимо учитывать вклад внутренних  $6p$ - и  $6s$ -оболочек в образование химических связей в группировке ОУО, что ранее не принималось во внимание.

Долгое время считалось, что в формировании молекулярных орбиталей уранила принимают участие только  $5f$ -,  $6d$ - и  $7s$ -электроны. Про-

веденный в [13] квазирелятивистский расчет молекулярных орбиталей уранила на основе неэмпирического варианта МО ЛКАО показал, что внутренние атомные  $5p$ -орбитали активно взаимодействуют с орбиталями атома кислорода и их участие приводит к упрочнению связей в группировке уранила. Внутренние молекулярные  $6s$ - и  $5p$ -орбитали обеспечивают  $\sim 30\%$  общей электронной плотности в ураниле, что вероятно, эквивалентно существованию дополнительных валентных возможностей ионов актиноидных элементов. При этом установлено, что изменение расстояния  $R_{\text{UO}}$  не сказывается на заселенности внешних  $7s$ -,  $6d$ - и  $5f$ -орбиталей атома урана, изменяется лишь электронная заселенность  $5p$ -орбиталей. Последние принимают активное участие во взаимодействии с атомами кислорода при  $R_{\text{UO}} \leq 1,8 \text{ \AA}$ , тогда как при больших межатомных расстояниях ( $R_{\text{UO}} \geq 1,8 \text{ \AA}$ ) участие внутренних оболочек урана в образовании связей несущественно.

В координационных соединениях уранила с  $R_{\text{UO}} = 1,7\text{--}1,8 \text{ \AA}$  связь в группировке  $\text{O}_2\text{UO}$  обеспечивается как внешними  $6d$ -орбиталями уранила (образование связей  $6d_v - 2s$  и  $6d_u - 2p_u$  с атомами кислорода), так и внутренними  $5p$ -орбиталями урана (образование связей типа  $5p_v - 2s$ ). При этом внешние и внутренние МО уранила связаны таким образом, что активация внутренних орбиталей приводит к дестабилизации внешних МО [8].

Сложная зависимость наблюдается в распределении электронной плотности. Отсутствие зависимости зарядовой плотности на уране от межатомного расстояния (в пределах  $1,73\text{--}2,79 \text{ \AA}$ ) противоречит традиционным представлениям, согласно которым при увеличении межатомного расстояния заселенность АО уменьшается, снижая ковалентность связей в группировке  $\text{O}_2\text{UO}$  и степень смещения электронной плотности с атомов кислорода на уран.

Для объяснения зависимости частот валентных колебаний группы  $\text{UO}_2$  от  $R_{\text{UO}}$  использованы [8, 14] представления о форме и глубине потенциальной ямы для связей  $\text{O}_2\text{UO}$  в соединениях уранила. Нормальной зависимости между  $\nu_{as}$  и  $R_{\text{UO}}$  отвечает возрастание глубины и крутизны потенциальной ямы при уменьшении расстояния  $R_{\text{UO}}$ , тогда как аномальное поведение соответствует возрастанию глубины потенциальной ямы при уменьшении ее кривизны.

Автор работ [8, 15] также попытался учесть влияние на электронное строение уранильной группировки кристаллического поля лигандов, для чего произвел расчет кластеров с шестью точечными зарядами в экваториальной плоскости уранила. Влияние кристаллического поля характеризовалось соответствующей величиной, которая представляет собой разность энергии кристаллических полей, создаваемых лигандами на атоме урана и на уранильных атомах кислорода. Эти величины оценивали из структурных данных, для уранатов они составляли  $\sim 16\text{--}10 \text{ эВ}$ , а для координационных соединений — менее  $8 \text{ эВ}$ . В результате сделан вывод, что увеличение кристаллического поля экваториальных лигандов в первую очередь влияет на электронную заселенность внешних АО урана, приводя к ее уменьшению. В то же время заселенность внутренних АО урана изменяется менее значительно.

Таким образом, Глебовым [8, 9, 13—18] отмечены основные противоречия, возникающие при интерпретации особенностей связывания в группировке  $\text{O}_2\text{UO}$  в рамках ковалентной модели, а также намечены пути к объяснению аномальных свойств исследуемых соединений. Его выводы относятся преимущественно к изолированной группировке  $\text{O}_2\text{UO}$ , практически не возмущенной реальными лигандами. Последние учитывались только для случая кислородсодержащих лигандов, исключив из рассмотрения класс галогенидов, а также азотсодержащих комплексов уранила. Попрежнему не выяснены вопросы, связанные с неизменностью расстояний  $R_{\text{UO}}$ , которые сохраняются постоянными в пределах  $\sim 1,7\text{--}1,8 \text{ \AA}$ , независимо от координационного числа  $\text{UO}_2^{2+}$ , тогда как  $R_{\text{UO}}$  заметно изменяется при переходе от одного типа комплексов к другому.

При обсуждении прочности связей в комплексах уранила необходимо

также учитывать, какому состоянию вещества она соответствует. Действительно, из анализа данных по взаимодействию иона уранила в водных растворах с такими ацидологандами как  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  следует, что в этом случае образуются слабые комплексы. Их константы устойчивости ( $\lg K_i$ ) составляют  $-0,3$ ,  $-0,1$ ,  $-0,3$ ,  $1,9$  [16—18] соответственно.

## II. ЭНЕРГИИ РЕШЕТОК КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ УРАНИЛА

Понятие об энергии решетки комплексной соли введено Яцимирским [19], который рассматривает ее как изменение внутренней энергии вещества при переходе от твердой соли к ионному газу, состоящему из тех же ионов, что и кристалл. По Яцимирскому [19], энергия решетки может быть оценена из уравнения:

$$E_K = \Delta H_K^0 + \Delta H_A^0 - \Delta H_{KA}^0 \quad (3)$$

где  $\Delta H_K^0$ ,  $\Delta H_A^0$  и  $\Delta H_{KA}^0$  — энталпии образования соответственно газообразных катиона, аниона и кристаллической соли. Поскольку уравнение (3) не связано ни с природой ионов, ни с природой действующих между ними сил, величины энергии решетки, определяемые по уравнению (3) и называемые экспериментальными, вычисляют из экспериментальных термодинамических данных.

Известные к настоящему времени значения теплот образования некоторых безводных комплексных солей, а также теплота образования газообразного иона  $\text{UO}_2^{2+}$ , определенная в [20] ( $\Delta H_{f, 298,15}^0 = 289,2 + 4,8$  ккал/моль), позволили нам рассчитать энергию кристаллических решеток ряда безводных комплексов уранила. Теплоты образования анионов и некоторых солей уранила указываются в справочнике [21] и монографии [19]. Результаты расчета, приведенные в табл. 1, показывают, что энергия решеток солей закономерно увеличивается по мере перехода от перхлората к карбонату уранила. К сожалению, перечень комплексных соединений ограничивается относительно простыми солями уранила, так как в литературе отсутствуют данные по теплотам образования сложных кристаллических соединений и газообразных комплексных анионов, содержащих уранильную группировку. При отсутствии таких данных для расчета энергии взаимодействия ионных решеток мо-

Таблица 1  
Энергии кристаллической решетки соединений уранила

Соединение	$-\Delta H_f^0, \text{ ккал/моль}$	$-\Delta H_{KA}^0, \text{ ккал/моль}$	Ссылки	$E_K^1, \text{ ккал/моль}$	$E_K^2, \text{ ккал/моль}$
$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$	91,5	302,5	[21]	408,7	416,3
$\text{UO}_2\text{Br}_2$	59,9	271,8	[24]	443,2	460,2
$\text{UO}_2\text{Cl}_2$	62,5	297,1	[25]	461,3	479,2
$\text{UO}_2\text{Cl}_2$	62,5	300,0	[26]	464,2	479,2
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	80,0	330,8	[20]	460,0	468,9
$\text{UO}_2(\text{SCN})_2$	11,6	210,1	[21]	476,1	478,3
$\text{UO}_2\text{SO}_4$	178	440,9	[27]	552,1	563,4
$\text{UO}_2\text{SO}_4$	178	451,2	[28]	562,4	563,4
$\text{UO}_2\text{F}_2$	66,9	397,9	[20]	553,3	551,4
$\text{UO}_2\text{F}_2$	66,9	395,5	[29]	550,9	551,4
$\text{UO}_2\text{F}_2$	66,9	394,7	[30]	550,4	551,4
$\text{UO}_2(\text{HCOO})_2$	107,1	447,1	[31]	521,1	511,4
$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	122,0	467,9	[29]	513,4	509,9
$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	122,0	476,1	[32, 33]	521,3	509,9
$\text{UO}_2(\text{OH})_2$	40,0	365,2	[21]	573,4	539,6
$\text{UO}_2\text{CO}_3$	47	405,6	[21]	647,8	631,9

Обозначения:  $-\Delta H_f^0, \text{ А}(\text{г})$  — энталпия образования газообразных анионов,  $-\Delta H_{KA}^0, \text{ к}(\text{г})$  — энталпия образования кристаллической соли,  $E_K^1$  и  $E_K^2$  — энергии решеток комплексных солей уранила, вычисленные по уравнениям Яцимирского и Капустинского соответственно.

жет быть использовано уравнение Капустинского [22], учитывающее только заряды и размеры ионов:

$$E_K = 287,2 \cdot \frac{\Sigma_n Z_K Z_A}{r_K + r_A} \left( 1 - \frac{0,345}{r_K + r_A} \right) \quad (4)$$

где  $\Sigma_n$  — общее число катионов и анионов, образующих молекулу данной соли,  $Z_K$  и  $Z_A$  — формальные заряды ионов,  $r_K$  и  $r_A$  — их радиусы.

Радиус иона уранила по данным [20] равен 1,40 Å. В табл. 1 приведены также результаты расчета энергии решеток солей уранила по уравнению (4). Видно, что величины энергии решеток, вычисленные по уравнению Капустинского, которое учитывает только электростатические взаимодействия между ионами, довольно хорошо согласуются со значениями, полученными из термохимических данных [3, 4].

Яцимирский [23] считает, что в общем виде энергия взаимодействия в комплексном соединении определяется уравнением

$$E_K = E_i + C + E \quad (5)$$

где  $E_i$  — энергия взаимодействия между ионами, вычисленная по уравнению Капустинского,  $E$  — энергия экстраполации кристаллическим полем,  $C$  — энергия формирования ковалентной связи в кристалле.

Из разности  $\Delta E_{\text{ков}} = E_K - E_i$ , как правило, определяют ковалентную составляющую связи катиона с анионом, возникающую за счет частичного переноса заряда. Для рассматриваемых солей  $\Delta E_{\text{ков}}$  не превышает +20 ккал/моль. Эта величина, вероятно, обусловлена не только природой связей в исследуемых соединениях, но и экспериментальными ошибками в определении теплот образование. В целом из табл. 1 следует, что найденные значения энергий решеток солей уранила хорошо согласуются с величинами, полученными из чисто электростатических соображений. На первый взгляд кажется, что зная энергию решеток, можно довольно легко оценить энергию связей иона уранила с ацидологандами в безводных солях. Однако в действительности это сделать весьма сложно, поскольку брутто-составы солей нечего не говорят о способе связывания лигандов и о координационном числе уранила. Указанные соединения являются формально координационно насыщенными, и их нельзя рассматривать как островные структуры. Координационные возможности  $\text{UO}_2^{2+}$  в них реализуются за счет образования полимеров. Это достигается как путем связывания ионов уранила посредством мостиковых лигандов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и т. д.), так и при участии в координации атомов кислорода группировок  $\text{OUO}$  из соседних слоев.

В качестве иллюстрации сошлемся на структурные данные для  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  [10] и соединений типа  $\text{UO}_2\text{ЭO}_4$  (где Э = S, Se, Cr, Mo, W [11, 12]. Координационный полиэдр урана в этих комплексах представляет собой пентагональную бипирамиду, экваториальная плоскость которой образована четырьмя мостиковыми атомами хлора или кислорода группы  $\text{ЭO}_4^{2-}$  и атомом кислорода, выполняющим двойственную роль. В полимерной структуре уранильный атом кислорода, занимающий аксиальную позицию в одном полиэдре, принадлежит к плоскости пентагонального основания другого полиэдра.

Возвращаясь к энергиям кристаллических решеток безводных комплексов уранила (см. табл. 1, 2), отметим, что ряд повышения энергии решеток для основных неорганических анионов достаточно хорошо коррелируют с изменением основности ацидологандов. Показанная на рис. 1 зависимость  $\lg E_K$  от  $\text{p}K_a$ , обработанная по методу наименьших квадратов, может быть описана следующим уравнением:

$$\lg E_K = 0,01 \cdot \text{p}K_a + 2,70 \quad (6)$$

На основании анализа термодинамических величин можно сделать ряд выводов. Во-первых, логарифм энергии кристаллической решетки комплексов уранила линейно зависит от основности ацидологандов. Во-

вторых, зависимость  $\lg E_K$ — $pK_a$  может быть использована для качественной оценки энергии решеток безводных солей уранила, для которых неизвестны теплоты образования. И, наконец, расчет энергии кристаллических решеток комплексов уранила с учетом только электростатического взаимодействия свидетельствует о значительной ионности связей между  $UO_2^{2+}$  и ацидологандами в кристаллических комплексах уранила.

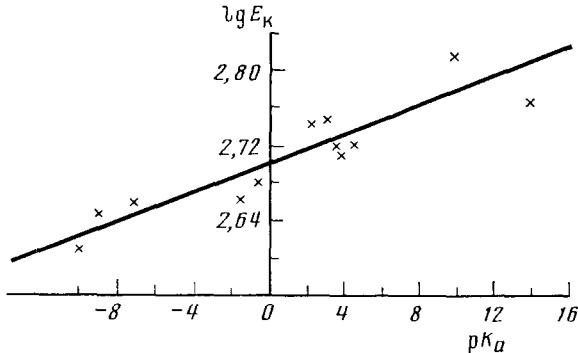


Рисунок. Зависимость  $\lg E_K$  солей уранила от основности ацидологанда [34]

### III. ОЦЕНКА ВКЛАДА ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $UO_2^{2+}$ С АЦИДОЛИГАНДАМИ

Тот факт, что связи  $UO_2^{2+}$  с ацидологандами в значительной мере имеют электростатический характер, согласуется с классификацией данного катиона в качестве жесткой кислоты Льюиса [35—37]. В этой связи возникает необходимость количественной оценки степени ионности связей и зарядов взаимодействующих ионов. Для оценки величины электростатического вклада мы использовали концепцию электроотрицательности (ЭО), в которой любая связь рассматривается как суперпозиция ковалентного и ионного компонентов [38, 39]. Основоположник концепции ЭО Полинг [38] характеризует электроотрицательность как способность атома в молекуле (или вообще в химической связи) к притягиванию валентных электронов. В работах [39—41] и [42—44] теория ЭО получила свое дальнейшее развитие. Сандерсон [39—41] показал возможность определения не только эффективных зарядов, коэффициентов ионности и ковалентности, но также и энергии электростатического и ковалентного связывания атомов в молекуле. Для этого находят среднее геометрическое значение ЭО при образовании молекулы и, по отношению к нему рассчитывают изменение ЭО каждого из атомов. Для сотен органических и простых неорганических соединений вычисленные значения энергий связывания отличаются от экспериментальных не более, чем на 5%.

Применение к соединениям уранила предложенных в [39—41] способов расчета эффективных зарядов атомов и степеней ионностей связей, однако, не позволило получить разумные результаты по следующим причинам. В этих расчетах не учитываются координационные возможности урана, их затрудняет отсутствие данных по изменению электроотрицательности урана при потере электрона и, кроме того, что наиболее существенно, в случае комплексных соединений уранила с кислородсодержащими лигандами атомы кислорода группы  $O$  и анионов рассматриваются как равнозначные. Последнее, вероятно, справедливо только для небольшого числа соединений типа уранатов, в которых длины связей атома урана со всеми окружающими его атомами кислорода сравнимы с длинами связей уран—кислород в аксиальном положении; для них само понятие уранильной группировки нивелируется.

Более предпочтительным представляется использование формул для расчета ионности связей и эффективных зарядов, предложенных Бацановым [42—44] для координационных кристаллов. Главное отличие последних от молекул заключается в том, что в них координационное число атома больше его валентности. Усредненная «степень ионности связи» в кристалле в случае поливалентных атомов равна:

$$i_{\text{kp}} = \frac{Z \cdot i_{\text{мол}} + (K - Z) i_{\text{з}}}{K} \quad (7)$$

где  $Z$  — валентность атома,  $K$  — координационное число,  $i_{\text{мол}}$  — степень ионности связи, определяемая из разности ЭО аниона и металла ( $\Delta X$ ) [42, 43]. Ковалентную составляющую оценивают по степени полярности связей  $\text{UO}_2^{2+}$  с анионами. Последняя определяется конкуренцией двух факторов — притяжением электронов атомом металла, которое пропорционально его электроотрицательности  $X_M$  и способностью к отдаче электронов анионом, пропорциональной его потенциалу ионизации  $I_A$  в валентном состоянии. Для определения поляризационного компонента связи, названного «электростатической ионностью связи», предложено соотношение [42—44]:

$$i_{\text{з}} = \frac{I_A - X_M}{I_A + X_M} \quad (8)$$

Тогда ковалентность связи вычисляется по разности  $(1 - i_{\text{з}})$ .

В работах [42—44] приведены ЭО для ацидолигандов ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и т. д.), в которых уже учтены взаимодействия внутри соответствующей группировки. Знание  $i_{\text{kp}}$  позволяет рассчитать эффективные заряды атомов  $Z^*$ , которые характеризуют распределение электронной плотности в области химической связи:

$$Z^* = Z - K(1 - i_{\text{kp}}) \quad (9)$$

Величина в скобках соответствует степени ковалентности связи, так как суммарный вклад всех взаимодействий принимается за единицу.

Электроотрицательность иона уранила  $\text{UO}_2^{2+}$  принимали равной 1,38 [45]. Примерно к такому же значению приводит оценка ее по формулам, предложенным в работах [46, 47]. Потенциалы ионизации анионов имеются в справочнике [48] и в работе [49]. При расчете группировка уранила рассматривалась как точечный двухвалентный катион, в котором взаимодействие атомов урана и кислорода не учитывается. Величину  $i_{\text{мол}}$  определяли из табличных данных по зависимости ионности связей от  $\Delta X$  [42, 43].

В результате расчета оказалось, что для всех безводных твердых комплексов степень ионности связей  $\text{UO}_2^{2+}$  с анионами в основном лежит в пределах 60—70%. При этом увеличение к. ч. от четырех до шести не слишком сильно отражается на изменении степени ионности связи, тогда как эффективный заряд  $Z^*_{\text{з}}$  весьма существенно понижается. Естественно, что понятие эффективного заряда на ионе уранила достаточно условно; оно лишь упрощенно отражает распределение зарядов в случае, когда ион уранила рассматривается как двухзарядный катион.

Значения ионности связей, равно как и эффективные заряды, не обнаруживают явной зависимости от нуклеофильности анионов, хотя в целом по мере роста основности лигандов прослеживается определенная тенденция к уменьшению степени ионности связей иона уранила с экваториальными лигандами. Близость степени ионности связей между  $\text{UO}_2^{2+}$  и ацидолигандом для различных соединений уранила может служить доказательством того, что механизм взаимодействия этих частиц имеет преимущественно электростатический характер и подтверждает отнесение иона уранила, сделанное в работах [35—37], к жестким кислотам Льюиса.

Используя представления, развитые в [44] для смешанных трехцентровых систем  $\text{A}_1-\text{M}-\text{A}_2$  или  $\text{M}_1-\text{A}-\text{M}_2$ , можно высказать некоторые

соображения относительно характера связывания в группировке уранила комплексов общей формулы  $UO_2X_n$ . Согласно принципу Паули, требующему постоянной заселенности орбиталей металла и насыщенности ЭО, увеличение ионности связи  $A_1-M$  (или  $M_1-A$ ) должно сопровождаться повышением ковалентности связи  $M-A_2$  (или  $A-M_2$ ). Обычно это выражается в изменении длин соответствующих связей и частот их колебаний таким образом, что чем более ионной является одна из связей, тем более ковалентна другая. Поскольку структура уранильных соединений такова, что атомы кислорода группировки O<sub>UO</sub> находятся в *транс*-положении к экваториальным лигандам, то усиление ионности связей  $U-L$ , вероятно, должно способствовать повышению ковалентности связей  $U-O$ . Действительно, проведенный в [50] анализ структурных данных для комплексов уранила с координационными числами 4, 5 и 6 однозначно свидетельствует, что чем больше  $R_{UL}$ , тем меньше  $R_{UO}$ .

В ряду изоструктурных безводных соединений уранила  $UO_2MoO_4$ ,  $UO_2SeO_4$ ,  $UO_2SO_4$  [11, 12] и  $UO_2Cl_2$  [10], полиэдр урана в которых представляет собой пентагональную пирамиду, увеличение  $R_{UL}$  (соответственно 2,30—2,35; 2,30—2,49; 2,30—2,54; 2,52—2,73) сопровождается сокращением расстояний  $R_{UO}$  (1,76 и 1,81; 1,78 и 1,79; 1,73 и 1,80; 1,73 и 1,78 Å). Это равносильно увеличению степени ковалентности связей уран—кислород в O<sub>UO</sub> при возрастании ионности связей с ацидологандами. Высокая степень ковалентности связи в группировке O<sub>UO</sub> и электростатический характер взаимодействия ее с ацидологандами находится в хорошем соответствии с автономным химическим поведением  $UO_2^{2+}$  и постоянством длин связей  $R_{UO}$  в пределах 1,65—1,80 Å, независимо от природы лиганда и координационного числа.

В отличие от *d*-элементов, геометрия координационной сферы уранила, по-видимому, определяется преимущественно электростатическими и стерическими факторами, а не степенью перекрывания орбиталей уранила и лиганда. Это согласуется с отсутствием корреляции величин  $R_{UO}$  и  $R_{UL}$  с энергиями кристаллических полей лигандов, оцененными в [15]. На основании представлений об электростатическом характере взаимодействия  $UO_2^{2+}$  с ацидологандами легко объясняется значительная прочность связей в кристаллических комплексах уранила с лигандами, которые в растворе являются наиболее слабыми ( $ClO_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ). Об этом свидетельствуют высокие значения энергий кристаллических решеток сульфата, фторида, карбоната и нитрата уранила (табл. 1), вычисленные из термодинамических данных. Вероятно, в кристаллическом состоянии упрочение соединений с указанными наиболее электроотрицательными анионами достигается в результате образования весьма прочных электростатических связей с ацидологандами.

В то же время представления о значительной степени ионности связей  $UO_2^{2+}$  с экваториальными лигандами и, в особенности, с наиболее электроотрицательными из них, позволяют понять склонность этих связей к ионизации в растворах, и следовательно, их слабую способность к комплексообразованию.

Электростатическая природа связывания  $UO_2^{2+}$  с лигандами находится в хорошем соответствии с известными фактами, свидетельствующими о преимущественном взаимодействии данного катиона с жесткими основаниями, содержащими атомы кислорода или галогенов. Ион уранила в обычных условиях не образует связей с мягкими основаниями, содержащими в качестве донарных атомов азот, серу, фосфор. Такие реакции становятся возможными только в ряде органических растворителей, обладающих, по сравнению с водой, значительно меньшим сольватационным эффектом и поляризационной способностью.

Проведенная оценка степеней ионности связей в соединениях уранила может быть использована для расчета электростатического вклада в энергию кристаллических решеток  $E_{реш}$  с помощью уравнения, предложенного Сандерсоном [39—41], в котором  $E_{реш}$  рассматривается как

Вклад электростатической компоненты связей U—L в энергию кристаллических решеток комплексов уранила

Таблица 2

Соединение	$R_{UL}$ , Å $\times m^*$	$t_{UL}$	$E_a$ , ккал/моль	$E_K$ , ккал/моль	$\Delta E_{ков}$ , ккал/моль
$UO_3Cl_2$	$2,73 \times 4$	0,66	321,1	461,3	139,7
$UO_3SO_4$	$2,30-2,49$	0,74	409,5	552,1	142,6
$UO_2F_2$	$2,43 \times 6$	0,74	606,6	553,3	-53,3
$UO_3CO_3$	$2,50 \times 4 (2,44 \times 2)$	0,71	570,3	631,9	61,6
$UO_2(OH)_2$	$2,30 \times 4$	0,67	386,9	539,6	152,7

\* Количество связей.

сумма электростатического ( $E_a$ ) и ковалентного ( $E_{ков}$ ) вкладов:

$$E_{\text{реш}} = t_a E_a + t_K E_{\text{ков}},$$

где  $t_a$  и  $t_K$  — соответственно коэффициенты ионности и ковалентности связей, сумма которых равна единице.

Энергия электростатического взаимодействия равна

$$E_a = t_a \cdot 332e^2/R_0$$

где  $R_0$  — длина связи, 332 — коэффициент, позволяющий выразить энергию связи в ккал/моль.

Ковалентный вклад вычисляется как среднее геометрическое из энергий двух гомеополярных связей [39—41]. Для ряда солей уранила с известными структурами нами [53] проведен расчет электростатических вкладов ( $E_a$ ) в энергию кристаллических решеток (табл. 2). При расчете  $E_a$  за  $t_a$  принимали вычисленные нами степени ионностей связей  $t_{UL}$ . Для  $UO_3SO_4$  с различными длинами связей U — лиганд их значения либо усредняли, либо учитывали длину каждой связи. Сопоставление величин  $E_a$  с энергиями кристаллических решеток солей уранила показывает, что основной вклад в энергию кристаллических решеток вносят электростатические взаимодействия.

Из разности  $\Delta E_{\text{ков}} = E_{\text{ков}} - E_a$  можно оценить суммарный вклад энергии ковалентного взаимодействия и энергии экстраполизации кристаллическим полем, поскольку согласно [23] в общем виде энергия взаимодействия в комплексном соединении определяется уравнением (5). Из табл. 2 следует, что  $\Delta E_{\text{ков}}$  значительно меньше  $E_a$ ; лишь для фторида уранила она имеет отрицательное значение, что вероятно связано с погрешностями в определении структуры  $UO_2F_2$  [51], которая обсуждалась в работе [52]. Как известно [53], эта структура нетипична для галогенидов уранила, для которых характерно координационное число пять.

#### IV. АНАЛИЗ ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ ИОНА $UO_2^{2+}$ В ЕГО КОМПЛЕКСАХ С АЦИДОЛИГАНДАМИ

В связи с проблемой взаимосвязи структуры со свойствами вещества (в частности, спектральными) важное место всегда отводится установлению различных корреляций между указанными характеристиками. В отношении ураниловых соединений существуют различные мнения, по данному вопросу. Как отмечается в работе [35], для координационных соединений уранила предложено несколько спектрохимических рядов, различающихся порядком размещения лигандов. Перенося свойства спектрохимических рядов  $d$ -элементов на соединения уранила, Мак-Глин и др. [54] полагали, что частоты валентных колебаний  $\nu_s$  и  $\nu_{as}$  иона  $UO_2^{2+}$  убывают в зависимости от природы лигандов в следующем порядке:  $NO_3^- > F^- > H_2O > Phen \approx Py > NO_2^- > NCS^- > NH_3 >$  этилендиамин  $> CN^-$ . Зависимость состояния связей в группе  $UO_2^{2+}$  от природы лигандов в уранильных комплексах предполагалась Дяткиной и Михай-

ловым [3]. Дальнейшее развитие эти представления получили в работе [4], авторы которой сделали вывод о взаимозависимости порядков уранильных и экваториальных связей и чрезвычайной чувствительности частот колебаний уранила к изменению порядка связей и соответствующих силовых постоянных. Для ряда соединений, включая уранаты и оксиды урана, проведена оценка порядков связей, сопоставлены значения  $\nu_s$ ,  $\nu_{as}$  для  $\text{UO}_2^{2+}$  и силовые постоянные. Отмечена зависимость порядков связей в комплексах уранила от природы не только лигандов, но и внешнесферного катиона [56].

Вместе с тем имеются работы, в которых указывается на отсутствие корреляций между частотами колебаний уранила и природой лигандов. Автор работы [57], анализируя комплексы, аналогичные изученным в [54], пришел к выводу об ошибочности оценки ряда частот в работе [54]. Автор [55] утверждал, что изменение частот колебаний  $\text{UO}_2^{2+}$  у разных соединений не коррелирует с положением лигандов в спектрохимическом ряду.

Отсутствие таких корреляций отмечено также в [58]. Изменение частот колебаний уранила авторы [58] рассматривают как результат наложения колебательных и электронных взаимодействий. Первое определяется колебанием связей атома урана с экваториальными лигандами, причем интенсивность этих колебаний зависит от силовых постоянных системы (включая связи металла — лиганд) и от масс лигандов. Электронное взаимодействие возникает вследствие переноса электронов к иону уранила и определяется донорной способностью лиганда. Можно ожидать, что частоты колебаний  $\text{UO}_2^{2+}$  должны понижаться по мере увеличения донорной способности. Однако наложение указанных двух факторов делает непредсказуемым изменение частот колебаний иона уранила. Подобного же мнения придерживаются авторы работы [59], проанализировавшие 18 комплексов уранила.

Рассмотрение электронных спектров ЭО соединений уранила с различными лигандами привело к выводу [60], что как положение, так и интенсивность полос электронных переходов не зависят от химической природы лигандов, а определяются только геометрической структурой первой координационной сферы атома урана. Влияние лигандов может быть учтено лишь в случае одинаковой симметрии внутренней координационной сферы урана.

Подобный вывод следует и из теоретического анализа спектров поглощения комплексов уранила [61—64]. В комплексах  $\text{UO}_2X_n$  (где  $n=4, 5, 6$ ) при неизменном внутреннем силовом поле уранильной группировки и варьировании в определенных пределах остальных параметров, таких как масса атома X, длины связей UX и их силовые постоянные, изменение массы лиганда от 10 до 200 а. е. изменяет частоты  $\nu_s$  группировки  $\text{UO}_2^{2+}$  всего на 5  $\text{см}^{-1}$ , а частоты  $\nu_{as}$  вообще остаются практически постоянными. Частоты  $\nu_s$  и  $\nu_{as}$  не зависят также от длины связей уран — лиганд в пределах 1,8—2,8 Å. Варьирование в широких пределах силового поля лигандов может привести к изменению частот колебаний  $\text{UO}_2^{2+}$  не более, чем на  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ , в комплексах симметрии  $D_{4h}$  на  $\sim 13 \text{ см}^{-1}$  при симметрии  $D_{5h}$  и на  $\sim 15 \text{ см}^{-1}$  при симметрии  $D_{6h}$ . Для галогенидных комплексов общей формулы  $M_2[\text{UO}_2X_4]$  показано также, что независимо от симметрии комплексного аниона с одним и тем же катионом частоты  $\nu_{as}$  практически не изменяются при замене любого количества атомов хлора на атомы брома [63, 64]. Силовые постоянные связей U—O для этих соединений близки между собой и равны 6,6—6,8 мдин/Å.

Перечень работ, в которых обсуждается влияние лигандов на силовые постоянные и частоты колебаний связей в соединениях уранила, может быть значительно расширен, мы назвали лишь некоторые из них. Отметим, что в цитированных нами работах, за исключением [61—64], одновременно рассматриваются как комплексы, содержащие только ацидо-лиганды (в качестве которых выступают анионы), так и соединения со смешанным типом координационной сферы, содержащее ацидо- и ней-

Таблица 3

Частоты колебаний  $v_{as}$  группировки  $\text{UO}_2^{2+}$  в спектрах комплексов уранила

Соединение	$v_{as}$ , см $^{-1}$	ссылки	Соединение	$v_{as}$ , см $^{-1}$	Ссылки
$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$	996, 965, 961	[64]	$\text{Cs}_2[\text{UO}_2\text{Br}_4]$	925, 920	[64]
$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$	965	[5]	$(\text{PyH})_2[\text{UO}_2\text{Br}_4]$	935	[64]
$\text{UO}_2\text{Br}_2$	945, 905	[64]	$\text{Li}_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$	940	[64]
$\text{UO}_2\text{Cl}_2$	950	[65]	$\text{Na}_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$	935	[64]
$\text{UO}_2\text{Cl}_2$	990, 980, 965	[66]	$\text{K}_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$	925	[64]
$\text{UO}_2\text{Cl}_2$	977	[67]	$\text{Rb}_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$	920	[64]
$\text{UO}_2\text{SO}_4$	930	[68]	$\text{Cs}_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$	920	[64]
$\text{UO}_2\text{CrO}_4$	930	[68]	$(\text{PyH})_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$	924, 914	[64]
$\text{UO}_2\text{MoO}_4$	932	[68]	$\text{NO}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$	940	[66]
$\text{UO}_2\text{WO}_4$	936	[68]	$\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$	952	[57]
$\text{UO}_2\text{F}_2$	1000	[52]	$\text{K}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$	960	[57]
$\text{UO}_2\text{F}_2$	1010, 927, 923	[64]	$\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$	955	[57]
$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	950	[64]	$\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$	956	[57]
$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	942	[69]	$(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]$	960	[55]
$\text{UO}_2\text{CO}_3$	930	[64]	$\text{Rb}_2[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]$	945	[55]
$\text{UO}_2\text{CO}_3$	965	[4]	$(\text{NH}_4)_3[\text{UO}_2\text{F}_5]$	885, 877	[70]
$\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$	892	[9]	$\text{K}_3[\text{UO}_2\text{F}_5]$	870	[70]
$\gamma\text{-UO}_2(\text{OH})_2$	890	[9]	$\text{Rb}_3[\text{UO}_2\text{F}_5]$	860	[70]
			$\text{Cs}_3[\text{UO}_2\text{F}_5]$	850	[70]
			$\text{K}_5[(\text{UO}_2)_2\text{F}_9]$	870, 858	[55]
			$\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$	931	[55]
			$\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$	924	[55]
			$\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$	920	[55]
			$(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$	888	[55]
			$\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$	876	[64]
			$\text{K}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$	881	[55]
			$\text{Rb}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$	877	[55]
			$\text{Cs}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$	877	[55]
			$\text{K}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]$	856	[55]

тральные лиганды. Вероятно, такие комплексы следует обсуждать раздельно, чтобы при установлении общих закономерностей исключить наложение друг на друга обоих указанных факторов.

В данном обзоре мы рассмотрим поведение  $v_{as}$  группы  $\text{UO}_2^{2+}$  для комплексов уранила, содержащих только ацидолиганды, начиная с безводных солей (табл. 3). Исследование колебательных спектров последних представляет собой довольно сложную задачу не только по причине трудности синтеза этих соединений, но и вследствие их чрезвычайной гигроскопичности. Это обстоятельство неоднократно отмечали различные авторы; в частности, это показано нами для безводных соединений  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  [65] и  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  [66], ИК-спектры поглощения которых сильно изменялись после весьма короткого контакта образцов с воздухом. Так, в спектре  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  помимо трех интенсивных полос поглощения при 950, 835 и 775 см $^{-1}$  появлялся ряд дополнительных интенсивных полос в области 950—900 см $^{-1}$ . Вероятно, такова же ситуация и в случае  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{UO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{UO}_2\text{Br}_2$ , спектры которых по данным различных авторов, не только характеризуются разными частотами  $v_{as}$  ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), но также отличаются и по количеству полос поглощения [64] (см. табл. 3).

Анализ колебательных частот в ИК-спектрах безводных солей уранила показывает, что они не обнаруживают какой-либо корреляции с основностями лигандов; об этом свидетельствуют данные табл. 3, в которой соединения расположены в порядке увеличения величин  $rK_a$  лигандов. Отсутствуют также корреляции и с электроотрицательностью анионов. Обращает на себя внимание, что анионам с наибольшими значениями ЭО ( $\text{F}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) отвечают наибольшие величины  $v_{as}$  ( $\text{UO}_2^{2+}$ ). В то же время, комплексы с другими анионами, также обладающими высокой ЭО ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ), имеют значения  $v_{as}$  близкие к частотам колебаний соединений с менее электроотрицательными анионами ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ). Не исключая возможности недостаточной надеж-

Таблица 4

Частоты колебаний  $\nu_{as}$  группировки  $\text{UO}_2^{2+}$  в спектрах анионных комплексов уранила с ионом  $\text{Rb}^+$  в качестве внешнесферного катиона

Соединение	$\text{p}K_a$	$X$ [24]	$\nu_{as}$ , $\text{см}^{-1}$	Ссылки
$\text{Rb}_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$	-7	3,2	920	[64]
$\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$	-1,4	3,8	955	[57]
$\text{Rb}_2[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]$	-1,4	3,8	945	[55]
$\text{Rb}_3[\text{UO}_2\text{F}_5]$	3	4,0	860	[70]
$\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$	4,7	3,0	924	[55]
$\text{Rb}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$	10,2	3,6	877	[55]

Примечание: Приведены значения  $\text{p}K_a$  и электроотрицательности  $X$  для аниона.

ности экспериментальных данных о колебательных частотах некоторых безводных солей, трудности получения которых отмечались выше, можно предположить, что указанные несоответствия определяются также различием структур безводных солей уранила. В табл. 3 приведены также частоты  $\nu_{as}$  ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) в спектрах более сложных по составу соединений, включающих комплексный анион и внешнесферные катионы. Анализ изменений приведенных в табл. 4 значений  $\nu_{as}$  ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) при замене лиганда свидетельствует об отсутствии корреляции  $\nu_{as}$  с основностью ацидолиганда. В то же время в ряду изоструктурных гексакоординированных комплексов уранила, содержащих бидентатные ацидолиганды, при переходе от тринитрато- к триацетато- и трикарбонатоуранилатам обнаруживается тенденция к понижению значений  $\nu_{as}$  по мере повышения основности анионов. Однако данных для этих трех соединений явно недостаточно для того, чтобы судить о существовании подобной общей зависимости.

Представляет интерес также анализ изменения частот  $\nu_{as}$  ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) под действием внешнесферного катиона. Как известно, в ураниловых комплексах наблюдается конкуренция между ионом уранила и внешнесферным катионом: и тот, и другой оттягивают электронную плотность от аниона в трехцентровой системе  $\text{U}-\text{A}-\text{M}$ . Результаты исследований хлоридных комплексов ранее обсуждались в работе [71]. Данные табл. 3 показывают, что в рядах изоструктурных тетрахлор- и пентакарбонатоуранилатов при переходе от  $\text{Li}^+$  к  $\text{Cs}^+$  наблюдается монотонное понижение частот  $\nu_{as}$  ( $\text{UO}_2^{2+}$ ). С позиций теории электроотрицательности, при переходе от  $\text{Li}^+$  к  $\text{Cs}^+$  величина ЭО внешнесферных катионов уменьшается (значение ЭО составляет 1,1 для  $\text{Li}^+$ , 0,9 для  $\text{Na}^+$ , 0,8 для  $\text{Rb}^+$  и 0,7 для  $\text{Cs}^+$  [42]). Вследствие того, что ЭО группы  $\text{UO}_2^{2+}$  равна 1,38 [45], т. е. больше по абсолютной величине, чем ЭО ионов металлов, то происходит смещение электронной плотности с аниона на ион уранила. Это означает, что связь  $\text{M}-\text{A}$  носит более электростатический характер, чем  $\text{U}-\text{A}$ , а степень ионности связей  $\text{M}-\text{A}$  тем выше, чем ниже ЭО внешнесферного катиона. С возрастанием степени ионности связей  $\text{M}-\text{A}$  соответственно возрастает ковалентность связей  $\text{U}-\text{A}$ . Повышение ковалентности связей уранилиганд должно вызвать понижение частот  $\nu_{as}$  иона уранила, что и наблюдается в случае галогенидных комплексов.

В случае сложных многоатомных полифункциональных анионов подобная зависимость нарушается. Как видно из табл. 4, частоты  $\nu_{as}$  в спектрах нитратов и карбонатов уранила практически нечувствительны к действию внешнесферного катиона [72]. Это, однако, не только не противоречит обсуждавшимся выше эффектам, но скорее подтверждает их. Действительно, в таких комплексах электронная плотность с атомов кислорода анионов распределяется не между ионом уранила и внешнесферным катионом, а между атомом урана и центральным атомом ацидолиганда (каковым является углерод в  $\text{CO}_3^{2-}$  или азот в  $\text{NO}_3^-$ ).

Вследствие этого влияние внешнесферного катиона практически не отражается на частотах колебаний иона  $\text{UO}_2^{2+}$ .

Проведенный анализ частот колебаний иона  $\text{UO}_2^{2+}$  в его комплексах с ацидолигандами показывает, что в ряду указанных соединений зависимость  $\nu$  от природы анионов и, в частности, от их основности носит ограниченный характер и не может рассматриваться в отрыве от особенностей конкретных структур. При наличии в комплексах нейтральных лигандов ситуация, вероятно, еще более усложняется. Известно множество разнообразных структур комплексов уранила с координационными числами 4, 5, 6; переход от одного соединения к другому сопровождается, как правило, изменением не одного, а сразу нескольких характеризующих эти структуры параметров. Поэтому практически невозможно связать изменение частот колебаний группировки  $\text{UO}_2^{2+}$  только с каким-либо одним из них.

\* \* \*

Таким образом, можно заключить, что энергетика взаимодействия группировки уранила с ацидолигандами в безводных комплексах достаточно хорошо описывается с использованием электростатических представлений. Это дает основание предположить, что подобный подход к описанию взаимодействия между составными частями комплекса правомочен и в более сложных по составу соединениях уранила.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Zachariasen W. H. Acta Cryst.*, 1954, v. 7, p. 795.
2. *McGlynn S. P., Smith J. R. J. Mol. Spectrosc.*, 1961, v. 6, p. 169.
3. *Дяткина М. Е., Михайлов Ю. Н. Журн. структ. химии*, 1962, т. 3, с. 724.
4. *Вдовенко В. М., Маширов Л. Г., Суглобов Д. Н. Докл. АН СССР*, 1966, т. 167, с. 1299.
5. *Вдовенко В. М., Маширов Л. Г., Суглобов Д. Н. Радиохимия*, 1968, т. 10, с. 587.
6. *Вдовенко В. М., Водоватов В. А., Маширов Л. Г., Суглобов Д. Н. Докл. АН СССР*, 1973, т. 209, с. 352.
7. *Вдовенко В. М., Ладыгин И. Н., Суглобов Д. Н. Журн. прикл. спектроск.* 1971, т. 15, с. 1105.
8. *Глебов В. А. Электронное строение и свойства уранильных соединений*. М.: Энергатомиздат, 1983.
9. *Глебов В. А. Координац. химия*, 1980, т. 6, с. 1860.
10. *Taylor J. C., Wilson P. W. Acta Cryst.*, 1973, v. 29 B, p. 1073.
11. *Brandenburg N. P., Loopstra B. O. Ibid.*, 1978, v. 34 B, p. 3734.
12. *Сережкин В. Н., Трунов В. К., Макаревич Л. Т. Кристаллография*, 1980, т. 25, с. 858.
13. *Глебов В. А., Нефедов В. С. Координац. химия*, 1981, т. 7, с. 1664.
14. *Глебов В. А. Там же*, 1981, т. 7, с. 388.
15. *Глебов В. А. Там же*, 1981, т. 7, с. 1053.
16. *Ahrland S. Acta Chem. Scand.*, 1951, v. 5, p. 1271.
17. *Banerjea D., Tripathi K. K. J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1961, v. 18, p. 199.
18. *Day R. A., Powers R. M. J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, v. 76, p. 3895.
19. *Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений*. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
20. *Marcus J. J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, v. 37, p. 493.
21. *Термические константы веществ/Под ред. Глушко В. П. М.: ВИНИТИ*, 1965—1978.
22. *Капустинский А. Ф. Журн. общ. химии*, 1943, т. 13, с. 497.
23. *Яцимирский К. Б. Журн. неорган. химии*, 1961, т. 6, с. 518.
24. *Prins G., Cordfunke E. H. P., Quweltjes W. J. Chem. Thermodyn.*, 1978, v. 10, p. 1003.
25. *Cordfunke E. H. P., Quweltjes W., Prins G. Ibid.*, 1976, v. 8, p. 241.
26. *Greenberg E., Westrum E. F. J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, v. 78, p. 4526.
27. *Cordfunke E. H. P., Quweltjes W. J. Thermodyn.*, 1977, v. 9, p. 1057.
28. *Owens B. B., Mayer S. W. J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, v. 26, p. 501.
29. *O'Hare P. A. G., Malm J. G. J. Chem. Thermodyn.*, 1982, v. 14, p. 331.
30. *Cordfunke E. H. P., Quweltjes W. Ibid.*, 1977, v. 9, p. 71.
31. *Bousquet J., Bonnelon B., Claudio P., Nathurin D., Turok G. IV Conf. int. thermodyn. chim. Montpellier*, 1975, v. 1, p. 169.
32. *Thakur L., Ahmd M. F., Prasad R. Indian J. Chem.*, 1977, v. 15A, p. 821.
33. *Thakur L., Prasad R., Thakur A. K., Ahmd M. F. Ibid.*, 1979, v. 18, p. 258.
34. *Кобец Л. В., Умреико Д. С. Журн. неорган. химии*, 1985, т. 30, с. 3158.
35. *Пирсон Б. Дж. Успехи химии*, 1971, т. 40, с. 1269.
36. *Shinkichi Y., Motaharu T. J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, v. 37, p. 587.
37. *Hancock R. D., Marsicano F. South African J. Chem.*, 1980, v. 33, p. 77.
38. *Полинг Л. Природа химической связи*. М.: Госхимиздат, 1977.
39. *Sanderson R. T. J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, v. 74, p. 272.
40. *Sanderson R. T. Ibid.*, 1983, v. 105, p. 2259.

41. Sanderson R. T. J. Org. Chem., 1982, v. 47, p. 3835.
42. Бацанов С. С. Электроотрицательность и эффективные заряды атомов. М.: Знание, 1971.
43. Бацанов С. С. Успехи химии, 1968, т. 37, с. 778.
44. Бацанов С. С. Координац. химия, 1977, т. 3, с. 291.
45. Mudaliar A., Agrawal G. K., Kapur A. S. Thermochim. Acta, 1977, v. 19, p. 136.
46. Zhang Y. Inorg. Chem., 1982, v. 21, p. 3886.
47. Allred A. L. J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 17, № 3/4, p. 215.
48. Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н., Медведев В. А., Франкевич Е. А. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
49. Нечаев Е. А. Электрохимия, 1983, т. 19, с. 969.
50. Глебов В. А. Координац. химия, 1982, т. 8, с. 970.
51. Atoji M., McDermott M. J. Acta Crystallogr., 1970, v. 28 B, p. 1540.
52. Ohwada K. J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, v. 31, № 6, p. 1615.
53. Михайлов Ю. Н. В кн.: Химия платиновых и тяжелых металлов. М.: Наука, 1975, с. 127.
54. McGlynn S. P., Smith J. K., Nelly W. C. J. Chem. Phys., 1961, v. 35, p. 105.
55. Володько Л. В., Комяк А. И., Умрейко Д. С. Ураниловые соединения. Т. 1. Минск: Изд. БГУ, 1981.
56. Ohwada K. J. Coord. Chem., 1976, v. 6, p. 75.
57. Bullock J. K. J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, v. 29, p. 2257.
58. Day J. F., Venanzi L. M. J. Chem. Soc., A, 1966, № 10, p. 1363.
59. Bagnall K. W., Wakerley M. W. Inorg. Nucl. Chem., 1975, v. 37, p. 329.
60. Gorlier-Walrand C., Ge Jaegere S. Spectrochim Acta, 1972, v. 28 A, p. 257.
61. Харитонов Ю. Я., Князева Н. А. Журн. неорган. химии, 1966, т. 11, с. 2700.
62. Харитонов Ю. Я., Князева Н. А. Там же, 1966, т. 11, с. 2713.
63. Харитонов Ю. Я., Князева Н. А. Радиохимия, 1967, т. 9, с. 322.
64. Харитонов Ю. Я., Князева Н. А. В сб.: Колебательные спектры в неорганической химии. М.: Наука, 1971, с. 219.
65. Кобец Л. В., Попов В. С., Савченко Л. П., Скутов И. К., Умрейко Д. С. Координац. химия, 1978, т. 4, с. 406.
66. Кобец Л. В., Клавсбур Г. Н., Умрейко Д. С. Журн. неорган. химии, 1981, т. 26, с. 173.
67. Вдовенко В. М., Суглобов Д. Н., Красильников В. А. Радиохимия, 1963, т. 5, с. 311.
68. Ковба Л. М., Трунов В. К., Григорьев А. И. Журн. структ. химии, 1968, т. 6, с. 919.
69. Galow G. L., Van Cleaven A. B., Fogar R. Z. Canad. J. Chem., 1960, v. 38, p. 772.
70. Day Nguen Quy, Knidire M. Compt. rend., 1974, v. C 279, p. 1145.
71. Вдовенко В. Н., Маширов Л. Г., Скобло А. И., Суглобов Д. Н. Журн. неорган. химии, 1967, т. 12, № 11, с. 2914.
72. Кобец Л. В., Умрейко Д. С. Журн. прикл. спектроскопии, 1985, т. 43, № 2, с. 240.

НИИ прикладных физических проблем  
им. А. Н. Севченко, г. Минск