ЛАЗЕРНЫЕ СПЕКТРЫ КР И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ УРАНА

Д.С. Умрейко, А.П. Зажогин, А.И. Комяк, С.Д. Умрейко

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

Соединения урана характеризуются чрезвычайно большим разнообразием как по валентности центрального атома (ц. а.) – от трех до шести, – так и по своему составу в отношении лигандов. Конкретный тип координации урана определяется наличием и количеством тех или иных атомных групп (лигандов), окружающих ц. а., и их донорной способностью.

Для установления структуры комплексов нами использованы лазерные спектры комбинационного рассеяния света (КРС) и ИК поглощения. В качестве объектов исследования были взяты модельные соединения четырехвалентного урана $K_2[U(SO_4)_3] \cdot 2H_2O(I)$ и $(NH_4)_2[U(SO_4)_3]$ (II). Согласно рентгеноструктурным данным [1] для них характерен координационный полиэдр в виде тетрагональной антипризмы. При анализе спектров КРС в части аниона SO_4^{2+} нами обнаружен дублет v_1 (A_{2+}), одна из компонент которого (982 и 986 см⁻¹) совпадает с 981 см⁻¹ для свободного SO_4^{2-} , а другая имеет величины 960 и 966 см⁻¹ в зависимости от соединения. Дважды вырожденное колебание ν_2 (E_{2-}) после снятия вырождения также расщепляется на две составляющие с интервалом $\sim 10-15 \text{ cm}^{-1}$. В области деформационных колебаний $v_4(F_2)$ в спектрах проявляются по две линии с такой же величиной расщепления как v_2 (E). Если постулировать, что в случае $(NH_4)_2[UO_2(SO_4)_3]$ в комплексе присутствует только один сорт лигандов (SO_4^{2-}), то достижения компактной упаковки необходимо два типа присоединения SO_4^{2-} -групп к ц.а. (урану). Проведенный ранее теоретический анализ [2] позволил уточнить форму присоединения SO_4^{2-} -группы к ц.а. урана как бидентатно-циклическую и тетрадентатную. В гидратах урана (типа I) молекулы воды координируются к урану и могут участвовать в образовании водородных связей, равно как и внешнесферные катионы типа NH_4^+ (II). Учитывая межатомные расстояния (несколько нанометров), подобные структуры с полным основанием следует отнести к нанокластерам.

- 1. *Kierkegaard E.* // Acta Chem. Scand. 1956. V.10.- № 4. P. 599–604.
- 2. Малинка В.И., Никанович М.В., Умрейко Д.С. // ЖПС 1983. Т. 39. № 5. С. 808–813