

*ПОСВЯЩАЕТСЯ ПАМЯТИ А.Н. СЕВЧЕНКО*

УДК 543.42:546.226

*Д.С. УМРЕЙКО, А.П. ЗАЖОГИН, А.И. КОМЯК, С.Д. УМРЕЙКО*

## **КОРРЕЛЯЦИЯ СПЕКТРАЛЬНО-СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКЛАСТЕРОВ УРАНА И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Vibrational spectra of anhydrous ammonium and potassium crystalhydrate sulfates of tetravalent uranium have been studied comparing to similar spectra of transitive metals complexes (Zn, Co, Ni). In the field of fundamental vibrations of  $\text{SO}_4^{2-}$  groups the frequencies have been proved to be close in both cases, but as for uranates they are split into two components. Such a doublet character of spectrum can be explained with nonequivalence of sulphate groups bonds to the central atom of metal (uranium). Some structures are proposed and it is shown that these complexes (uranates) should be regarded as cluster systems.

Соединения урана характеризуются чрезвычайно большим разнообразием валентности центрального атома, а также составом и структурой. Имея переменную валентность (от трех до шести), уран формирует координационное окружение, стремясь к созданию плотной упаковки (заполненной внутренней сферы центрального атома (ЦА)). Наиболее устойчивые состояния урана (четыре и шесть) имеют координационное число (КЧ) восемь. Однако в некоторых случаях для достижения такого высокого КЧ необходимо предусмотреть возможность реализации полимерной структуры (цепочечной или слоистой) в отличие от островной. Конкретный тип координации урана в конечном счете определяется наличием и количеством атомных групп, окружающих уран, и их координационной способностью.

При сопоставлении структуры комплексов урана и переходных металлов установлено, что наиболее оптимальным является валентное состояние U(IV). Шестивалентный уран в кислородосодержащей среде образует так называемую ураниловую группу  $\text{UO}_2^{2+}$ , весьма устойчивую при большинстве реакций. Четырехвалентный уран может присоединять как бескислородные лиганды (типа галогенов), так и содержащие кислород (например, сульфатогруппы, молекулы воды). Наиболее устойчивые в обычных условиях сульфатные комплексы U(IV) отличаются большим разнообразием и используются в технологии получения ядерного горючего. Этим обусловлен большой интерес к ним как в научном, так и в практическом плане.

В настоящей статье по результатам сравнения в ИК-области спектральных характеристик соединений четырехвалентного урана и простейших кластерных систем сульфатных соединений на основе одновалентных и двухвалентных металлов обсуждается их структурное различие, связанное с присоединением сульфатной группы к центральному атому урана  $U^{4+}$ .

В качестве объектов исследования были взяты модельные соединения: урана  $K_2[U(SO_4)_3] \cdot 2H_2O$  и  $(NH_4)_2[U(SO_4)_3]$  [1], переходных металлов  $K_2[M(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$  и  $(NH_4)_2[M(SO_4)_3] \cdot 6H_2O$ , где  $M=Zn, Co, Ni$ . Поскольку  $U$  – четырехвалентен, а  $M$  – двухвалентные металлы, для образования в обоих случаях электрически нейтральной системы в ее состав входили по два одновалентных катиона ( $K^+$  и  $NH_4^+$ ). Для комплексов переходных металлов существуют рентгеноструктурные данные [3], для урана – они отсутствуют. Синтез первых из них описан в [2], вторых – в [4]. ИК-спектры поглощения и КРС регистрировались по методикам, описанным в [1, 2]. Образцы для спектральных исследований готовились в виде кристаллов или прессовались в полиэтиленовой и КВг-матрице.

Согласно рентгеноструктурным данным [3], кристаллы переходных металлов принадлежат к ионно-ковалентному типу, содержат отрицательные ионы  $SO_4^{2-}$  и положительные катионы  $[M(H_2O)_6]^{2+}$ , молекулы воды группируются вокруг двухвалентных металлов и образуют слегка искаженные октаэдры, в вершинах которых находятся молекулы  $H_2O$ , а в центре – двухвалентный катион. Было высказано предположение, что для строения комплексов урана характерен координационный полиэдр в виде тетрагональной антипризмы, как и в случае  $[U(SO_4)_2] \cdot 4H_2O$  с известной структурой [5]. Однако говорить о конкретном строении изучаемых комплексов урана вряд ли можно, поскольку указанные полиэдры могут компоноваться в различные макросистемы.

Проведем сравнительный анализ колебательных частот одинаковых многоатомных групп ( $SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ), являющихся составными частями обеих совокупностей комплексных систем. Рассмотрим сначала спектры  $SO_4^{2-}$ -группы. Свободный тетраэдрический ион  $SO_4^{2-}$  имеет четыре типа колебаний:  $\nu_1(A_1)$ ,  $\nu_2(E)$ ,  $\nu_3(F_2)$ ,  $\nu_4(F_2)$ , значения которых 981, 451, 1104 и 613  $cm^{-1}$  соответственно. Все они активны в спектрах КРС, а в ИК-поглощении – только  $\nu_3(F_2)$  и  $\nu_4(F_2)$ . В кристаллах происходит снятие вырождения и расщепление колебаний на отдельные компоненты.

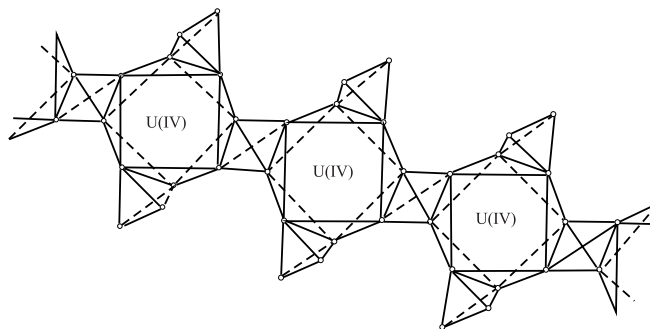
В изученных нами комплексах переходных металлов в спектре КРС наблюдаются наиболее интенсивные линии, принадлежащие полносимметричному валентному колебанию  $\nu_1(A_1)$  и практически не изменяющие своих частот в изоморфных кристаллах (таблица). В ИК-спектрах поглощения заметна очень слабая полоса той же частоты, свидетельствующая лишь о небольшом искажении сульфатной группы в кристалле. В ИК-спектрах урановых комплексов в этой области обнаружен дублет (982 и 986  $cm^{-1}$ ), одна из компонент которого практически совпадает с упомянутым ранее значением (981  $cm^{-1}$ ), а другая в зависимости от соединения имеет величины 960 и 966  $cm^{-1}$ . Дважды вырожденному колебанию  $\nu_2(E)$  в спектрах комплексов переходных металлов соответствуют две линии в области 450  $cm^{-1}$  с величиной расщепления примерно 10  $cm^{-1}$ . В спектрах комплексов урана каждая компонента дублета также расщепляется на две составляющие с аналогичным интервалом ( $\sim 10 \div 15$   $cm^{-1}$ ). В области деформационных колебаний  $\nu_4(F_2)$  группы  $SO_4^{2-}$  в спектрах проявляются по 2–3 линии (полосы) с такой же величиной расщепления, как и для  $\nu_2(E)$ .

#### Колебательные частоты сульфатных и аммонийных групп в нанокластерах U(IV) и переходных металлов (Zn)

| $(NH_4)_2U(SO_4)_3$ | $K_2[U(SO_4)_3] \cdot 2H_2O$ | $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ |               | $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ |               | Отнесения          |
|---------------------|------------------------------|----------------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|--------------------|
|                     |                              | $\alpha_{yy}$                    | $\alpha_{zz}$ | $\alpha_{yy}$               | $\alpha_{zz}$ |                    |
| ИКС                 | ИКС                          | КРС                              | КРС           | КРС                         | КРС           | $\nu_1(SO_4)^{2-}$ |
| 966                 | 960                          | 981                              | 981           | 984                         | 984           |                    |
| 986                 | 982                          |                                  |               |                             |               |                    |
|                     | 1012                         |                                  |               |                             |               | $\nu_3(SO_4)^{2-}$ |
|                     | 1028                         |                                  |               |                             |               |                    |
| 1038                | 1068                         | 1070                             | 1070          |                             |               |                    |
| 1090                | 1082                         | 1093                             | 1093          | 1080                        | 1080          |                    |
|                     | 1115                         |                                  |               | 1124                        | 1106          |                    |
| 1150                | 1152                         | 1160                             | 1152          | 1160                        | 1152          | $\nu_2(SO_4)^{2-}$ |
| 1218                | 1216                         |                                  |               |                             |               |                    |
|                     | 409                          |                                  |               |                             |               |                    |
| 430                 |                              |                                  |               |                             |               |                    |
| 440                 | 435                          | 447                              | 446           |                             |               |                    |
| 495                 | 498                          | 458                              | 456           | 455                         | 455           |                    |
| 502                 | 514                          |                                  |               |                             |               |                    |

Несколько сложнее обстоит дело с валентными антисимметричными колебаниями  $\text{SO}_4^{2-}$   $\nu_3(\text{F})$ . Иногда наблюдается больше линий, чем это следует из-за понижения симметрии иона  $\text{SO}_4^{2-}$ . По нашему мнению, здесь могут присутствовать продольно-поперечные расщепления в кристаллах переходных металлов, характерные для дипольно активных колебаний. Однако для комплекса дигидрата урансульфата и в этом случае наблюдается дублетный характер каждой полосы с величиной расщепления  $\sim 25 \div 35 \text{ см}^{-1}$ .

Наличие двух систем абсорбционных полос в ИК-спектрах трисульфатных комплексов урана (по сравнению с одной в кристаллах переходных металлов) следует связать с более сложной структурой первых из них. Если постулировать, что в случае безводного аммонийного трисульфата урана в комплексе присутствует только один сорт лигандов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), что, вообще говоря, очевидно, то для достижения компактной упаковки необходимо предположить существование по крайней мере двух типов присоединения сульфатолигандов к центральному атому металла – урану. Об этом свидетельствуют и данные таблицы, из которой следует, что в области колебаний  $\nu_2$  сульфатной группы урансульфатов обнаруживаются четыре полосы, которые необходимо отнести к двум неидентичным сульфатным группам, присоединенным к центральному атому урана. Анализируя частоты трижды вырожденных колебаний  $\nu_3$  сульфатной группы, можно прийти к такому же заключению. Аналогичное строение, кстати, имеют сульфатогруппы и в комплексных соединениях уранила (например,  $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3$  [6] или трисульфатоуранилате калия [7]). В работе [7] в спектре КРС обнаружены также две интенсивные линии  $996$  и  $1010 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к колебанию  $\nu_3$  группы  $\text{SO}_4^{2-}$ , однозначно свидетельствующие о двух типах вхождения последней в комплекс  $\text{K}_4\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3$ . Проведенный нами ранее теоретический анализ [1] позволил уточнить форму присоединения  $\text{SO}_4^{2-}$ -группы к ЦА урана: бидентатно-циклическую и тетрадентатную (рисунок). Иначе говоря, общие принципы формирования координационного окружения (сферы) ЦА как для комплексов переходных металлов, так и для урана сохраняются, разница заключается лишь в однотипности или разнотипности присоединения лигандов.



Вариант структуры  $[\text{U}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$  в аммонийном комплексе

Анализ спектра ИК-поглощения  $\text{K}_2[\text{U}(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  в области валентных и деформационных колебаний молекул воды (см. [1]) позволяет предположить, что последние координируются непосредственно с ураном и могут участвовать в формировании водородных связей в рассматриваемой системе. Частоты валентных колебаний молекул воды смещаются в данном комплексе до  $3370$  и  $3200 \text{ см}^{-1}$ , а деформационные колебания проявляются в виде двух полос при  $1650$  и  $1592 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на их неравноценность в изучаемой структуре (возможно, из-за участия в водородных связях различной силы). Обнаружены полосы либрационных колебаний воды, которые, как известно, чувствительны к понижению температуры. В спектре ИК-поглощения охлажденного образца ( $T=100 \text{ K}$ ) они появляются при  $700$  и  $730 \text{ см}^{-1}$  и при  $480$  и  $510 \text{ см}^{-1}$  (последние накладываются в данном диапазоне на деформационные колебания  $\nu_2(\text{SO}_4^{2-})$ -групп). По своему местоположению они могут быть отнесены к маятниковым  $\rho_w$  ( $700$  и  $730 \text{ см}^{-1}$ ) и веерным  $\rho_r$  ( $480$  и  $510 \text{ см}^{-1}$ ) либрационным колебаниям. Наличие либрационных частот  $\text{H}_2\text{O}$  указывает на вероятное вхождение воды в координационную сферу урана с образованием связи  $\text{U}-\text{OH}_2$ . Доказательством служит повышенная термическая устойчивость соединения (молекулы воды удаляются при температуре  $200 \div 280^\circ \text{C}$ ).

Для изучения влияния молекул воды на спектральные характеристики сульфатогрупп образец обезвоживали в изотермических условиях при  $t = 230^\circ \text{C}$ . Анализ продукта дегидратации показал, что вещество при этом полностью теряет воду, число полос в спектре ИК-поглощения обезвоженного образца уменьшается, а в области валентных и деформационных колебаний сульфатных групп спектр идентичен спектру безводного аммонийного трисульфата урана. Из этого следует, что в процессе обезвоживания  $\text{K}_2[\text{U}(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  происходит перестройка структуры комплекса, в результате чего получается безводный калиевый трисульфат урана, изоструктурный  $(\text{NH}_4)_2[\text{U}(\text{SO}_4)_3]$ .

Не останавливаясь на внутренних колебаниях воды в гидратных комплексах переходных металлов (они проанализированы в нашей работе [2]), рассмотрим спектры структурной группировки  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (симметрия  $\text{O}_h$ ). В отличие от свободного состояния упомянутая группировка в кристалле

будет подвергаться влиянию кристаллического поля, что приведет к расщеплению ряда колебательных частот и усложнению спектра. Под влиянием этого фактора может происходить и расщепление трансляционных и либрационных частот сульфатной группы (область до  $400\text{ см}^{-1}$ ). Так, для  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , по нашим данным [2], либрационные колебания сульфатной группы обнаружены в интервале  $100\div 240\text{ см}^{-1}$  (6 компонентов), а трансляционные – в интервале  $50\div 107\text{ см}^{-1}$ . Если рассматривать сложную структуру  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2-}$  с учетом движения водорода в координированной к металлу молекуле воды, то обнаруживаются маятниковые, веерные и крутильные колебания, попадающие в область низкочастотных фононов  $450\div 900\text{ см}^{-1}$ . Причем ИК-полосы либрационных колебаний воды при низкой температуре расщепляются на две-три компоненты, свидетельствуя о разных присоединениях воды к металлу. Эти колебания более чувствительны к взаимодействиям, включающим водородные связи, и несколько меньше – к координационным взаимодействиям кислород – металл. Низкая поляризуемость молекулы воды приводит к тому, что линии, отвечающие либрационным колебаниям  $\text{H}_2\text{O}$ , в спектрах КРС малоинтенсивны и присутствуют далеко не для всех ориентаций кристалла, в то время как в ИК-поглощении они активны. Для групп ОН частоты либрационных колебаний практически не изменяются при замещении двухвалентного металла в октаэдре. В то же время частоты колебаний координированной воды чувствительно реагируют на изменение прочности связи М–О. Так, в кристалле, содержащем никель, частота валентного колебания связи М–О составляет  $429\text{ см}^{-1}$ , а в кристалле с цинком –  $406\text{ см}^{-1}$ , т. е. заметно уменьшается при увеличении катионного радиуса металла. В случае перехода к кристаллам, у которых ион калия заменяется ионом аммония, указанные частоты уменьшаются на  $30\div 40\text{ см}^{-1}$  за счет присутствия в решетке кристалла однотипных атомов водорода, создающих дополнительные водородные связи.

В кристаллах, содержащих группу аммония, в области  $200\div 280\text{ см}^{-1}$  в спектрах ИК-поглощения обнаружены три широкие полосы, отсутствующие в таком виде в других соединениях (см. [2]). Их значительная ширина свидетельствует о наличии водородных связей, возникающих благодаря группе аммония. В интервалах  $160\div 200\text{ см}^{-1}$  наблюдаются трансляционные колебания  $\text{NH}_4^+$  (например,  $165$  и  $193\text{ см}^{-1}$ ), хотя сюда могут попадать и слабые колебания сульфатной группы и кислородного окружения (например, трансляционные колебания октаэдра  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2-}$ ).

Более высокочастотные колебания ( $\sim 300\text{ см}^{-1}$ ) аммония, проявляющиеся в спектре, относятся к либрационному типу. Их величина зависит от прочности водородных связей, в образовании которых участвует аммонийная группа. Об этом, в частности, свидетельствует расщепление на две компоненты валентных колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_3$  ( $\text{NH}_4^+$ ) (см. таблицу). Так,  $\nu_1$  можно приписать значения  $3016$  и  $3055\text{ см}^{-1}$ , а  $\nu_3$  –  $3115$  и  $3161\text{ см}^{-1}$ . Таким образом, можно утверждать, что в решетке кристалла имеется по крайней мере две различным образом связанные с окружением группы  $\text{NH}_4^+$ . Это подтверждается и рентгеноструктурными данными [3]: в элементарной ячейке кристаллов имеется три кристаллографически неэквивалентных набора молекул воды, входящих в октаэдр  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2-}$ , что приводит к образованию неодинаковых водородных связей, в которых могут участвовать аммонийные группы.

Сопоставление спектральных характеристик названных кристаллов сульфатов переходных металлов, которые по своей природе могут быть отнесены к промежуточным системам между ван-дер-ваальсовыми молекулами и молекулярными образованиями с ковалентной связью, т. е. к кластерным системам, приводит к заключению, что сульфатные соединения четырехвалентного урана также можно считать кластерами.

1. Малинка В. И., Никанович М. В., Умрейко Д. С. // Журн. прикл. спектроскопии. 1983. Т. 39. № 5. С. 808.
2. Зажогин А. П., Комяк А. И., Умрейко Д. С. // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2007. № 1. С. 17.
3. Montgomery H., Lingafelter E. C. // Acta Cryst. 1964. Vol. 17. P. 1295.
4. Черняев И. И. Комплексные соединения урана. М., 1964.
5. Kierkegaard P. // Acta Chem. Scand. 1956. Vol. 10. № 4. P. 599.
6. Михайлов Ю. Н. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1969.
7. Последович М. Р., Эль-Нассер Х. М. // Вестн. БГУ. Сер. 1. 1993. № 2. С. 36.

Поступила в редакцию 06.11.07.

**Дмитрий Степанович Умрейко** – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ.

**Анатолий Павлович Зажогин** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии.

**Анатолий Иванович Комяк** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии.

**Сергей Дмитриевич Умрейко** – научный сотрудник НИИЦ МО БГУ.