

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-02-18U

Т.С.Мисакович

Утворення поліядерних комплексів уранілу у водних розчинах

ЛЬВІВ

УДК: 539.21

PACS: 31.15Ar

Утворення поліядерних комплексів уранілу у водних розчинах

Т.С.Мисакович

Анотація. За допомогою квантово-хімічних розрахунків (ab-initio метод) виявлено можливість існування у водних розчинах комплексу $(\text{UO})_2(\text{OH})_2$. Встановлено, що цей комплекс з шістьма молекулами води є найбільш стійким (координація кожної уранілової групи рівна п'яти). Знайдено величину дипольного моменту а також розподіл зарядів в комплексі.

Formation of the polinuclear uranyl complexes in water solutions

T.S.Mysakovych

Abstract. Using the quantum chemical calculations (ab-initio method) the presence of the $(\text{UO})_2(\text{OH})_2$ complex in water solutions was revealed. It was shown that this complex with six water molecules is the most stable (the coordination of each uranyl group is five). The charge distribution and dipole momentum was found.

© Інститут фізики конденсованих систем 2002
Institute for Condensed Matter Physics 2002

1. Вступ

Як відомо, у блочних водах об'єкту "Укриття" знаходяться водні розчини урану, плутонію та інших елементів. У даній роботі продовжуються дослідження, розпочате у попередній роботі [1], яке присвячене вивченню поведінки урану у таких водних розчинах. У попередній роботі було показано, що ураніл утворює навколо себе у розчині гідратну оболонку, в якій при високих рівнях рН (а це і є справедливим для блочних вод об'єкту) відбувається гідроліз молекул води. У даній роботі буде досліджено можливість утворення поліядерного комплексу $(\text{UO})_2(\text{OH})_2$. Таке дослідження є важливим, оскільки при утворенні поліядерних комплексів ураніл може випадати в осад, крім цього при утворенні поліядерних комплексів знижується рухомість уранілу у водних розчинах.

Структура уранілових комплексів у водних розчинах до останнього часу обговорюється багатьма дослідниками. Це пов'язане з тим, що при розчиненні уранілових сполук відбуваються реакції комплексоутворення, в яких приймають участь ліганди, гідроксогрупи, нейтральні молекули води. Зокрема, на думку Ліпліної [2], уранілові комплекси, що утворюються в водних розчинах, формуються під впливом структури води. В структурі льоду містяться пустотні канали, утворені кільцями по шість молекул води. Відстань від центру симетрії до молекул води є близько 2.64 Å, тому ураніл може ввійти в цей канал і мати в екваторіальній площині оточення з шести молекул води. За цією схемою утворення поліядерних комплексів буде результатом входження певного числа уранілових груп зі спільною екваторіальною площиною в суміжні канали структури води. В результаті гідролізу молекули води, що знаходяться між сусідніми атомами урану, розпадаються і іони кисню утворюють місткові зв'язки між ураніловими групами, в результаті чого виникають комплексні іони типу $\text{U}_2\text{O}_5^{2+}$, $\text{U}_3\text{O}_8^{2+}$. Запропонована в [2] структура водних розчинів уранілових сполук дозволяє включатися лігандам у першу координаційну сферу уранілу при заміщенні молекул води в стінках каналів, хоча можливість такого заміщення буде залежати від збереження структури води а не від виграшу в енергії. Відповідність запропонованих структур експериментальним результатам є лише наслідком випадкового співпадіння параметрів координації уранілу і структури води, тобто не має загального характеру.

Згідно з дослідженням [3], багатоядерні уранілові комплекси найчастіше зустрічаються у вигляді трьох утворень: $(\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+}$, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$, причому в якості містків між двома

ураніловими групами є атоми кисню або гідроксогрупа. Для багатоядерних гідролізованих форм було запропоновано формули (див. [4]) $\text{UO}_2[(\text{OH})_2\text{UO}_2]_n^{2+}$, $\text{UO}_2(\text{OUO}_2)_n^{2+}$. Однак якщо вищі комплекси і зустрічаються, то в дуже малій кількості. Еванс [5] пов'язує цей факт з обмеженнями, що накладаються на комплексоутворення квадратної і плоскої пентагональної координації. Він робить висновок, що у розчинах можуть існувати лише два типи димерних комплексів. В одному з них два мономерні з квадратною плоскою координацією молекул води зв'язані між собою одним гідроксильним містком (формула $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})^{3+}6(\text{H}_2\text{O})$), у іншому два мономерні з пентагональною плоскою координацією зв'язані двома гідроксильними містками (формула $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}6\text{H}_2\text{O}$). Тоді трьохядерний комплекс $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{3+}6\text{H}_2\text{O}$ буде мати пентагональну плоску координацію груп уранілу.

Оскільки ураніл має дуже багато різних структур в твердій фазі, то і в розчинах існують різні комплекси. Тому в водних розчинах поряд із гексагональною координацією в екваторіальній площині уранілу може існувати велика кількість комплексів з пента і тетракоординацією.

Подібно до уранілу, плутоніл $(\text{PuO}_2)^{2+}$ теж активно гідролізується у водних розчинах з утворенням схожих до уранілу сполук $\text{PuO}_2(\text{OH})^+$, $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$, $(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_3^+$ та інших ([6]). Тому у даній роботі ми обмежуємося розглядом комплексів з уранілом.

2. Утворення поліядерного комплексу

Було розглянуто двоядерний комплекс $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$. Досліджувалася його структура та гідратна оболонка. Розрахунки проводилися за допомогою версії PC GAMESS ([7]) пакету квантово-хімічних розрахунків GAMESS (US) ([8]) а також за допомогою LINUX-версії (рахунки в останньому випадку проводилися на обчислювальному кластері ІФКС НАН України) з використанням методу ab-initio. Для атомів O, H використовувався базис 6-31G, для атома урану використано базис LANL2DZ ECP (електрони внутрішніх оболонок замінено ефективним потенціалом ядра, це дає змогу врахувати найбільш важливі внески від релятивістських ефектів і разом з цим зменшує час комп'ютерних розрахунків, оскільки базисні функції описують тепер лише валентні орбіталі). При розрахунках використовувався RHF(restricted Hartree-Fock) метод, який дає добрі результати для закритих оболонок, сумарний спін системи брався рівним нулю. Останнім часом квантово-хімічні розрахунки систем, в яких присут-

ні атоми урану, проводяться досить інтенсивно в зв'язку з появою потужної обчислювальної техніки; як приклад можна навести роботи [9–12]. Однак необхідно відзначити складність розрахунків таких систем: обчислення займають дуже багато часу а крім цього великі комплекси з уранієм в принципі не вдається розрахувати квантово-хімічними методами.

Розглядалося 4-8 молекул води навколо $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ (тобто п'ять різних комплексів) і проводилася геометрична оптимізація структури, розрахунки не були обмежені нав'язаною зовні симетрією (оптимізувалися усі параметри). В результаті розрахунків виявилось, що молекули води розташовуються в екваторіальній площині навколо двох уранілів, зв'язок між уранілами здійснюється за допомогою двох гідроксогруп, площини молекул води паралельні до осі уранілу, структура якого виявилася дещо зігнутою (вільний ураніл має лінійну структуру), сама довжина зв'язку в уранілі збільшилася, збільшився також і заряд на урані. Було встановлено, що комплекс, в якому хоча б одна уранілова група має гексакоординацію, не існує – молекули води виштовхуються з першої гідратної оболонки і утворюється комплекс з пентакоординацією, на рис.1 показано приклад такого комплексу. В таблиці 1 приведено довжини, величини зарядів в комплексах; дипольний момент комплексу з пентакоординацією $|D| = 0.015$ Debye з тетракоординацією $|D| = 0.001$ Debye, з тетра-пента координацією $|D| = 1.84$ Debye.

Віднявши від енергії комплексу з пентакоординацією енергію комплексу з тетракоординацією та енергію двох молекул води ($E(\text{H}_2\text{O}) = -75.98536$ hartree), матимемо величину $dE_1 = -0.098$ hartree. Аналогічно, віднявши від енергії комплексу з пентакоординацією енергію комплексу з тетра-пента координацією (в цьому комплексі координація однієї групи уранілу рівна чотирьом, а іншої – п'яти) та енергію однієї молекули води, матимемо величину $dE_2 = -0.047$ hartree ($1 \text{ hartree} = 27.2 \text{ eV} = 627.5095 \text{ kcal/mol}$). Оскільки $dE_1, dE_2 < 0$, то двоядерний комплекс з пентакоординацією $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 6(\text{H}_2\text{O})$ є більш стійким ніж $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 4(\text{H}_2\text{O})$, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 5(\text{H}_2\text{O})$. На рис.2,3 показано структуру цього поліядерного комплексу (вид збоку та вид зверху). Структура отриманого комплексу є схожою до отриманого у роботі [12], хоча у дослідженні [12] розглядалася можливість лише пентакоординації, в той час як у даній роботі проаналізовано можливість появи комплексів з тетра та гексакоординацією.

Як було показано у попередній роботі [1], у водних розчинах утворюються одноядерні комплекси $(\text{UO}_2)^{2+} + 5(\text{H}_2\text{O})$, $(\text{UO}_2)(\text{OH}) + 4(\text{H}_2\text{O})$, $(\text{UO}_2)(\text{OH})_2 + 3(\text{H}_2\text{O})$. Знайдемо енергію двох реакцій, в яких може

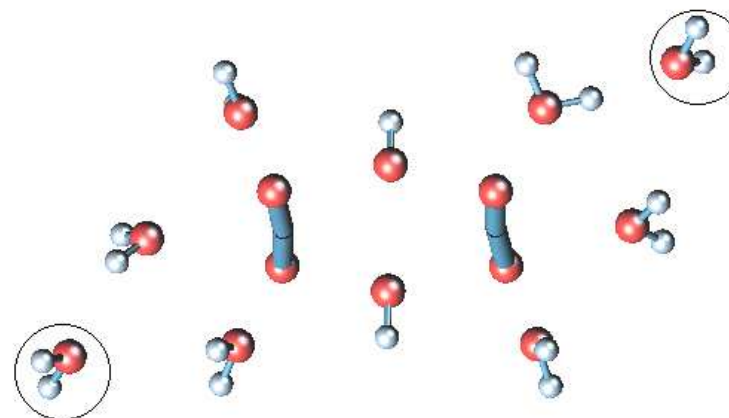


Рис. 1. Двоядерний комплекс, в якому уранілова група має гексакоординацію, не утворюється – зайві молекули води (обведені на малюнку колом) виштовхуються з першої гідратної оболонки.

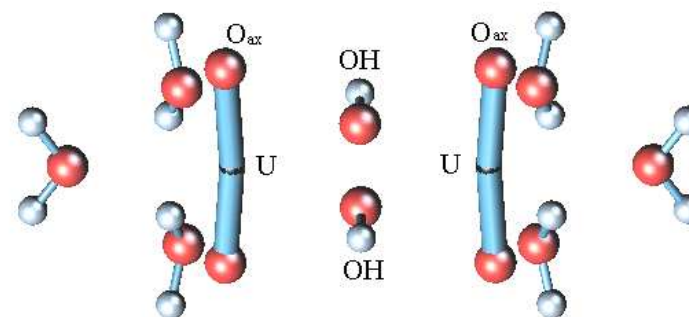
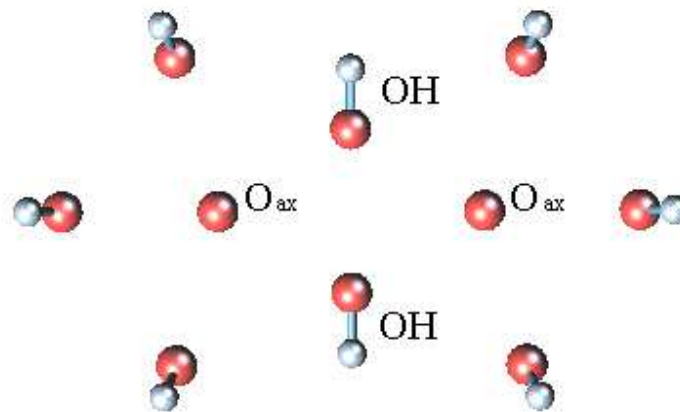


Рис. 2. Двоядерний комплекс з пента координацією $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 6(\text{H}_2\text{O})$. Вид збоку.

Відстані, кути	Заряди, e
Вільний ураніл	
$\angle(O_{ax}U O_{ax}) = 0^\circ$ $d(U-O_{ax}) = 1.66 \text{ \AA}$	$QU = 2.22$ $QO_{ax} = -0.11$
Двохядерний комплекс з пента координацією (UO_2) ₂ (OH) ₂ ²⁺ 6(H ₂ O) Енергія комплексу E = -1007.48455 hartree	
$\angle(O_{ax}U O_{ax}) = 173.1^\circ$ $d(U-U) = 3.96 \text{ \AA}$ $d(U-O_{ax}) = 1.73 \text{ \AA}$ $d(U-O_{OH}) = 2.36 \text{ \AA}$ $d(U-O_{H_2O}) = 2.54 \text{ \AA}$ $d(O-H)_{OH} = 0.95 \text{ \AA}$	$QU = 2.34$ $QO_{ax} = -0.44$ $QO_{OH} = -1.13$ $QH_{OH} = 0.45$ $QO_{H_2O} = -0.92$ $QH_{H_2O} = 0.5$
Двохядерний комплекс з тетра-пента координацією (UO_2) ₂ (OH) ₂ ²⁺ 5(H ₂ O) Енергія комплексу E = -931.45201 hartree	
$\angle(O_{ax}U O_{ax}) = 173.8^\circ$ (пента) $\angle(O_{ax}U O_{ax}) = 172.8^\circ$ (тетра) $d(U-U) = 3.92 \text{ \AA}$ $d(U-O_{ax}) = 1.73 \text{ \AA}$ $d(U-O_{OH}) = 2.4 \text{ \AA}$ (пента) $d(U-O_{OH}) = 2.33 \text{ \AA}$ (тетра) $d(U-O_{H_2O}) = 2.53 \text{ \AA}$ (пента) $d(U-O_{H_2O}) = 2.49 \text{ \AA}$ (тетра) $d(O-H)_{OH} = 0.95 \text{ \AA}$	$QU = 2.32$ (пента) $QU = 2.29$ (тетра) $QO_{ax} = -0.42$ (пента) $QO_{ax} = -0.43$ (тетра) $QO_{OH} = -1.13$ $QH_{OH} = 0.46$ $QO_{H_2O} = -0.92$ $QH_{H_2O} = 0.50$ (пента) $QH_{H_2O} = 0.51$ (тетра)
Двохядерний комплекс з тетра координацією (UO_2) ₂ (OH) ₂ ²⁺ 4(H ₂ O) Енергія комплексу E = -855.41575 hartree	
$\angle(O_{ax}U O_{ax}) = 173.7^\circ$ $d(U-U) = 3.89 \text{ \AA}$ $d(U-O_{ax}) = 1.72 \text{ \AA}$ $d(U-O_{OH}) = 2.36 \text{ \AA}$ $d(U-O_{H_2O}) = 2.48 \text{ \AA}$ $d(O-H)_{OH} = 0.95 \text{ \AA}$	$QU = 2.26$ $QO_{ax} = -0.4$ $QO_{OH} = -1.13$ $QH_{OH} = 0.47$ $QO_{H_2O} = -0.93$ $QH_{H_2O} = 0.51$

Табл. 1.

Рис. 3. Двохядерний комплекс з пента координацією (UO_2)₂(OH)₂²⁺6(H₂O). Вид зверху.

утворитися двохядерний комплекс (не розглядаємо реакції, в яких гідроксогрупа відходить від уранілу, оскільки зв'язок між уранілом та гідроксогрупою є в кілька разів сильніший ніж зв'язок уранілу з молекулою води):

$$dE(1) = E(UO_2)(OH)^+4(H_2O) + E(UO_2)(OH)^+4(H_2O) - [E(UO_2)_2(OH)_2^+6(H_2O) + 2E(H_2O)]$$

$$dE(2) = E(UO_2)^{2+}5(H_2O) + E(UO_2)(OH)_2^3(H_2O) - [E(UO_2)_2(OH)_2^+6(H_2O) + 2E(H_2O)]$$

У випадку першої реакції $dE(1) = 0.0665$ hartree, а у другій $dE(2) = -0.0812$ hartree. Таким чином, у другому випадку утворення поліядерного комплексу є енергетично вигідним, а у першому – ні. Тому у водному розчині можуть бути присутні як одноядерні так і поліядерні комплекси уранілу.

3. Висновки

В даній роботі на основі квантово-хімічних розрахунків (метод *ab-initio*) було встановлено можливість утворення двохядерного комплексу уранілу у водних розчинах. Виявлено, що найбільш стійким є комплекс, в якому навколо кожної групи уранілу розташовано три молекули води та дві гідроксогрупи. Дипольний момент даного комплексу є невеликий ($|D| = 0.015$ Debye), тому електрично сепарувати його у постійному електричному полі є складніше

ніж одноядерний комплекс $(\text{UO}_2)(\text{OH})^+4(\text{H}_2\text{O})$ ($|D| = 5.57$ Debye) чи $(\text{UO}_2)(\text{OH})_23(\text{H}_2\text{O})$ ($|D| = 1.47$ Debye). Даний комплекс є більш важким і менш рухомих ніж одноядерні комплекси, тобто ураніл може випадати в осад. На основі аналізу енергетичних характеристик можна зробити висновок про те, що ураніл у водних розчинах існує як у вигляді мобільних одноядерних комплексів, так і у вигляді важчих і менш рухомих поліядерних комплексів, що можуть випадати в осад. Дані про дипольний момент та заряди у цих поліядерних комплексах можуть бути використані при електричній сепарації уранілу з водних розчинів.

Література

1. Т.С.Мисакович. Гідроліз за участю іонів уранілу у водних розчинах, препринт ICMP-01-26U (2001)
2. И.И.Липилина. Уранил и его соединения, -М.: изд. акад. наук СССР- 1959.
3. S.Hietanen, L.G.Sillen, // Acta Chem. Scand. -1959-. **13**. -p. 1828
4. В.М.Вдовенко. Современная радиохимия. -М.: Атомиздат- 1969, гл.2
5. Н.Т.Evans, // Science.- 1963-. **141**.- p.54
6. I.R.Yukhnovskii, M.V.Tokarchuk, V.V.Ignatyuk, A.E.Kobryn, I.P. Omelyan, R.I.Zhelem, G.S.Dmytriv, O.L.Ivankiv, Studies on nonequilibrium physico-chemical processes in the system "fuel containing masses-aqueous solutions of radioactive elements". // Cond. Mat. Phys.- 1997-. no 12.- pp.63-96
7. A.A.Granovsky, див. на:
<http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
8. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A., // J.Comput.Chem. – 1993. - **14**, no.11. - pp.1347-1363
9. S.Tsushima, A.Suzuki, Hydration numbers of pentavalent and hexavalent uranyl, neptunyl and plutonyl. // Journ. of Mol. Structure (Theochem).-2000-. **529**.-pp. 21-25.
10. S.Tsushima, T.Yang, A.Suzuki, Theoretical Gibbs free energy study on $(\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n)^{2+}$ and its hydrolysis products. // Chem. Phys. Let.-2001-. **334**.- pp.365-373
11. T.L.Windus and Z.Zhang, Investigations of actinide system-density functional study of uranyl hydration: structures and binding energies. див. на:

http://www.emsl.pnl.gov:2080/docs/tms/annual_report1999/1619b-5q.html

12. S.Tsushima, T.Reich, A theoretical study of uranylhydroxide monomeric and dimeric complexes // Chem. Phys. Lett. – 2001. – **347**. – pp. 127–132

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Тарас Степанович Мисакович

УТВОРЕННЯ ПОЛЯДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ УРАНІЛУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Роботу отримано 12 грудня 2002 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу квантової статистики

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені