

УТВОРЕННЯ ПОЛІЯДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ УРАНІЛУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ**Т. С. Мисакович***Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів*

За допомогою квантово-хімічних розрахунків (ab-initio метод) досліджено можливість існування у водних розчинах комплексу $(\text{UO})_2(\text{OH})_2$. Установлено, що цей комплекс із шістьма молекулами води є найбільш стійким. Знайдено величину дипольного моменту, а також розподіл зарядів у комплексі.

Вступ

Як відомо, у блочних водах об'єкта "Укриття" знаходяться водні розчини урану, плутонію та інших елементів. У роботі [1] було показано, що ураніл утворює навколо себе в розчині гідратну оболонку, в якій при високих рівнях рН (а це і є справедливим для блочних вод об'єкта) відбувається гідроліз молекул води. У даній роботі буде досліджено можливість утворення поліядерного комплексу $(\text{UO})_2(\text{OH})_2$.

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 беруть участь ліганди, гідроксогрупи, нейтральні молекули води. Зокрема, на думку Ліпіліної [2], уранілові комплекси, що утворюються у водних розчинах, формуються під впливом структури води. У структурі льоду містяться пустотні канали, утворені кільцями по шість молекул води. Відстань від центра симетрії до молекул води близько $2,64 \text{ \AA}$, 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. У результаті гідролізу молекули води, що знаходяться між сусідніми атомами урану, розпадаються й іони кисню утворюють місткові зв'язки між ураніловими групами, у 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 збігу параметрів координації уранілу та структури води, тобто не має загального характеру.

Згідно з дослідженнями [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 й 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 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3^{3+}6(\text{H}_2\text{O})$), 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 у твердій фазі, то й у розчинах існуватимуть різні комплекси. Тому у 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 $\text{PuO}_2(\text{OH})^+$, $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$, $(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_3^+$ тощо ([6]). Тому в даній роботі ми обмежуємося розглядом комплексів з уранілом.

Утворення поліядерного комплексу

Було розглянуто поліядерний комплекс $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$. Досліджувалася його структура та гідратна оболонка. Розрахунки проводилися за допомогою версії PC GAMESS ([7]) пакета 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 - базис LANL2DZ ECP (електрони внутрішніх оболонок замінено ефективним потенціалом ядра, це зменшує час комп'ютерних розрахунків, оскільки базисні функції описують тепер лише валентні орбіталі). При розрахунках використовувався RHF(restricted Hartree-Fock) метод, сумарний спін системи брався рівним нулю. Останнім часом квантово-хімічні розрахунки систем, в яких присутні атоми урану, проводяться досить інтенсивно у 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 та вимагають значних ресурсів обчислювальної техніки.

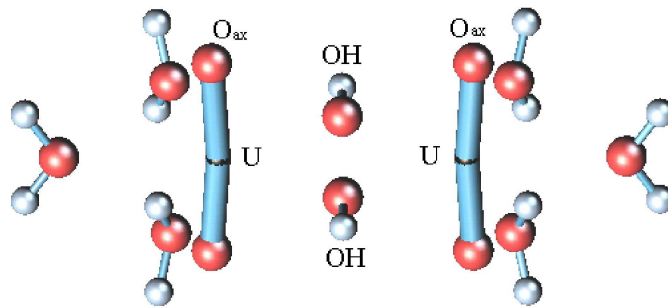
Розглядалося 4 - 8 молекул води навколо $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ (тобто п'ять різних комплексів) і проводилася геометрична оптимізація структури, розрахунки не були обмежені нав'язною зовні симетрією (оптимізувалися всі параметри). У результаті розрахунків виявилось, що молекули води розташовуються в екваторіальній площині навколо двох уранілів, зв'язок між уранілами здійснюється за допомогою двох гідроксогруп, структура уранілу 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 й утворюється комплекс з пентакоординацією. У таблиці наведено довжини, величини зарядів у комплексах (одиниця відстані – Å, заряд вимірюється в одиницях заряду електрона); дипольний момент комплексу з пентакоординацією $|D| = 0,015 \text{ D}$, з тетракоординацією $|D| = 0,001 \text{ D}$, з тетра-пентакоординацією $|D| = 1,84 \text{ D}$.

Довжини зв'язків та заряди

Відстань, кут	Заряд, e
$\angle(\text{O}_{\text{ax}}\text{U}\text{O}_{\text{ax}}) = 0^\circ$ $d(\text{U}-\text{O}_{\text{ax}}) = 1,66 \text{ \AA}$	$\text{QU} = 2,22$ $\text{QO}_{\text{ax}} = -0,11$
Поліядерний комплекс із пентакоординацією $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	
$\angle(\text{O}_{\text{ax}}\text{U}\text{O}_{\text{ax}}) = 173,1^\circ$ $d(\text{U}-\text{U}) = 3,96 \text{ \AA}$ $d(\text{U}-\text{O}_{\text{ax}}) = 1,73 \text{ \AA}$ $d(\text{U}-\text{O}_{\text{OH}}) = 2,36 \text{ \AA}$ $d(\text{U}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}) = 2,54 \text{ \AA}$ $d(\text{O}-\text{H})_{\text{OH}} = 0,95 \text{ \AA}$	$\text{QU} = 2,34$ $\text{QO}_{\text{ax}} = -0,44$ $\text{QO}_{\text{OH}} = -1,13$ $\text{QH}_{\text{OH}} = 0,45$ $\text{QO}_{\text{H}_2\text{O}} = -0,92$ $\text{QH}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5$
Поліядерний комплекс із тетра-пентакоординацією $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$	
$\angle(\text{O}_{\text{ax}}\text{U}\text{O}_{\text{ax}}) = 173,8^\circ$ (пента) $\angle(\text{O}_{\text{ax}}\text{U}\text{O}_{\text{ax}}) = 172,8^\circ$ (тетра) $d(\text{U}-\text{U}) = 3,92 \text{ \AA}$ $d(\text{U}-\text{O}_{\text{ax}}) = 1,73 \text{ \AA}$ $d(\text{U}-\text{O}_{\text{OH}}) = 2,4 \text{ \AA}$ (пента) $d(\text{U}-\text{O}_{\text{OH}}) = 2,33 \text{ \AA}$ (тетра) $d(\text{U}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}) = 2,53 \text{ \AA}$ (пента) $d(\text{U}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}) = 2,49 \text{ \AA}$ (тетра) $d(\text{O}-\text{H})_{\text{OH}} = 0,95 \text{ \AA}$	$\text{QU} = 2,32$ (пента) $\text{QU} = 2,29$ (тетра) $\text{QO}_{\text{ax}} = -0,42$ (пента) $\text{QO}_{\text{ax}} = -0,43$ (тетра) $\text{QO}_{\text{OH}} = -1,13$ $\text{QH}_{\text{OH}} = 0,46$ $\text{QO}_{\text{H}_2\text{O}} = -0,92$ $\text{QH}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,50$ (пента) $\text{QH}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,51$ (тетра)

Поліядерний комплекс із тетракоординацією $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}4(\text{H}_2\text{O})$	
$\angle (\text{O}_{\text{ax}}\text{U O}_{\text{ax}}) = 173.7^\circ$	$\text{QU} = 2,26$
$d(\text{U-U}) = 3,89 \text{ \AA}$	$\text{QO}_{\text{ax}} = -0,4$
$d(\text{U-O}_{\text{ax}}) = 1,72 \text{ \AA}$	$\text{QO}_{\text{OH}} = -1,13$
$d(\text{U-O}_{\text{OH}}) = 2,36 \text{ \AA}$	$\text{QH}_{\text{OH}} = 0,47$
$d(\text{U-O}_{\text{H}_2\text{O}}) = 2,48 \text{ \AA}$	$\text{QO}_{\text{H}_2\text{O}} = -0,93$
$d(\text{O-H})_{\text{OH}} = 0,95 \text{ \AA}$	$\text{QH}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,51$

Віднявши від енергії комплексу з пентакоординацією енергію комплексу з тетракоординацією та енергію двох молекул води, матимемо величину $dE_1 = -0,098$ хартрі. Аналогічно, віднявши від енергії комплексу з пентакоординацією енергію комплексу з тетра-пентакоординацією (у цьому комплексі координація однієї групи уранілу рівна чотирьом, а іншої – п'яти) та енергію однієї молекули води, матимемо величину $dE_2 = -0,047$ хартрі (1 хартрі = 27,2 еВ). Оскільки $dE_1, dE_2 < 0$, то поліядерний 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 рисунку показано структуру цього поліядерного комплексу. Структура отриманого комплексу є схожою до отриманого в роботі [12], хоча в дослідженні [12] розглядалася можливість лише пентакоординації, у той час як у даній роботі проаналізовано можливість появи комплексів з тетра- та гексакоординацією.



Поліядерний комплекс із пентакоординацією $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}6(\text{H}_2\text{O})$.

Висновки

У даній роботі на основі квантово-хімічних розрахунків (метод ab-initio) було досліджено можливість утворення поліядерного 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 $|D| = 0,015 \text{ D}$, даний комплекс є більш важким і менш рухомим, ніж одноядерні комплекси. Отримані результати можуть бути використані при проведенні досліджень за допомогою методу молекулярної динаміки, а також при розробці методів утилізації радіонуклідів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Мусакович Т.С. Гідроліз за участю іонів уранілу у водних розчинах // Проблеми Чорнобиля. - 2002. - Вип. 11. - С. 111 - 116.
2. Липилина И.И. Уранил и его соединения. - М.: Изд-во АН СССР, 1959.
3. Nietanen S., Sillen L.G. Studies on the hydrolysis of metal ions. 24. Hydrolysis of the uranyl ion, UO_2^{2+} , in perchlorate self-medium // Acta Chem. Scand. - 1959.- Vol. 13. - P. 1828.
4. Вдовенко В.М. Современная радиохимия. - М.: Атомиздат, 1969. - 543 с.
5. Evans H.T. Uranyl ion coordination // Science. - 1963.- Vol. 141. - P. 154-158.
6. Yukhnovskii I.R., Tokarchuk M.V., Ignatyuk V.V. et al. Studies on nonequilibrium physico-chemical

- processes in the system "fuel containing masses-aqueous solutions of radioactive elements" // *Condens. Matter Phys.* - 1997.- No. 12. - P.63 - 96.
7. *Granovsky A. A.* PC GAMESS. Див. на: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
 8. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* The General Atomic and Molecular Electronic Structure System // *J. Comput. Chem.* - 1993. - Vol. 14, No. 11. - P. 1347 - 1363.
 9. *Tsushima S., Suzuki A.* Hydration numbers of pentavalent and hexavalent uranyl, neptunyl and plutonyl // *Journ. of Mol. Structure (Theochem).* - 2000. - Vol. 529. - P. 21 - 25.
 10. *Tsushima S., Yang T., Suzuki A.* Theoretical Gibbs free energy study on $(\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n)^{2+}$ and its hydrolysis products // *Chem. Phys. Lett.* - 2001. - Vol. 334. - P. 365 - 373.
 11. *Windus T.L., Zhang Z.* Investigations of actinide system-density functional study of uranyl hydration: structures and binding energies. Див. на: http://www.emsl.pnl.gov/docs/tms/annual_report1999/1619b-5q.html
 12. *Tsushima S., Reich T.* A theoretical study of uranylhydroxide monomeric and dimeric complexes // *Chem. Phys. Lett.* - 2001. - Vol. 347. - P. 127 - 132.

Надійшла до редакції 15.06.07

12 ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**Т. С. Мысакович**

С помощью квантово-химических расчетов (ab-initio метод) исследована возможность существования в водных растворах комплекса $(\text{UO})_2(\text{OH})_2$. Установлено, что этот комплекс с шестью молекулами воды наиболее устойчив. Найдена величина дипольного момента, а также установлено распределение зарядов в комплексе.

12 FORMATION OF POLINUCLEAR URANYL COMPLEXES IN WATER SOLUTIONS**T. S. Mysakovych**

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