

УДК 543.422. 541.65

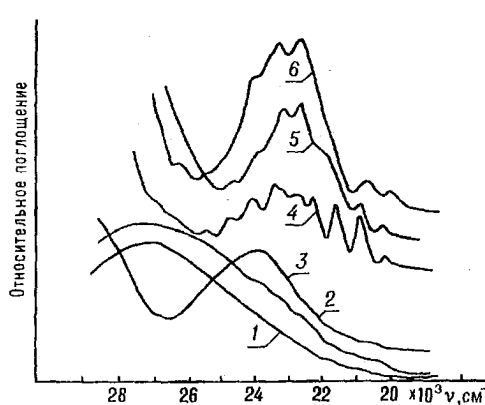
Н.А.АЛЕКСЕЕНКО, А.П.ЗАЖОГИН

## ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛХЛОРИДА В РАСТВОРАХ

The main results obtained when investigating the electron absorption spectra of uranyl chloride solutions in water and some organic solvents are presented. The composition of the first coordination sphere of uranyl complexes in solutions has been studied. The correlation dependence between state of the first pure electron transfer band and solvent properties has been received.

Известно, что большинство реакций в водных и неводных растворах уранила протекает по донорно-акцепторному механизму и обусловлено переносом электронной плотности от молекулы донора (растворителя) к молекулам акцептора (ионам уранила), т.е. растворитель является не только средой, но и реагентом. В общем случае довольно трудно определить те свойства растворителя, которые оказывают главенствующее влияние на данную реакцию взаимодействия между растворителем и соединением уранила (координацию, образование водородных связей и т.д.) и которые определяют характер его влияния на всю систему. Попытки установить взаимосвязь параметров спектров поглощения иона уранила с физическими свойствами растворителей предпринимались неоднократно [1], но, к сожалению, до настоящего времени еще нет достаточно удовлетворительной общей теории для описания процессов комплексообразования в водных и неводных растворах и электронного строения иона уранила в этих растворах.

В данной статье на основе изучения спектров электронного поглощения растворов  $UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O$  в различных растворителях (воде, ДМФА, ДЭАА, ДМСО, ГМФТА, ТБФ) исследовано влияние физико-химических свойств молекул растворителей на положение и интенсивность полос в спектре и применимость эмпирических параметров растворителей [2] для описания механизмов сольватации и комплексообразования иона уранила.



Спектры поглощения растворов  $UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O$  в: 1 - ГМФТА; 2 - ДЭАА; 3 - воде; 4 - ТБФ; 5 - ДМФА; 6 - ДМСО.

$UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O$  в ДМСО, в ДМФА, в ТБФ), а остальные имеют довольно широкие, трудноразрешимые полосы. В спектрах также можно наблюдать

Спектры электронного поглощения ряда растворов  $UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O$  при комнатной температуре приведены на рисунке. Как видно, спектры поглощения имеют характерную полосатую структуру, насчитывающую в видимой области до десяти-двенадцати полос. Следует отметить, что замена растворителей оказывает влияние на интенсивность и ширину полос поглощения в гораздо большей степени, чем на их смещение. Кроме этого, растворитель оказывает влияние и на общий вид спектра: часть спектров достаточно хорошо детализирована (например, спектры

и закономерность изменения коэффициента поглощения: самым малым обладают наиболее длинноволновые полосы, а в коротковолновой части спектров наблюдается значительное его увеличение.

В таблице приведены частоты максимумов полос поглощения и величины разностей  $\Delta\nu$  между ними для растворов  $UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O$  в различных растворителях, а также донорные числа растворителей ( $DN$ ). Донорное число, по Гутману [3], является термодинамической характеристикой растворителя и отражает его способность к ионной сольватации.

Положение максимумов абсорбционных полос и частотные интервалы в спектре поглощения раствора  $UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O$

Частоты максимумов полос спектра поглощения, $cm^{-1}$	Частотный интервал, $cm^{-1}$	Частоты максимумов полос спектра поглощения, $cm^{-1}$	Частотный интервал, $cm^{-1}$	Частоты максимумов полос спектра поглощения, $cm^{-1}$	Частотный интервал, $cm^{-1}$
в воде ( $DN=18$ )		в ТБФ ( $DN=23,7$ )		в ДМФА ( $DN=26,6$ )	
20 580		20 200		20 280	
21 280	700	20 880	680	21 000	700
23 960	$3 \times 636$	21 580	700	21 750	750
26 800	$4 \times 730$	22 320	740	22 600	850
		22 900	580	23 280	680
		23 460	560	23 980	700
		24 140	680	24 700	720
		24 740	600	25 380	680
		25 500	760	27 480	$3 \times 700$
		26 450	950		
		27 200	750		
		28 140	940		
в ДМСО ( $DN=29,8$ )		в ДЭАА ( $DN=32,2$ )		в ГМФТА ( $DN=38,8$ )	
20 050		20 060		20 370	
20 750	700	20 350	270	21 100	730
22 700	$3 \times 650$	21 050	700	21 850	750
23 320	620	21 800	750	25 000	$4 \times 787$
23 950	630	22 700	900	27 500	$3 \times 830$
24 720	770	23 400	700		
25 400	780	24 150	750		
26 380	980				

Сопоставление частот максимумов самых длинноволновых полос для каждого образца, которые соответствуют первому чисто электронному переходу иона уранила, позволяет установить определенную корреляционную зависимость между их значением и донорной способностью для ряда растворителей ( $H_2O$ , ДМФА, ДМСО, ДЭАА). Эту корреляционную зависимость, полученную методом наименьших квадратов (МНК), можно представить в виде уравнения:

$$\nu_{00}(DN) = \nu_{00}(DN=0) - k \cdot DN = (21404 - 44 \cdot DN) \text{ см}^{-1}, \quad (1)$$

где  $\nu_{00}(DN=0)$  — частота чисто электронного перехода в комплексе уранилхлорида с нейтральными лигандами при значении донорного числа  $DN$ , равном нулю.

Кроме этого, данные таблицы показывают, что частотный интервал между первыми тремя полосами поглощения для спектров 1–6 равен примерно  $700\text{--}770 \text{ см}^{-1}$ , что практически соответствует средней величине частоты полносимметричного валентного колебания уранила в возбужденном состоянии для соединений уранилхлорида. Нарушение частотного интервала между максимумами полос поглощения в области частот  $21800\text{--}22300 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о возможном переходе в следующее возбужденное электронное состояние, причем частотный интервал между третьей и четвертой полосами увеличивается до  $750\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ , а между последующими уменьшается до  $560\text{--}700 \text{ см}^{-1}$  (частотные интервалы для каждого спектра примерно равны между собой). Подобное поведение полос в спектрах можно объяснить перекрыванием двух возбужденных электронных состояний. Поэтому

можно предположить, что четвертая полоса является началом нового электронного перехода. Очередное нарушение частотных интервалов наблюдается в области  $25500\text{--}26500\text{ см}^{-1}$  (в этой и более длинноволновой области полосы становятся трудноразрешимыми из-за перекрытия нескольких электронных состояний).

Кроме того, следует обратить внимание на спектр  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в ДЭАА. В этом спектре наблюдаются две серии полос, сдвинутые относительно друг друга примерно на  $270\text{ см}^{-1}$ . В области первого чисто электронного перехода имеются две достаточно разрешимые полосы, причем более длинноволновая полоса несколько выше по интенсивности, а для последующих полос вторая серия наблюдается как небольшое плечо на коротковолновом крыле этих полос. Можно предположить, что в растворе  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с ДЭАА в процессе комплексообразования образуются два вида комплексов: в одном происходит вытеснение молекулами растворителя из внутренней сферы иона уранила и хлора и воды за счет высокой донорной способности ДЭАА, а в другом — во внутренней сфере частично остаются молекулы воды.

Согласно [2,3], вода обладает донорным числом, равным 18, но донорная способность молекул воды может значительно увеличиться за счет образования сильных водородных связей [2]. За счет этих изменений увеличивается так называемое суммарное донорное число, а следовательно, и среднее донорное число. Значение этого среднего донорного числа определяется как среднеарифметическое значений донорных чисел всех (в случае пентагональной координации — пяти) входящих во внутреннюю сферу иона уранила нейтральных лигандов. С использованием уравнения для зависимости положения первого чисто электронного перехода  $\nu_{00}$  от донорного числа растворителя (1) и понятия среднего и суммарного донорных чисел, было проведено вычисление значения величин  $\nu_{00}$  для наиболее возможного комплекса уранила, в первую координационную сферу которого входят молекулы воды и молекулы ДЭАА. Вычисленное значение для состава координационной сферы иона уранила, состоящей из трех молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и двух молекул ДЭАА, равно  $20360\text{ см}^{-1}$ , что довольно близко к экспериментальному значению (см. таблицу). Это может служить подтверждением того, что в растворе  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в ДЭАА образуются два сорта комплексов.

В спектре раствора  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в ГМФТА полосы смещены в длинноволновую область по сравнению с ожидаемыми ( $\nu_{00}=20400\text{ см}^{-1}$  и  $19700\text{ см}^{-1}$  соответственно). Так как растворитель имеет достаточно большое значение донорного числа (38,8), то, следовательно, понижение суммарного донорного числа можно объяснить лишь тем, что помимо молекул ГМФТА в координационную сферу иона уранила входят и молекулы воды. Это тем более вероятно, так как молекулы ГМФТА имеют относительно большие размеры и поэтому, в силу стерических факторов, в процессе комплексообразования во внутренней сфере иона уранила остаются молекулы воды. Из вычислений, аналогичных приведенным ранее, можно сделать вывод, что образуемые комплексы в первой координационной сфере имеют две молекулы ГМФТА и три молекулы воды.

Особое внимание следует обратить на поведение полос в спектре раствора  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в ТБФ. Весь спектр (по сравнению с ожидаемым) сдвинут в коротковолновую область как при полной замене прежней координационной сферы на молекулы ТБФ, так и со спектром комплексов типа  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{ТБФ}$  или  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{ТБФ}$ , которые, как предполагается в ряде работ [4,5], образуются при экстракции уранилхлорида. Этот сдвиг, по всей вероятности, можно объяснить увеличением суммарного донорного числа окружения уранила. Использование экспериментальных данных по положению полосы первого чисто электронного перехода ( $\nu_{00}=20200\text{ см}^{-1}$ ) и уравнения (1) позволило сделать предварительную оценку значения среднего донорного числа. Оно,

как оказалось, должно быть порядка 27. Уже отмечалось, что донорная способность воды может значительно увеличиваться при образовании сильных водородных связей в комплексах, при этом донорное число может возрасти до 25 [6]. ТБФ имеет донорное число, равное 23,7, которое незначительно отличается от донорного числа воды. Поэтому увеличение среднего донорного числа до 27 маловероятно. Кроме того, ТБФ обладает низким значением диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , что оказывает влияние на выгеснительную способность этого растворителя. Из сказанного следует, что, рассматривая только электронные спектры поглощения, нельзя с достаточной степенью уверенности утверждать, какие именно комплексы образуются в данном растворе. Необходимы дополнительные исследования.

Несмотря на то, что выполненный на основе абсорбционных спектров анализ носит во многом предположительный и интуитивный характер, он, тем не менее, позволяет с достаточной определенностью судить как об электронном строении, так и о составе координационного окружения уранила в комплексах, образующихся в растворах, в зависимости от эмпирических характеристик молекул растворителя.

1. Володько Л.В., Комяк А.И., Умрейко Д.С. Ураниловые соединения. М., 1985.
2. Райхард К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М., 1991.
3. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М., 1971.
4. Липилина И.И. Уранил и его соединения. М., 1959.
5. Стоянов Е.С., Михайлов Б.А., Образцова И.И. Координационная химия. 1985. Т. II. Вып. 12. С. 1663.
6. Trachtman M., Miller J. G. // J. Am. Chem. Soc. 1962. Vol. 84. P. 4828.

Поступила в редакцию 15.09.97.

УДК 621.378.34

**В.В. ГРУЗИНСКИЙ**, А.В. КУХТО, В.В. ГАЛЬКИН

## **ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГЕНЕРАЦИИ ОТ ЧАСТОТЫ ИЗЛУЧЕНИЯ НАКАЧКИ В ЛАЗЕРАХ НА СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ В КВАЗИСТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ**

The dependence of lasing efficiency of dye lasers on the pumping wavelength is investigated theoretically in quasi-steady state. It is shown that for some cases the generation efficiency maximal value is reached not in a maximum of absorption spectrum, but in the longwave region of this spectrum.

Исследования зависимости эффективности генерации от длины волны накачки, проведенные для некоторых сложных органических соединений [1,2], показали, что в ряде случаев максимальное значение эффективности генерации достигается при накачке не в максимуме спектра поглощения, а на длинноволновом крыле этого спектра. Такое положение отличается от общепринятых представлений и поэтому требует более детального изучения. Анализ спектров поглощения из возбужденных синглетных и триплетных уровней для растворов 1,4-ди[2-(5-фенилоксазолил)]бензола (ПОПОП) [1] позволил предположить, что такое поведение эффективности генерации обусловлено наведенным поглощением излучения накачки в системе возбужденных синглетных состояний. Для проверки этого предположения было проведено исследование зависимости эффективности генерации от длины волны накачки методом математического моделирования. Расчеты проведены для хорошо изученного и используемого в промышленных лазерах соединения — ПОПОП в условиях квазистационарного режима и поперечной накачки. Экспериментальная зависимость эффективности генерации от длины волны накачки ПОПОП известна из [1], спектры наведенного синглет-синглетного (*S-S*) и триплет-триплетного (*T-T*) поглощения в области усиления и поглощения из основного состояния взяты из [3] и представлены на рис. 1.