



УДК 535.372 : 541.65

А. П. ЗАЖОГИН, А. И. СЕРАФИМОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛХЛОРИДА

Изучение влияния нейтральных заместителей на электронные свойства комплексов уранила необходимо для понимания большого класса химических реакций с участием этих соединений, протекающих через стадию образования промежуточных комплексов. Кроме того, хлоридные комплексы уранила имеют важное спектроскопическое свойство — линии люминесценции многих соединений уже при температуре жидкого азота очень узкие, порядка нескольких см^{-1} [1], что позволяет выявить особенности их строения и характер взаимодействия уранила с лигандами.

В настоящей работе для изучения общих закономерностей изменения спектроскопических свойств уранилхлорида под влиянием нейтральных лигандов исследованы спектры люминесценции комплексов $\text{UO}_2\text{Cl}_2n\text{L}$ с некоторыми нейтральными лигандами (вода, диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), диметилсульфоксид (ДМСО), гексаметилфосфортриамид (ГМФТА)). Спектры мелкокристаллических образцов $\text{UO}_2\text{Cl}_2n\text{L}$ регистрировались на установке (см. [2]) при температуре жидкого азота; начальные участки их приведены на рис. 1. Основные частоты, характеризующие ион уранила, и интегральные интенсивности полос, определенные из спектров, представлены в таблице. Там же даны значения донорных чисел нейтральных лигандов. Из сравнения спектров исходного образца $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и других образцов видно, что при замене молекул воды в первой координационной сфере иона уранила молекулами нейтральных лигандов, имеющих значения DN значительно больше, чем у воды, все спектры сдвигаются в более длинноволновую сторону. Полосы становятся очень узкими и их можно скорее назвать линиями, так как ширина равна примерно $5\text{--}10\text{ см}^{-1}$. Наибольшей интенсивностью обладает вибронное полносимметричное колебание иона уранила. Из данных таблицы следует, что интенсивность полос,

Частоты и интенсивности полос в спектрах UO_2Cl_2 с нейтральными лигандами

Лиганд	$\nu_{00}, \text{см}^{-1}$	$I, \text{отн. ед.}$	$\nu_{00}-\nu_1, \text{см}^{-1}$	$I, \text{отн. ед.}$	$\nu_{00}-\nu_2, \text{см}^{-1}$	$I, \text{отн. ед.}$	DN
3 H_2O	20540	48	19665	100	19587	61	18
3 ДМФА	20195	22	19345	100	19270	62	26,6
2 ДМСО	20248	50	19384	100	19312	15	29,8
3 ДМСО	20110	25	19260	100	19176	41	29,8
3 ГМФТА	19814	20	18982	100	18900	22	38,8

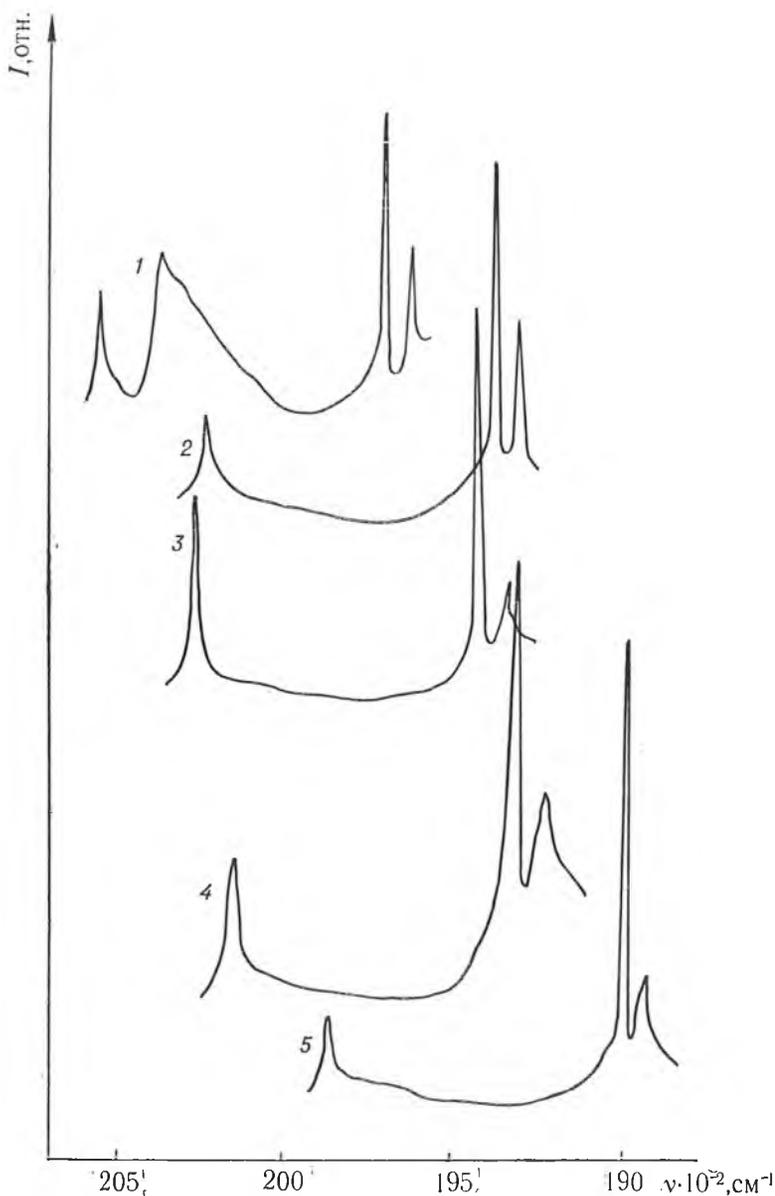


Рис. 1. Начальные участки спектров люминесценции комплексов с нейтральными лигандами:

1 — вода; 2 — ДМФА; 3 — ДМСО (соотношение UO_2^{2+} : ДМСО = 1:2); 4 — ДМСО (1:3); 5 — ГМФТА

принадлежащих этому типу колебаний, в несколько раз превышает не только интенсивность полос чисто электронного перехода, но и полос, принадлежащих вибронному антисимметричному колебанию ν_3 . Деформационное колебание иона уранила проявляется очень слабо. Такое распределение интенсивностей в спектрах люминесценции в какой-то мере свидетельствует о высокой симметрии комплексов уранилхлорида с тремя нейтральными лигандами. Для образца UO_2Cl_2 с двумя молекулами ДМСО степень симметрии еще выше (см. рис. 1 и таблицу). Поскольку видно, что полоса ν_1 интенсивнее не только вибронной полосы ν_3 , но также и полосы чисто электронного перехода.

Наиболее существенный сдвиг частоты чисто электронного перехода (\sim на 725 см^{-1}) наблюдается для комплекса уранилхлорида с ГМФТА. Смещения частот хорошо коррелируют со значениями донорных чисел

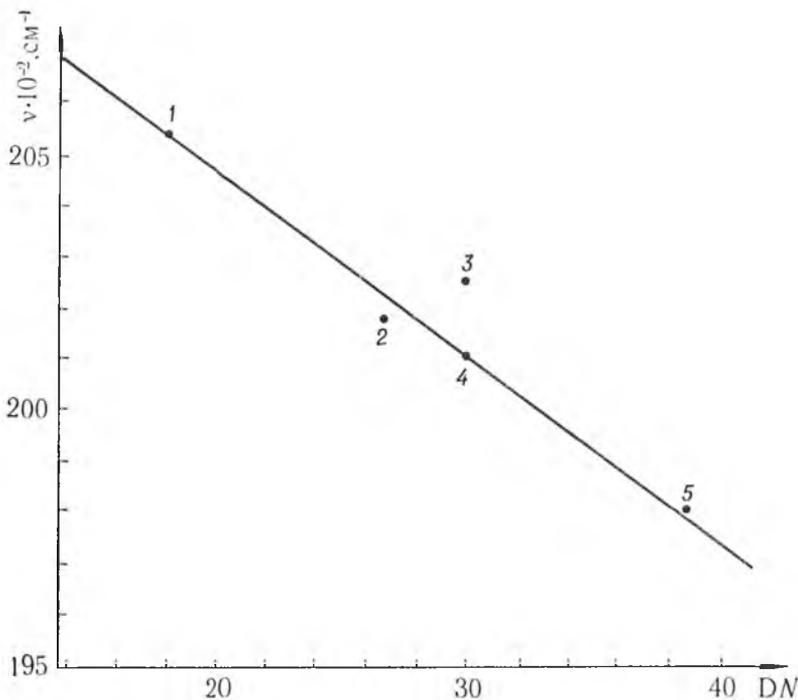


Рис. 2. График зависимости частоты чисто электронного перехода в комплексах $\text{UO}_2\text{Cl}_2\cdot 3\text{L}$ от величины донорного числа DN нейтрального лиганда L

нейтральных лигандов. Наблюдается практически линейная зависимость между частотой чисто электронного перехода ν_{00} и значением донорного числа нейтрального лиганда (см. рис. 2), что позволяет записать уравнение для определения частоты чисто электронного перехода в комплексе UO_2Cl_2 с тремя нейтральными лигандами в следующем виде:

$$\nu_{00}(DN) = \nu_{00}^0 - kDN = (21155 - 35,07 DN) \text{ см}^{-1},$$

где ν_{00}^0 — частота чисто электронного перехода в комплексе уранилхлорида с нейтральными лигандами при нулевом значении донорного числа. Определение параметров уравнения проведено методом наименьших квадратов.

В результате спектрально-люминесцентных исследований установлено, что практически для всех рассматриваемых комплексов наиболее устойчивыми являются комплексы с тремя молекулами растворителей, выступающими в качестве нейтральных лигандов, и только для ДМСО получены образцы с двумя и одним лигандами. Положение ν_{00} в спектре комплекса с двумя молекулами ДМСО сдвинуто на 290 см^{-1} по сравнению с исходным образцом, а с тремя молекулами — еще на 140 см^{-1} . Таким образом, парцальность вклада каждого лиганда в положение полосы ν_{00} соблюдается достаточно строго. Следует отметить также, что наблюдается очень существенное различие в эмиссионных свойствах комплексов $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{ДМСО}$ и $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{ДМСО}$. Комплекс $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{ДМСО}$ хорошо люминесцирует при комнатной температуре, а $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{ДМСО}$ — очень слабо.

Список литературы

1. Володько Л. В., Комяк А. И., Умрейко Д. С. Ураниловые соединения. Минск, 1981. Т. 1.
2. Новицкий Г. Г., Комяк А. И., Умрейко Д. С. Там же. Т. 2.

Поступила в редакцию 28.05.90.