

УДК 546.791;542.942

А.И. Комяк, Д.С. Умрейко, Е.В. Вилейшикова, А.П. Зажогин, С.Д. Умрейко

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКОМПЛЕКСОВ УРАНА ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ В АЦЕТОНЕ С ДМСО

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь
zajogin_an@mail.ru

Возможность использования оптического излучения для стимулирования химических реакций и управления ими привлекает к себе большое внимание. Области применения таких методов (например, экстракция, катализ и др.) чрезвычайно широки. Большой интерес в последнее время проявляется к фотохимии комплексных соединений уранила. В системе уранил—органический растворитель уран может выступать катализатором полимеризации органических соединений.

Несмотря на обилие накопленного экспериментального материала в области исследования процессов комплексообразования иона уранила [], многие важные стороны сложного по физико-химической природе процесса сольватации иона уранила в смесях растворителей остаются пока еще не совсем ясными и требуют всестороннего изучения. Прежде всего, это связано с тем, что при использовании смеси помимо взаимодействий между растворителями и ионом большую роль играет и взаимодействие между молекулами различных растворителей.

Целью настоящей работы являлось исследование процессов фотохимического образования комплексов четырех- и пентавалентного урана при облучении растворов $\text{UO}_2(\text{ClO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне (концентрация 0,45 М) с переменным соотношением уранил:ДМСО (от 0 до 7) при светодиодном облучении (430—450 нм) систем. Исследования проводились с помощью спектрофотометра РV производства СП «Солар ТИИ». На рис.1 приведены участки спектров электронного поглощения облученных систем уранилперхлорат-ацетон-ДМСО с разным соотношением уранил-ДМСО.

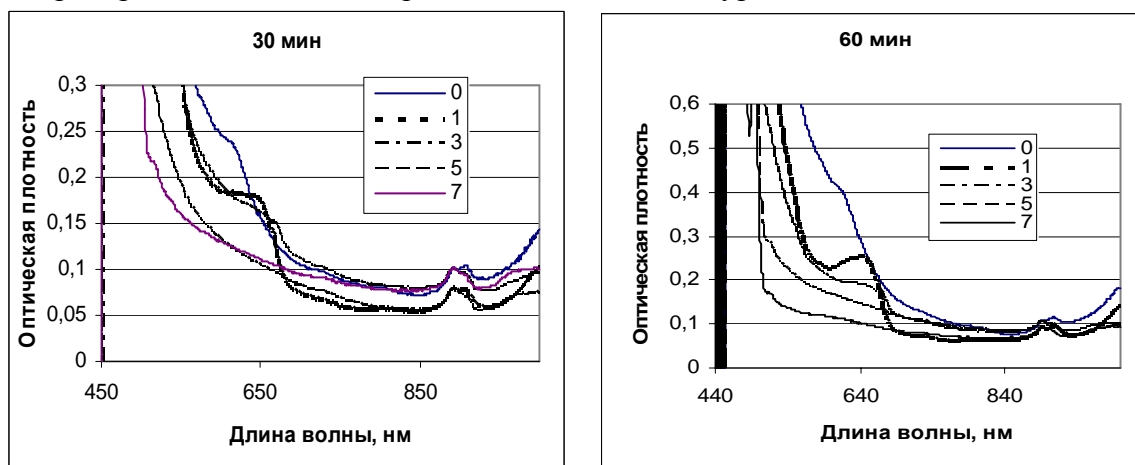


Рис.1. Спектры электронного поглощения облученной системы уранилперхлорат-ацетон-ДМСО (в рамке соотношение уранил-ДМСО)

Установлено, что при облучении растворов в течение несколько часов в спектрах образцов без ДМСО и с добавкой его до трех молекул ДМСО на ион уранила раствор становится темнокоричневым и наблюдается появление полос, принадлежащих комплексам четырех- и пентавалентного урана (область спектра 600-650 нм). При облучении раствора $\text{UO}_2(\text{ClO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне в течение трех часов скорость образования комплексов четырехвалентного урана пропорциональна времени облучения. При хранении облученного раствора уранилперхлората в ацетоне происходит полимеризация раствора. Также меняются характеристики облученных растворов $\text{UO}_2(\text{ClO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с большим соотношением уранил-ДМСО. Образуется мелкодисперсный осадок комплексов четырех- и пентавалентного урана, при этом изменения цвета раствора не наблюдается.

Полученные закономерности качественно можно объяснить, используя явление селективной сольватации. Явление селективной сольватации, с одной стороны, существенно осложняет интерпретацию зависимостей от состава, а, с другой, позволяет более глубоко проникнуть в проявление природы межчастичных взаимодействий. Так, изучение сольватации ионов в бинарных смесях растворителей показывает, что соотношение содержания индивидуальных растворителей в сольватной оболочке может значительно отличаться от их соотношения в смеси растворителей. В случае катионов, растворенных в апротонных растворителях (ацетон и др.), второй координационной сферы уже нет. Молекулы, связанные в первой координационной сфере, уже не способны к дальнейшему взаимодействию с образованием соответствующей оболочки, имеющей разную степень организации по сравнению со всей массой растворителя.

На основе координационной модели ионной сольватации процесс замещения молекул одного компонента (H_2O) на молекулы другого компонента (ДМСО) в координационной сфере катиона уранила при постепенном изменении состава смешанного растворителя рассматривается как обратимая реакция, состоящая из отдельных стадий, которая может быть описана уравнением:



где n - координационное число иона уранила в растворе равно 5, K_i - константа равновесия.

Рассчитанные зависимости концентрации различных типов комплексов от относительной концентрации молекул ДМСО приведены в таблице 1.

Таблица 1. Концентрация (в %) комплексов в образцах уранилперхлората с различным содержанием нейтральных лигандов L, рассчитанная методом повторных испытаний

Вид комплекса	Соотношение $\text{UO}_2^{2+} : \text{ДМСО}$					
	1:0	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5
$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100	32	8	1		
$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{L}$		41	26	8	1	
$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{L}$		20	34	23	5	
$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{L}$		5	23	34	21	
$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{L}$		1	8	26	41	
$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{L}$			1	8	32	100

Анализируя полученные результаты, можно сделать предположение, что в процессе фотополимеризации ацетона преимущественно участвуют только комплексы уранилперхлората с пятью молекулами воды.