

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

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

Белорусский государственный университет, Минск
E-mail: zajogin_an@mail.ru

Известно, что внедрение лучших по характеристикам катализаторов на порядок, а то и два эффективнее других технических усовершенствований. Так в работе [1] выполнены исследования ураноксидных катализаторов, нанесенных на различные материалы, их физикохимических каталитических свойств в реакциях окисления метана, бутана и хлорбензола. Показано, что с повышением температуры термообработки до 1000 °С активный компонент катализатора U/Al_2O_3 переходит в нанодисперсное состояние, что приводит к значительному увеличению его каталитической активности в реакциях окисления. Урановые катализаторы в исходном состоянии могут содержать соединения трех-, четырех-, пяти- или шестивалентного металла. Это предполагает большее разнообразие в составе активных центров, чем при использовании производных лантанидов, имеющих, как правило, трехвалентное состояние.

Целью настоящей работы являлось изучение процессов фотохимического образования комплексов четырех- и пятивалентного урана при облучении растворов $UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$ в ацетоне (концентрация 0,45 М) с переменным количеством ДМСО (0–7) при светодиодном облучении (430–450 нм) систем.

В настоящей работе 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.

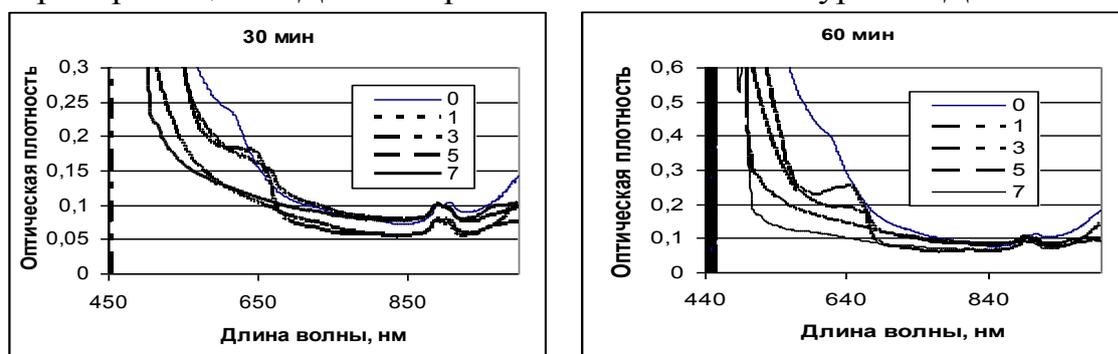


Рис.1. Спектры электронного поглощения облученной системы уранилперхлорат-ацетон-ДМСО (в рамке соотношение ДМСО: уранил)

Как видно из приведенных спектров в области 500–700 нм происходят существенные изменения, свидетельствующие о том, что в полимере образуются нанокластеры соединений пяти- и четырехвалентного урана, образующихся в результате фотохимических превращений.

Из приведенных данных также видно, что по мере увеличения времени облучения интенсивность полос поглощения соединений пяти- и четырехвалентного урана пропорционально увеличивается, одновременно увеличивается и общий фон в коротковолновой области. В этой области лежат полосы поглощения практически все производных полимеризации ацетона.

Установлено, что при облучении в течение несколько часов растворов в спектрах образцов с добавкой от нуля до трех молекул ДМСО на ион уранила наблюдается появление полос, принадлежащих комплексам четырех и пятивалентного урана. При этом раствор становится темнокоричневым. При облучении раствора $UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$ в ацетоне в течение трех часов скорость образования комплексов четырехвалентного урана пропорционально времени облучения. При хранении облученного чистого раствора уранилперхлората с ацетоном он стал полимеризоваться, Характеристики облученных растворов $UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$ с большим отношением ДМСО:уранил также изменились, образовался мелкодисперсный осадок комплексов четырех и пятивалентного урана. 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.

1. *Исмаилов З. Р., Кунцевич С. В., Кузнецов В.В. и др. // Кинет. катал. 2007. Т. 48, № 4. С. 544–553.*