

ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ УРАНИЛБУТИРАТОВ

*З. М. Алиханова, В. И. Бурков, С. И. Капырина,
В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, И. Н. Иванова,
В. А. Мадий и Г. М. Сафонов*

Экспериментально исследована оптическая активность кубических кристаллов уранилбутиратов. Рассматривается влияние параметра элементарной ячейки и типа катиона на вращательные силы. Показана молекулярная природа оптической активности.

Природа оптической активности (ОА), возникающей в кристаллическом состоянии и исчезающей при растворении или плавлении соединений, в общем случае различна [1, 2]. У таких кристаллов, как кварц [3], теллур [4] и ряда других [5], возникновение ОА связывают с молекулярным взаимодействием, обусловленным асимметрией кристаллической решетки. Существует другой класс кристаллов, у которых ОА возникает ввиду асимметрии молекулы или комплекса, причем степень асимметрии, приводящая к возникновению естественного вращения, в ряде случаев настолько мала, что с трудом поддается изучению рентгенографическими или спектроскопическими методами. Роль межмолекулярных взаимодействий, в этом случае определяющихся симметрией кристаллической решетки, размерами ячейки, характером химических связей и др., многообразна и не всегда достаточно ясна.

В молекулярных кристаллах бензила, например, ОА обусловлена внутримолекулярным взаимодействием асимметрично расположенных карбонильных групп, а кристаллическое поле в основном препятствует рацемизации [6, 7].

В кубических кристаллах комплексных соединений натрийуранил-ацетата (НУА) и уранилпропионатов (УП) кристаллическое поле является непосредственной причиной деформации комплекса, причем величина ОА, зависящая от степени деформации, заметно изменяется от соединения к соединению [8, 9].

Цель настоящей работы — дальнейшее изучение влияния кристаллической решетки на ОА различных комплексных соединений уранила. Для этого были синтезированы соединения и получены монокристаллы гомологического ряда уранилбутиратов (УБ) $[\text{M}\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3]$: аммония (АБ), рубидия (РБ) и цезия (ЦБ). Увеличение размеров лиганда по сравнению с пропионато-группой, как и следовало ожидать, привело к заметному увеличению расстояния между комплексами, а также к изменению типа кристаллической решетки. Кристаллы УБ кубические, группа симметрии $T^5(12_3)$, 20 молекул в элементарной ячейке [10].¹

Для исследования использовались плоскопараллельные пластинки, вырезанные из монокристаллов высокого оптического качества, не обла-

¹ $\text{KUO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3$ — согласно нашим данным, не кристаллизуется в решетку кубической сингонии в отличие от данных [10].

дающие двупреломлением, возникающим из-за микронеоднородностей и натяжений.

Измерение дисперсии вращения и других оптических характеристик проводилось на установках, описанных в [11, 12].

Результаты и обсуждение

Полное подобие спектров поглощения и люминесценции УБ, УП и НУА [8], а также данные [1, 3] свидетельствуют о том, что основной структурный мотив комплексного иона $[\text{UO}_2\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3]^-$ идентичен таковым для УП и НУА. В пользу этого утверждения свидетельствует то обстоятельство, что у ацетатов и пропионатов уранила, кристаллизующихся в некубической сингонии, характер спектров и соотношения интенсивностей полос существенно другие [14, 15]. На рис. 1 приведен спектр ЦБ, поскольку спектры остальных соединений идентичны и незначительно различаются лишь положением максимумов полос.

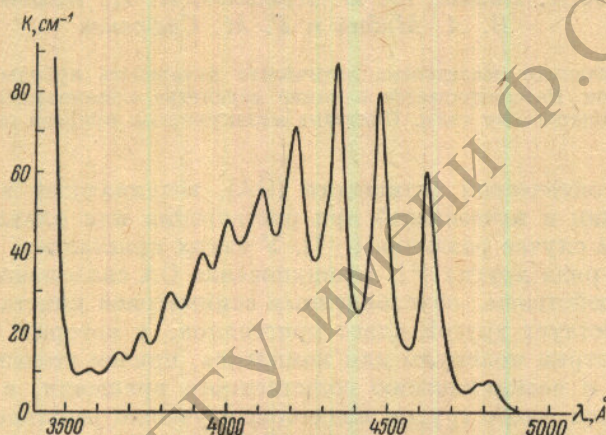


Рис. 1. Спектр поглощения кристалла цезийуранилбутирата при комнатной температуре.

Силы осцилляторов для переходов, отмеченных на рис. 1, в спектрах поглощения УБ и УП также близки, хотя интенсивности полос у последних несколько выше.

В связи с изложенным можно утверждать, что комплексы УБ имеют островную структуру с тремя бидентатно координированными группами $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$, т. е. достаточно близкую к УП и НУА [13] (рис. 2).

Кривые дисперсии оптического вращения (рис. 3) УБ тождественны по форме. Величины вращений вблизи соответствующих полос также имеют близкие значения. Аналогично УП и НУА [8, 16] вклад в дисперсию ОА дает электронно-колебательная полоса, соответствующая магнитно-дипольному переходу $A_{1g} \rightarrow A_{2g}$ («флуоресцентная серия» по [14]), и УФ полоса, приписываемая переходу $A_{1g} \rightarrow A_{2u}$. Вклад последнего, как видно из рисунка, значительно больше, чем первого, особенно вдали от резонансного перехода, частота которого ν_0 при комнатной температуре лежит в области $\sim 21\,000\text{ см}^{-1}$ (рис. 1). В [16] было показано, что вклад УФ полосы можно учесть с помощью формулы типа Друде

$$\varphi(\lambda) = \frac{A_0}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (1)$$

Здесь φ — поворот плоскости поляризации, λ_0 — длина волны характеристической полосы. Константа A_0 связана с силой вращения перехода соотношением [16, 17]

$$R_{\varphi} \approx 1.1 \cdot 10^{-42} k \frac{A_0}{(\lambda_0)^2} \quad (2)$$

Используя значения угла поворота в областях вдали от ν_0 , где вклад в дисперсию вращения «флуоресцентной» серии мал, были проведены рас-

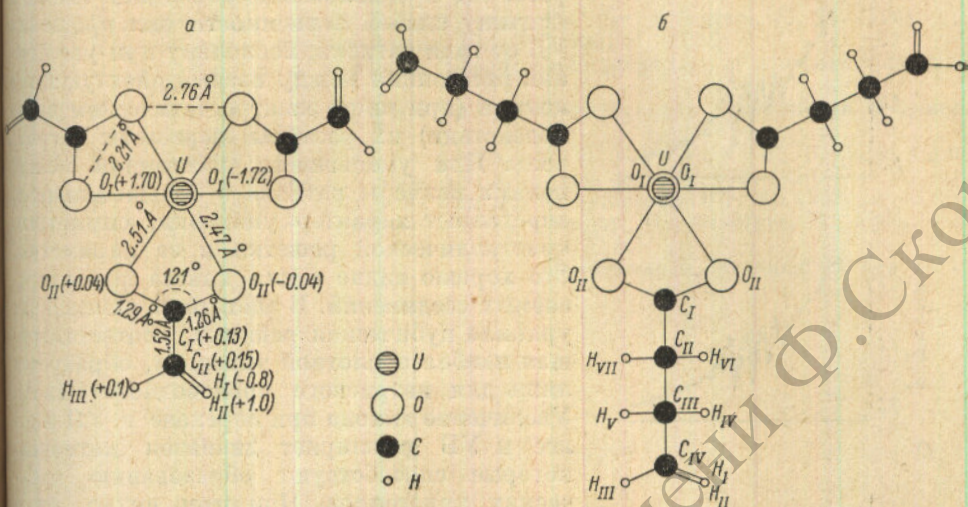


Рис. 2. Строение уранилацетатного (а) и уранилбутиратного (б) комплексных ионов.

четы указанных в (1) и (2) параметров на ЭВМ по методу наименьших квадратов (см. таблицу). Вращательные силы полос «флуоресцентной» серии определялись из кривой дисперсии вращения стандартным образом [17].

Соединение	Параметр элементарной ячейки a , Å	Ионный радиус катиона r , Å	A 300° K	λ_0 , мкм 300° K	$R_t \cdot 10^6$ CGSE				
					R_1	R_2	R_3	R_4	R_{φ}
$\text{CsUO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{COO})_3$	21.0 ± 0.3	1.65	0.13	0.25	0.78	1.06	0.77	0.64	410
$\text{RbUO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{COO})_3$	21.4 ± 0.3	1.49	0.14	0.25	0.81	1.07	0.80	0.68	430
$\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{COO})_3$	21.6 ± 0.3	1.43	0.14	0.25	0.81	1.08	0.79	0.68	430

Из таблицы видна идентичность основных характеристик УБ и УП [9, 16]. Это говорит о том, что механизм возникновения ОА в УБ и УП также в общих чертах одинаков и, как было показано ранее [16], обусловлен понижением симметрии анионного комплекса от D_{6h} до D_3 (или C_3) ввиду воздействия на него тетраэдрического поля кристаллической решетки.

Отметим, однако, ряд особенностей, характерных для рассматриваемого класса соединений. Из таблицы видно, что силы вращения в ряду АБ—ЦБ практически не зависят от типа катиона, в то время как у УП они изменяются по аналогичному ряду в два раза [16]. Помимо этого величина сил вращения полос «флуоресцентной» серии при переходе от УП к УБ несколько уменьшается, а R_{φ} изменяется слабо. Таким образом, значительное возрастание (более, чем на 10%) расстояния между уранильными комплексами [средний объем, приходящийся на формуль-

ную единицу в УБ, составляет $\sim 400 (\text{\AA})^3$, а в УП всего $\sim 300 (\text{\AA})^3$ и соответствующее уменьшение межмолекулярного взаимодействия не приводит к существенному уменьшению деформации комплекса, а следовательно, и ОА. По-видимому, межмолекулярное взаимодействие, приводящее к деформации комплекса, в этом случае осуществляется в основном за счет электростатического поля анионов и катионов, которое сравнительно слабо изменяется с расстоянием. Обменное же взаимодействие ввиду ослабления перекрытия электронных оболочек существенной роли не играет.

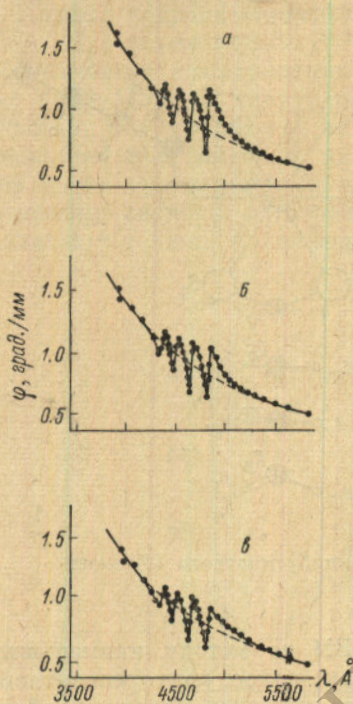


Рис. 3. Дисперсия оптической активности кубических кристаллов РБ (а), АБ (б) и ЦБ (в) при комнатной температуре.

наковом влиянии степени деформации уранильного комплекса на силы вращения, так как в использованной модели не учитывались некоторые различия в положении и силах осцилляторов соответствующих переходов, возможности взаимодействия электронных состояний уранила и лигандов. Это особенно важно для УФ полосы, так как ацетаты и пропионаты имеют сильные $n \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \sigma^*$ -переходы в районе $1900-2500 \text{\AA}$ [18], в связи с чем возможна частичная делокализация электронного возбуждения.

Необходимо также учитывать особенности электронно-колебательного взаимодействия и величину стоксовых потерь.

Таким образом, полученные данные еще раз подтверждают концепцию молекулярного происхождения ОА кристаллов комплексных соединений уранила.

Литература

- [1] Ю. А. Цвирко. ЖЭТФ, 38, 1615, 1960.
- [2] W. Graig. J. chem. Phys., 53, 1134, 1970.
- [3] S. Chandrasekhar. Proc. Indian. Acad. Sci., A35, 103, 1952.
- [4] K. Nomura. Phys. Rev. Lett., 5, 500, 1960.
- [5] З. Б. Перекалина, Н. Л. Смирнова. Кристаллография, 14, 820, 1969.

- [6] N. K. Chaudhuri, M. A. El-Sayed. J. Chem. Phys., 47, 1133, 1967.
[7] В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. Н. Шамраев. Опт. и спектр. Сб. № 4: «Спектроскопия твердого тела», 85, 1969.
[8] В. И. Бурков, В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, Г. М. Сафронов. Ж. прикл. спектр., 7, 781, 1967.
[9] З. М. Алиханова, В. И. Бурков, В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, Г. М. Сафронов. Ж. прикл. спектр., 10, 134, 1969.
[10] A. Feggarì, M. Nardelli, M. E. Tanì. Gass. Chim. ital., 87, 1203, 1957.
[11] В. И. Бурков, В. А. Кизель, Ю. И. Красилов. Ж. прикл. спектр., 9, 1062, 1968.
[12] В. А. Кизель, В. Н. Пермогоров. Опт. и спектр., 10, 541, 1961.
[13] Комплексные соединения урана. Изд. «Наука», М., 1965.
[14] G. Dicke, A. Dunstan. Spectroscopic properties of uranium compounds. N. Y., 1949.
[15] Е. Рабинович, Р. Белфорд. Спектроскопия и фотохимия соединений уранила. М., 1968.
[16] В. И. Бурков, В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. А. Мадий, З. М. Алиханова. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 572, 1970.
[17] К. Джерасси. Дисперсия оптического вращения. ИЛ, М., 1962.
[18] У. Н. Ф. Рао. Электронные спектры в химии. Изд.-во «Мир», М., 1964.

Поступило в Редакцию 17 мая 1971 г.