

УДК 546.791:542.942

СПЕКТРАЛЬНО-СТРУКТУРНЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ РАСТВОРОВ НИТРАТА И ПЕРХЛОРАТА УРАНИЛА

А.П. Зажогин¹, Д.С. Умрейко², А.А. Зажогин¹, А.И. Комяк¹, С.Д. Умрейко²

¹Белорусский государственный университет, Минск

²Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, Минск

SPECTRAL-STRUCTURAL AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF WATER-ACETONE SOLUTIONS OF URANYL NITRATE AND PERCHLORATE

A.P. Zazhogin¹, D.S. Umreiko², A.A. Zazhogin¹, A.I. Komyak¹, S.D. Umreiko¹

¹Belarusian State University, Belarus, Minsk

²A.N. Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarus, Minsk

Изучены спектры люминесценции и поглощения растворов уранилнитрата и перхлората в воде, ацетоне и ацетонитриле. По положению коротковолновой полосы, соответствующей чисто электронному переходу, установлено различие образующихся структур. Дано возможное объяснение происходящим при этом процессам. Дополнительно обнаружена полимеризация ацетона, катализатором которой являются возбуждённые ионы уранила UO_2^{2+} .

Ключевые слова: спектры люминесценции и поглощения, структура, уранилнитрат, уранилперхлорат, ацетон, фотохимия.

Luminescence and absorbance spectra of uranyl nitrate and perchlorate solutions in water and some organic solvents such as acetone and acetonitrile have been studied. Distinction of the emerging structures is defined depending on the position of the short-wave band which is assigned to purely electronic transition. The possible explanation of the adherent processes is given. In addition, acetone polymerization resulted from uranyl UO_2^{2+} excited ions, serving as a catalyst, is found.

Keywords: luminescence and absorption spectra, structure, uranyl nitrate, uranyl perchlorate, acetone, photochemistry.

Введение

Уран – основополагающий элемент целого ряда трансурановых элементов. Вследствие наличия внутренних незаполненных электронных оболочек он характеризуется переменной валентностью (от трёх до шести), образуя при этом большое количество самых разнообразных соединений. Так, при взаимодействии с кислородом образуются оксиды урана (порядка десяти), которые, в свою очередь, могут являться центрами комплексообразования, присоединяя к себе как анионы (ацидолиганды), так и нейтральные молекулы (например, воду, органические вещества). В этом ряду особенно примечательным является двукратно заряженный диоксид урана (уранил UO_2^{2+}), образующий отдельную совокупность комплексных соединений, имеющих большое практическое значение.

Ураниловые комплексы в твёрдом состоянии характеризуются интенсивной люминесценцией (особенно при низкой температуре); основным носителем люминесценции является ион уранила. Эти комплексы растворимы в воде и в большинстве полярных растворителей. Свечение их растворов значительно слабее, чем в кристаллическом состоянии, и интенсивность люминесценции зависит от природы растворителя и

структуры исследуемой соли. В большинстве случаев последние, кроме анионов, содержат в своём составе (во внутренней координационной сфере) молекулы воды, то есть являются гидратами.

Типичным примером такого комплекса является дигидрат уранилнитрата $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. В неводных растворах ион UO_2^{2+} окружен двумя молекулами воды и двумя анионами NO_3^- в транс-положении. К этим молекулам воды посредством водородных связей могут присоединяться молекулы растворителя (например, ацетона), в результате чего такой сольват как бы «плавает» в растворе [1].

В целом структура ураниловых растворов весьма сложна [2]. Она зависит, в частности, от природы аниона и донорной способности (DN) молекулы растворителя. Если за основу последней взять воду и воспользоваться шкалой Гутмана [3], то гидратные соединения уранила в различных растворителях можно разделить на три группы: с малой донорной способностью ($DN < 18$), средней ($DN \sim 18$) и большой ($DN > 18$). Исходя из этого постулата воду ($DN = 18$) и ацетон ($DN = 17$) следует отнести к растворителям со средней донорной способностью, а, например, ацетонитрил ($DN = 14,1$) – к малой.

Информацию о структуре комплексов в растворе можно получить из их спектров люминесценции. На рисунке 0.1 приведены спектры люминесценции уранилнитрата и уранилперхлората в упомянутых растворителях. В коротковолновой области спектра водного раствора перхлората уранила наблюдается одна интенсивная полоса (рисунок 0.1 а), а в спектре нитрата уранила – две (рисунок 0.1 б), причём наиболее коротковолновые (по определению соответствующие чисто электронным переходам) практически совпадают, что позволяет предположительно отнести их к центрам свечения одной и той же природы. Избыток воды приводит к тому, что ацидолиганды (NO_3^- и ClO_4^-) могут вытесняться из первой (внутренней) координационной сферы, в результате чего образуется комплекс $\text{UO}_2^{2+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Спектры люминесценции уранилнитрата в ацетоне и воде, так же как и спектры поглощения, существенно различаются (рисунок 0.1 е и 0.1 б). Как в чистом ацетоне, так и при добавлении ацетона в водный раствор уранилнитрата полосы в спектре сдвигаются в коротковолновую сторону по сравнению с чисто водным раствором ($\nu_{00} = 20530 \text{ см}^{-1}$ – в воде и $\nu_{00} = 20770 \text{ см}^{-1}$ – в ацетоне). Положения полос в данном спектре и в спектре дигидрата уранилнитрата $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в кристаллическом состоянии (см. [4]) практически совпадают: частота чисто электронного перехода в кристалле составляет 20776 см^{-1} , а в растворе – 20770 см^{-1} . Из этого факта можно сделать вывод, что уранилнитрат в ацетоне находится в виде дигидрата уранилнитрата, а ацетон размещается во внешней сфере и экранирует воздействие воды на комплекс. Таким образом, часть молекул воды является внешнесферной по отношению ко второй сфере.

Из сравнения спектров раствора уранилперхлората в ацетоне и его водного раствора (рисунок 0.1 а и 0.1 с) видно, что частоты коротковолновых полос люминесценции отличаются незначительно (20543 см^{-1} и 20540 см^{-1} соответственно). Можно считать, что и в этом случае молекулы ацетона (как и в случае с уранилнитратом) заполняют вторую координационную сферу иона уранила. Подтверждением тому может служить положение коротковолновых полос в спектрах люминесценции растворов гексагидрата уранилнитрата и перхлората уранила в ацетоне при низкой температуре (рисунок 0.2).

Подводя итог сказанному, структуру координационного окружения иона UO_2^{2+} в водно-ацетоновых растворах уранилнитратов и уранилперхлоратов можно представить в виде модели, представленной на рисунке 0.3. Для других ураниловых солей и органических растворителей требуется отдельное самостоятельное рассмотрение.

Наиболее важной областью практического применения ураниловых соединений является их использование в качестве ядерного топлива, а также в качестве катализаторов химических реакций. Особый интерес представляет создание новых катализаторов на основе оксидов урана. Этому направлению в последнее время посвящено много работ, обзор которых можно найти, например, в [5]. Не являются исключением, по-видимому, и диоксиды шестивалентного урана – уранилы, в которых атом урана под воздействием света переходит в пяти- и четырёхвалентное состояние. Для проверки предположения о возможности использования оптического излучения для стимулирования химических реакций и управления ими нами проведены исследования системы уранилперхлорат-ацетон на предмет наличия процессов фотоконденсации ацетона.

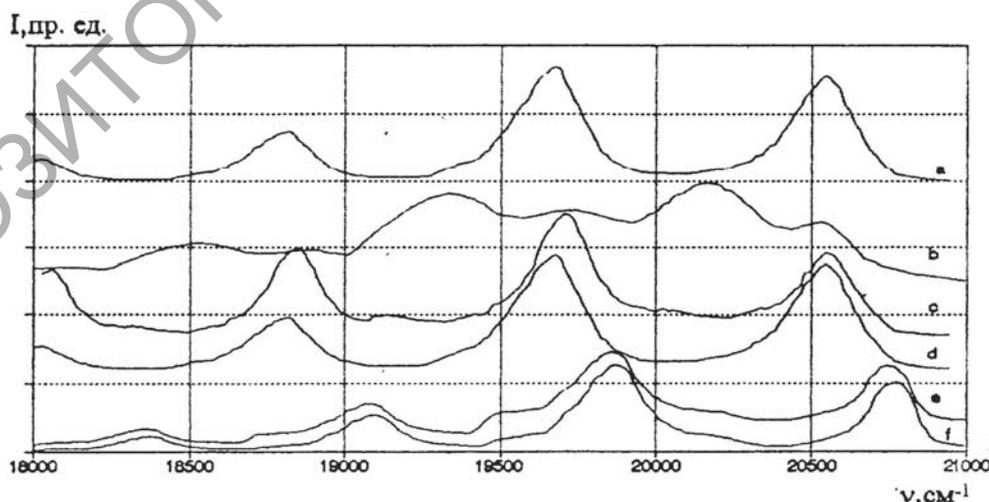


Рисунок 0.1 – Спектры люминесценции растворов уранилнитрата и уранилперхлората: в воде (соответственно б, а), ацетоне (е, с) и ацетонитриле (ф, д)

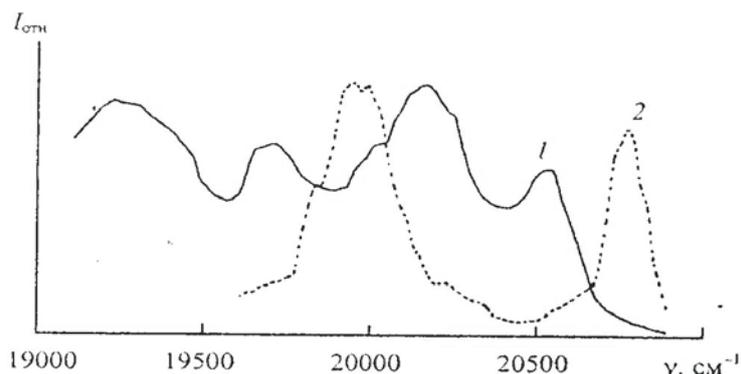


Рисунок 0.2 – Спектры люминесценции растворов $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (1) и $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (2) в ацетоне при $T = 77\text{ K}$



Рисунок 0.3 – Предполагаемая структура координационного окружения иона UO_2^{2+} в растворах дигидрата уранилнитрата (а) и перхлората уранил (б) в ацетоне

1 Методика эксперимента

С целью экспериментального исследования фотофизических и фотохимических процессов, протекающих в жидкой фазе в сложных гетерогенных условиях, нами разработан макет установки, содержащий систему оптического облучения в области 430 нм на основе мощных светодиодов (20–30 мВт). Для уменьшения влияния кислорода воздуха на фотохимические процессы облучение проводилось непосредственно в запечатанных кварцевых кюветах.

Регистрация спектров электронного поглощения в области 335–1000 нм проводилась на автоматическом спектрофотометре ПВА (производитель СП «Солар ТИИ»), а спектров ИК поглощения – на приборе «VERTEX 70» фирмы Брукер.

2 Основные результаты и их обсуждение

Для оценки каталитической способности чистых комплексов урана в процессах фотополимеризации ацетона нами проведены

сравнительные исследования систем уранилперхлорат-ацетон с различной концентрацией уранила. Установлено, что в системе уранилперхлорат-ацетон при облучении излучением мощного светодиода (максимум интенсивности полосы соответствует 430 нм, полуширина полосы составляет 25–30 нм) происходит полимеризация продуктов поликонденсации ацетона, а катализатором процесса являются возбужденные комплексы уранила. В полимере, который представляет собой очень вязкую жидкость, уран находится в виде нанокластеров из соединений пяти- и четырехвалентного урана, образующихся в результате фотохимических превращений. В качестве примера на рисунке 2.1 приведены спектры поглощения облученной системы уранилперхлорат-ацетон с концентрацией урана 0,45 М.

На рисунке 2.2 приведены зависимости интенсивностей полос с длиной волны 628 и 650 нм, соответствующих комплексам четырехвалентного урана, от времени облучения.

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

Для более детального изучения процессов образования продуктов, образующихся при облучении систем уранилперхлорат-ацетон при различной концентрации урана, нами зарегистрированы спектры ИК поглощения. На рисунке 2.3 приведены спектры ИК поглощения систем уранилперхлорат-ацетон с разной концентрацией урана при времени облучения образцов 5 часов.

В области $(400\div 450)$ см^{-1} в спектрах исследуемых растворов с более высокой концентрацией урана появляются полосы, соответствующие оксидам четырехвалентного урана UO_2 . В спектре раствора с концентрацией уранила 1 М они хорошо разрешены, и положение их максимумов характеризуются значениями частот 403, 411 и 419 см^{-1} . Одновременно с ростом концентрации

урана в области $(500\div 700)$ см^{-1} , где лежат полосы поглощения пятивалентного урана, также появляются довольно интенсивные и зависящие от концентрации полосы с частотами 545 и 625 см^{-1} . Одновременно вблизи 1700 см^{-1} (в области колебаний карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ в кетонах) при увеличении концентрации уранила появляется интенсивная полоса, принадлежащая этой группе в составе окиси мезитила. При увеличении концентрации уранила до 1 М в спектре происходит возрастание интенсивности полосы в области 1710 см^{-1} , что свидетельствует о появлении новых соединений. При этом анализируемый раствор становится желеобразным.

В данном случае предположительно реализуется следующий механизм: на промежуточной стадии фотохимического окисления ацетона уранил-ионами происходит образование оксида мезитила ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$), после чего образуются более сложные продукты полимеризации, в состав которых входят ионы четырех- и пятивалентного урана. Подтверждением данного суждения является тот факт, что ацетон склонен к полимеризации, которая катализируется как кислотами, так

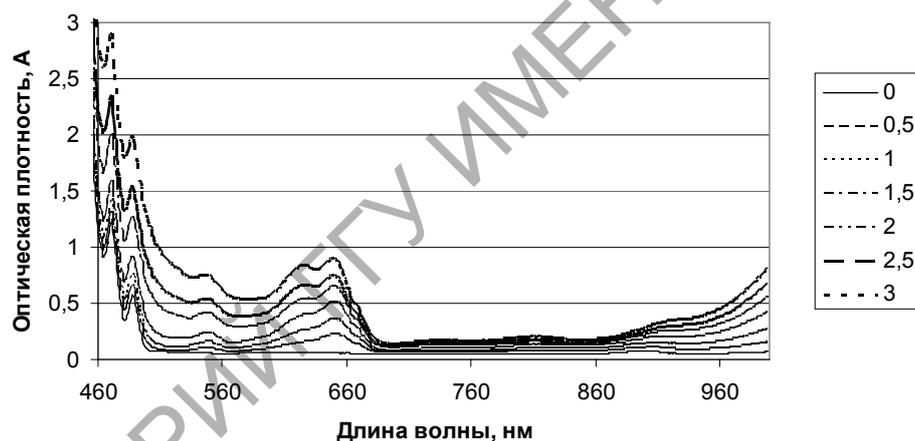


Рисунок 2.1 – Спектры электронного поглощения облученной системы уранилперхлорат-ацетон (в рамке указано время облучения в часах)

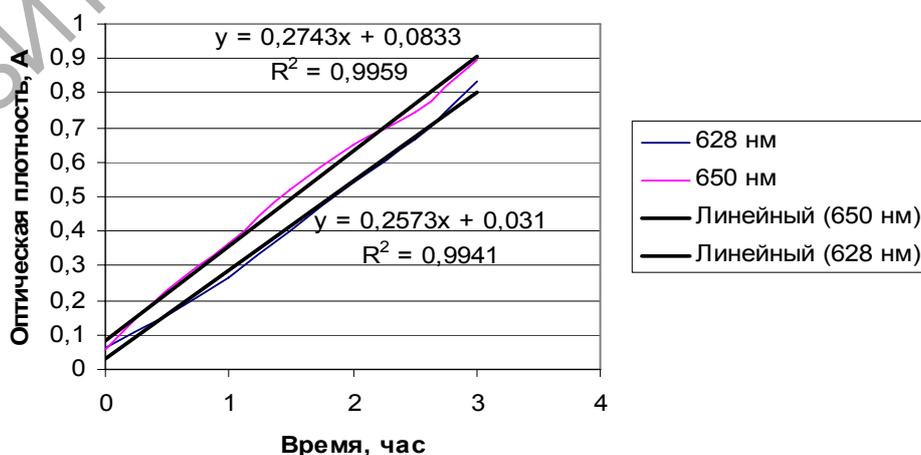


Рисунок 2.2 – Зависимость оптической плотности полос 628 и 650 нм от времени облучения

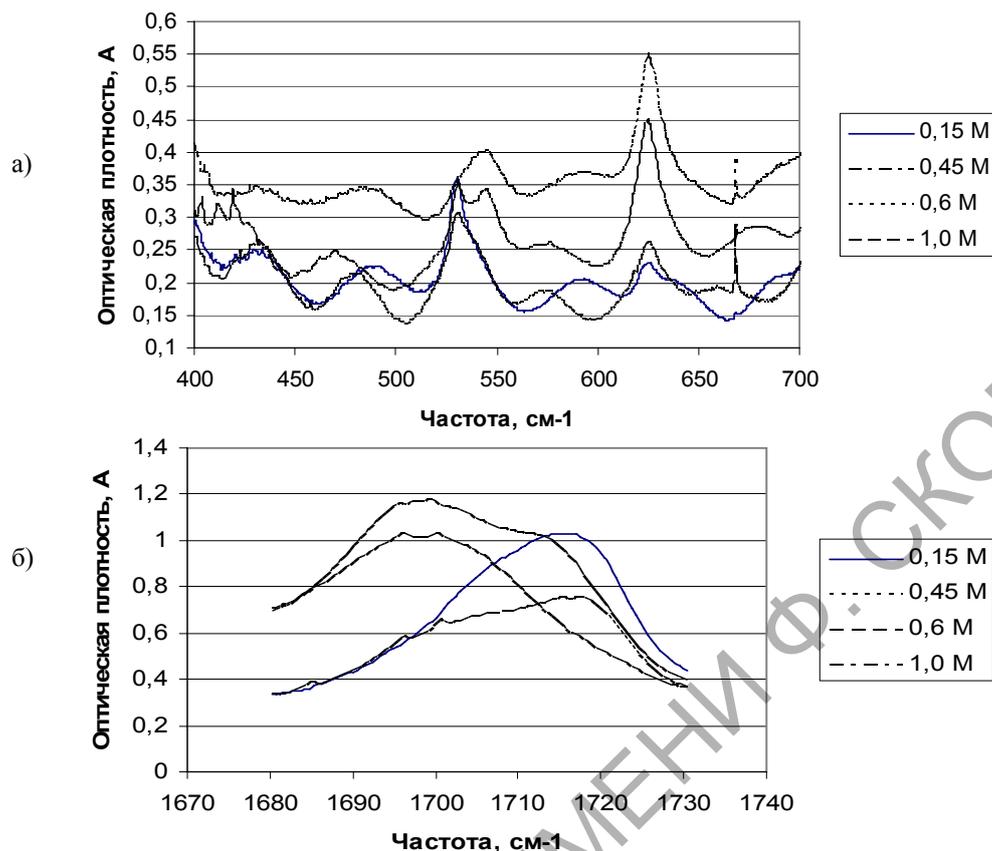


Рисунок 2.3 – Спектры ИК поглощения облученных растворов уранилперхлорат–ацетон в области 400–700 см⁻¹ (а) и 1680–1730 см⁻¹ (б) при различной концентрации уранила (в рамке указаны концентрации урана в растворе)

и основаниями [6]. В присутствии сильных кислот (хлорная кислота относится к одной из самых сильных [7]) образовавшийся оксид мезитила в дальнейшем может превращаться в мезитилен и другие более сложные соединения. Все эти продукты образуются и находятся в координационной сфере возбужденного иона уранила в ацетоновом растворе уранилперхлората.

Заключение

На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод, что в системе уранилперхлорат-ацетон при оптическом облучении происходит фотоконденсация ацетона, а катализатором процесса являются возбужденные комплексы уранила. В продуктах конденсации нанокластеры соединений пяти- и четырехвалентного урана формируются вследствие фотохимических преобразований. Установлено, что скорость реакции зависит от концентрации урана в ацетоне, а также от мощности возбуждающего излучения. Показано, что в качестве источников целесообразно использовать светодиоды, максимум спектра излучения которых соответствует длине волны в интервале (420÷430) нм, соответствующей полосе поглощения уранила в кислотных растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Evans, H.N.* Uranyl ion coordination / H.N. Evans // Science. – 1963. – № 3576. – P. 154–158.
2. *Спектры и структура комплексов уранила* / Д.С. Умрейко [и др.]. – Минск, Изд. БГУ. – 2004. – 192 с.
3. *Гутман, В.* Химия координационных соединений в растворах / В. Гутман. – М.: Мир, 1971. – 220 с.
4. *Володько, Л.В.* Ураниловые соединения. Т. 1. / Л.В. Володько, А.И. Комяк, Д.С. Умрейко. – Минск: БГУ, 1981. – 432 с.
5. *Исследование новых катализаторов на основе оксидов урана* / З.Р. Исмаилов [и др.] // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48, № 4. – С. 544–553.
6. *Райхард, К.* Растворители и эффекты среды в органической химии / К. Райхард. – М.: Мир, 1991. – 760 с.
7. *Лупп, А.* Солевые эффекты в органической и металлоорганической химии / А. Лупп, Б. Чубар. – М.: Химия, 1991. – 248 с.

Поступила в редакцию 16.01.12.