

УДК 541.1

© 1991 г.

**ФОТОХИМИЯ УРАНИЛА: СПИНОВАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ
И МАГНИТНЫЕ ЭФФЕКТЫ***Бучаченко А. Л., Худяков И. В.*

Огромное разнообразие фотохимических реакций уранила подчиняется определенным закономерностям — они сформулированы в обзоре, обобщены, и на их основе дана классификация основных типов фотохимических реакций. Показано, что первичные элементарные фотореакции уранила являются селективными по электронному спину и потому магниточувствительны. В этих реакциях обнаруживаются магнитные эффекты, в том числе наиболее значительный — магнитный изотопный эффект, который сопровождается разделением изотопов урана: магнитного ^{235}U и немагнитного ^{238}U .

Библиография — 126 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1105
II. Фотохимия солей уранила	1196
III. Реакционная способность иона ураноида	1111
IV. Спиновые и магнитные свойства возбужденного уранила и иона ураноида	1114
V. Спин-селективные реакции ураноида и магнитные эффекты	1118
VI. Заключение	1124

I. ВВЕДЕНИЕ

Уран знаменит своим изотопом ^{235}U , природное содержание которого около 0,72%, при увеличении его содержания лишь в два-три раза получается ядерное горючее [1]. Распространенными соединениями урана являются соли иона уранила UO_2^{2+} , в которых уран находится в шестивалентном состоянии. Основное «неядерное» применение соединений урана связано с использованием фотохимических свойств этих солей, поглощающих ультрафиолетовый и видимый свет и обладающих зеленой люминесценцией.

И люминесценция уранила, и его фотохимия изучаются уже более полутора веков [2], получено огромное количество информации (см. монографию [3] и обзоры [2, 4—6]). Однако остается ряд принципиальных для фотохимии и фотофизики уранила вопросов:

— подчиняется ли огромное разнообразие фотохимических реакций уранила определенным закономерностям, каковы эти закономерности (если

они, конечно, существуют); можно ли прогнозировать фотохимическое поведение уранила;

— какие фотохимические реакции уранила являются первичными, а какие — вторичными, какая из двух реакций фотовосстановления уранила — через перенос электрона или через перенос атома водорода — превалирует; в каких реакциях атомный каркас уранила UO_2 сохраняется, а в каких разрушается;

— какова спиновая природа возбужденного состояния иона уранила UO_2^{2+} — является ли оно синглетным или триплетным или этому состоянию вообще невозможно приписать определенную спиновую мультиплетность (такое мнение высказывается вполне серьезно);

— каковы магнитные свойства иона ураноида UO_2^+ , образующегося в элементарной реакции возбужденного уранила; каковы геминальные реакции этого иона; являются ли они магнито-чувствительными, и влияет ли магнитный момент ядра урана на спиновое поведение радикальных пар с участием парамагнитного иона ураноида UO_2^+ .

Настоящая статья обсуждает ответы на эти вопросы — на некоторые из них ответы более однозначны, на другие — менее надежны.

II. ФОТОХИМИЯ СОЛЕЙ УРАНИЛА

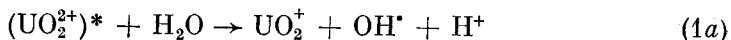
1. Фотовосстановление солей уранила

Фотовозбужденный ион уранила участвует в типичных для многих электронно-возбужденных молекул процессах, а именно — люминесценции и безызлучательной дезактивации. Понижение интенсивности люминесценции и сокращение времени жизни возбужденного состояния в присутствии многих химических реагентов считается признаком «химического» или «физического» тушения возбужденного уранила. В основном состоянии уранил является слабым электронным акцептором ($E^0 = 0,06$ В относительно стандартного водородного электрода); при возбуждении иона уранила его сродство к электрону резко возрастает ($E^0 = 2,6-2,7$ В [4—6]). По окислительным свойствам фотовозбужденный уранил близок к молекулярному фтору [7]. Поэтому основной фотохимической реакцией иона уранила является отрыв атома водорода (или электрона) от донора SH_2 :



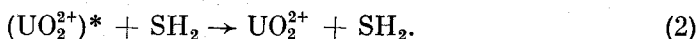
Эта реакция подобна реакции возбужденных в n, π^* -состояния ароматических кетонов или хинонов [4]. Для них характерна общая закономерность: рост константы скорости с возрастанием донорных свойств и уменьшением потенциала ионизации (или окислительно-восстановительного потенциала) донора и уменьшением энергии диссоциации атакуемой связи [2, 8—14].

Донором водорода могут быть, в частности, молекулы растворителя (в том числе и воды) [9, 15]. Реакция $(UO_2^{2+})^*$ с водой



происходит с константой скорости $k \cong 10^3$ л·моль⁻¹·с [9]. Недавно удалось зарегистрировать спин-аддукты гидроксильного радикала при фотовозбуждении нитрата уранила в воде в присутствии спиновой ловушки, что является дополнительным доказательством реакции (1a) [15]. Время жизни люминесценции уранила в водных растворах — порядка нескольких микросекунд, так что квантовый выход реакции (1a) — порядка нескольких процентов [16].

Добавки химических соединений в растворы солей уранила тушат $(\text{UO}_2^{2+})^*$ и «физическим» путем — без образования химических продуктов:



При обсуждении «реакции» (2) более или менее аргументированно предполагают образование эксиплексов $[(\text{UO}_2^{2+})^* \dots \text{SH}_2]$ [5, 10, 13, 18—20] и комплексов в основном состоянии $\text{UO}_2^{2+} \dots \text{SH}_2$ [21]; в частности, в присутствии ароматических соединений постулируют образование π -комплексов [10, 13, 19].

Квантовые выходы продуктов реакции (1) изменяются в широких пределах — от нуля до единицы — в зависимости от природы SH_2 , растворителя и других условий [16—18, 22, 23].

Уранил обладает люминесценцией в области 490—650 нм, спектр поглощения $(\text{UO}_2^{2+})^*$, впервые зарегистрированный в работе [24], имеет максимум поглощения при $\lambda \approx 580$ нм [2, 25, 26]. Кинетику реакций (1), (2) можно исследовать по тушению люминесценции (в условиях стационарного или импульсного возбуждения) или по кинетике спада люминесценции $(\text{UO}_2^{2+})^*$. Множество работ посвящено тушению люминесценции уранила различными органическими соединениями, ионами металлов, анионами галогенов и т. д. В этих экспериментах определяли константы скоростей тушения $k_q = k_1 + k_2$, либо константы Штерна — Фольмера K_{SV} . При тушении люминесценции найдена отмеченная выше закономерность: k_q и K_{SV} тем выше, чем выше электронодонорные свойства тушителя (см., например, [8, 10]; сводку k_q см. в [27]).

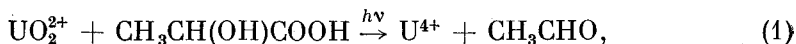
2. Дуализм в реакционной способности фотовозбужденного уранила

В фотоокислении солями уранила участвует огромное число органических и неорганических соединений [2—6, 28—33], спирты [13, 20, 33, 34—40], органические кислоты [24, 36, 38, 41—48], амины [25], амиды [28], целлюлоза [28], фенолы [25, 49], бензгидрол [48], гидрохинон [50] и т. д. [8, 10, 14, 36, 51—58]. Итоги обстоятельных исследований методом ЭПР продуктов реакции (1) с участием огромного набора химических соединений в твердой фазе и при пониженных температурах изложены в работах Кемпа и соавт. [28, 29]. Мы не будем излагать результаты этих серьезных работ, а обсудим лишь общие свойства реакций возбужденного уранила.

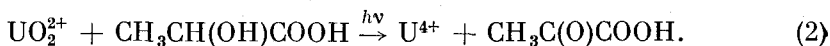
Можно сформулировать два главных механизма реакций электронно-возбужденного уранил-иона. В ионе уранила у атома урана имеется пять координационных мест [59], по которым присоединяются лиганды (пять молекул воды в ионе $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, два карбоксильных аниона и одна молекула воды в комплексе $[\text{UO}_2(\text{RCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, два аниона ацетилацетона и одна молекула тетрагидрофурана в $[\text{UO}_2(\text{асас})_2 \cdot \text{ТГФ}]$ и т. д.). Все лиганды располагаются в одной экваториальной плоскости; ось $\text{O}—\text{U}—\text{O}$ перпендикулярна этой плоскости и «иловые» атомы кислорода располагаются на полюсах. Отсюда возможен дуализм в реакционной способности иона: электронно-возбужденный уранил реагирует либо по «экватору» с участием атома урана и лигандов, либо по «полюсу», с участием атомов кислорода. Первые реакции идут, как правило, внутримолекулярно, вторые — межмолекулярно. Более того, для первых характерен перенос электрона от лиганда к центральному атому (U^{6+} превращается в U^{5+} в результате такого внутрисферного переноса), а для вторых — передача атома водорода к «иловому» кислороду. Типичный пример первой реакции — фотодекарбоксилирование солей карбоновых кислот, второй — фотовосстановление уранила в спиртах. Различить эти два канала далеко не всегда удастся. Так, генерация радикала $\cdot\text{OH}$ при фотолизе солей ура-

нила в воде (реакция (1, а)) может происходить обоими путями: либо переносом электрона от экваториального лиганда и последующей депротонизацией H_2O^+ , либо межмолекулярной реакцией переноса атома водорода от молекулы воды к «иловому» кислороду уранила. Дуализм в реакционной способности возбужденного уранила особенно нагляден, когда удается организовать конкуренцию двух каналов реакции. Например, в чистом метаноле фотолиз UO_2^{2+} рождает $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$, а при фотолизе в смесях вода — метанол (2 : 1 по объему), когда экваториальная плоскость UO_2^{2+} занята молекулами воды, происходит фотовосстановление по «полюсному» кислороду уранила с образованием радикала CH_2OH [34]. Ясно, что в первом случае реакция преимущественно идет по «экватору» через перенос электрона и последующую депротонизацию, а во втором случае происходит предпочтительно межмолекулярное фотовосстановление уранила по «полюсу».

Фотоокисление молочной кислоты происходит по разным механизмам при разных pH: при $\text{pH} > 3,5$ оно сопровождается декарбоксилированием и образованием ацетальдегида [41]:



при pH 0 происходит дегидрирование без декарбоксилирования и образуется кетокислота (пировиноградная кислота):



В первом случае молочная кислота присутствует в виде лактат-аниона $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$ и реагирует в координационной сфере (по «экватору») путем переноса электрона и декарбоксилирования с последующим превращением радикала $\text{CH}_3\text{CHON}^\bullet$ в ацетальдегид.

При малых pH в водном растворе преобладает молочная кислота в молекулярной форме, и фотовосстановление происходит по полюсу с образованием радикала $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{COOH}^\bullet$, который затем превращается в кетокислоту.

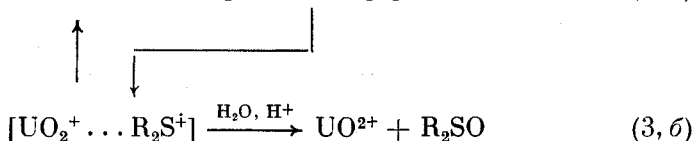
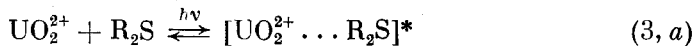
При фотовосстановлении спиртов обнаруживается изотопный эффект. В парах $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CD}_3\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{OD}-\text{CD}_3\text{OD}$ изотопный эффект имеет нормальный знак $k_1(\text{CH})/k_1(\text{CD}) = 2,4 \div 2,9$ [41]. В парах $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{OD}$, $\text{CD}_3\text{OH}-\text{CD}_3\text{OD}$, изотопный эффект очень мал (0,98 и 0,85) и имеет обратный знак [41]. Ясно, что реакция возбужденного уранила по связям C—H идет по «полюсу» как межмолекулярный перенос атома водорода, а реакция по связям O—H происходит как внутрисферный перенос электрона («экваториальная» реакция).

Таким образом, дуализм в реакционной способности фотовозбужденного уранила определяется конкуренцией реакций по двум каналам — по экваториальной плоскости иона и по «полюсному» атому кислорода. Эти каналы имеют различную чувствительность к условиям реакции, и это обстоятельство является причиной огромного разнообразия в химическом поведении уранила.

В некоторых случаях, когда обычными стационарными методами регистрируют образование U(IV) и новых химических продуктов, но не регистрируют образования первичных продуктов одноэлектронного окисления или отрыва атома водорода, постулируют протекание двухэлектронного окисления или переноса атома кислорода [8, 10, 51, 52, 60]. Например, согласно [60], окисление диалкилсульфидов протекает по реакции



Предполагалось, что эта же реакция переноса атома кислорода (3) протекает при взаимодействии $(\text{UO}_2^{2+})^*$ с трифенилфосфином, трифениларсином, трифенилвисмутом и некоторыми другими соединениями. Однако в реакции окисления дициклогексилсульфида в сухом ацетоне образуются катионные частицы UO_2^+ [17], а при окислении ряда других дисульфидов — радикал-катионы [18]. Добавление разбавленной соляной кислоты к раствору дициклогексилсульфида в ацетоне сопровождается образованием U(IV) , но уже во вторичных реакциях:



Высока вероятность того, что и все остальные реакции типа (3) протекают через одноэлектронный перенос с образованием UO_2^+ (реакция (1)).

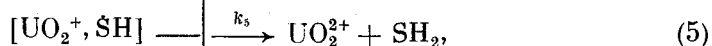
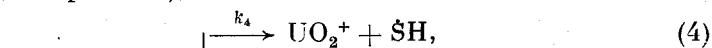
Фотовосстановление нитрата уранила три-*n*-бутилфосфатом сопровождается образованием нитрита и азотистой кислоты, которые окисляют U(IV) ; совокупность первичных и вторичных реакций приводит к плохой воспроизводимости результатов и сильной зависимости выхода U(IV) от температуры, длины волны возбуждающего света и т. д. [23]. Кроме того, фотолиз нитрата уранила может приводить к формированию пары $[\text{UO}_2^+, \text{NO}_3]$ и нитрит может образовываться непосредственно при фотовозбуждении нитрата [23, 61].

Ураноил является интермедиатом при фотолизе ряда соединений уранила в твердой фазе [62, 63].

Выше шла речь в основном о фотовозбужденном ураниле в воде или других гомогенных растворителях. Исследована также люминесценция уранила и его фотохимические реакции в гетерогенных и микрогетерогенных растворах [25, 64—67]. Фотохимия уранила, адсорбированного коллоидным кремнием, цеолитами, глиноземом, оксидом алюминия изучается в связи с возможным фотокаталитическим действием таких систем [65, 66]. Кроме того, как известно, в гетерогенных средах (включая мицеллы) имеются благоприятные условия для проявления различных магнитных эффектов в спин-селективных реакциях [68—71] и это обстоятельство стимулирует дополнительный интерес к таким исследованиям. Однако, в принципе, фотохимия уранила в гетерогенных системах воспроизводит обычную «гомогенную» химию.

3. Радикальная пара ураноил — свободный радикал

Первичным продуктом возбужденного уранила с донором является радикальная пара (РП) $[\text{UO}_2^+, \text{SH}]$, которая либо диссоциирует, либо ее партнеры реагируют между собой (прямой или обратный перенос электрона или диспропорционирование):



Зная окислительно-восстановительные потенциалы пар $E^0(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+) = 0,06$ и $E^0(\text{UO}_2^+/\text{U}^{4+}) = 0,55$ В относительно стандартного водородного

электрода [2—6], можно предсказать, что радикалы-окислители (с потенциалом $E^0 > 0,06$ В) будут регенерировать исходные реагенты, а сильный окислитель — ураноил — будет окислять многие радикалы до соединений четырехвалентного урана. (Надо иметь в виду, что величины окислительно-восстановительных потенциалов существенно зависят от рН раствора и реагентов.)

О клеточных реакциях иона ураноида известно мало и потому делаются разные предположения; безусловный интерес представляет их прямая регистрация. Клеточные реакции (4)—(6) проявляются в лазерном

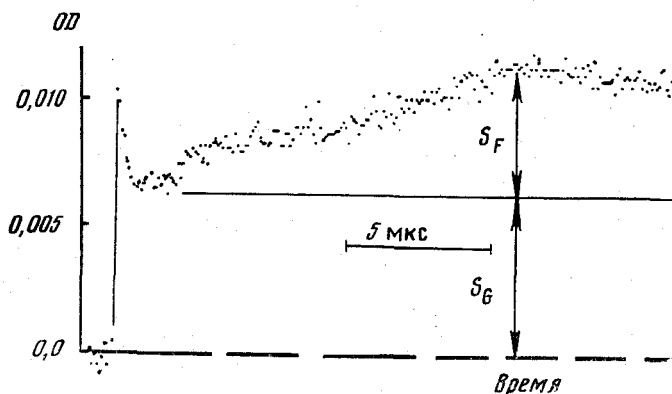


Рис. 1. Изменения оптической плотности OD водных растворов нитрата уранила в присутствии лейкотинина, имеющие место при лазерном фотолизе с $\lambda = 600$ нм [26]. Здесь S_G — оптическая плотность, обусловленная образовавшимся в клетке S ; S_F — оптическая плотность S , образовавшегося во внеклеточных реакциях

фотолизе, в частности, при фотоокислении лейкооснования красителя тионина (SH_2), сенсибилизированном нитратом уранила. Переход SH_2 в $\dot{S}H$ и S сопровождается резкими спектральными изменениями [26]. В первый момент времени после вспышки образуется возбужденное состояние $(UO_2^{2+})^*$, «физическая» (2) и «химическая» (1) гибель которого длится 800 нс (рис. 1). К этому времени накапливается $\dot{S}H$ и, что представляется важным, образуется S в заметной концентрации (рис. 1). Таким образом, эти прямые результаты доказывают протекание последовательного двухстадийного окисления SH_2 фотовозбужденным уранилом с первичным образованием иона ураноида. Количество $\dot{S}H$, окислившегося в клетке, составляет $\sim 5\%$ от количества $\dot{S}H$, вышедшего в объем (реакция (4)) [26].

Зарегистрирована кинетика геминальной рекомбинации (5) пары $[UO_2^+, (C_6H_5)_2NH^+]$, полученной при лазерном импульсном фотовозбуждении нитрата уранила в присутствии дифениламина в обратных мицеллах ди-(2-этилгексил)сульфосукцината натрия (аэрозоля ОТ) (АОТ) [25]. Нитрат уранила при этом находится в водной фазе внутри мицелл. Гибель РП описывается кинетическим законом первого порядка с константой $k_q = k_4 + k_5$ и зависит от соотношения $[H_2O]/[АОТ]$, т. е. от размера мицелл. Клеточный эффект во всех опытах составлял примерно 0,9 [25]. Такие эксперименты пока немногочисленны, но они позволяют непосредственно регистрировать как кинетику геминальной рекомбинации, так и величину клеточных эффектов.

По многим признакам возбужденный уранил имеет триплетное состояние и при его фотовосстановлении образуется триплетная РП (об этом см. далее).

III. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ИОНА УРАНОИЛА

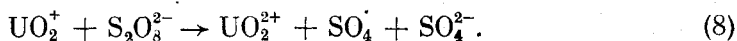
Нет сомнений, что первичный фотопроцесс — перенос атома водорода или электрона к иону уранила (реакция (1)) — происходит с сохранением монокислотного каркаса UO_2 (см. раздел II.2). Разрушение этого каркаса происходит во вторичных, преимущественно темновых реакциях, о механизме которых известно мало определенного. К ним относится диспропорционирование ураноил-ионов



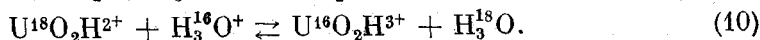
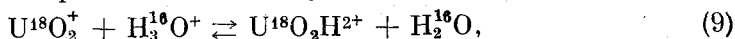
с регенерацией уранила и легко гидролизующегося иона четырехвалентного бескислородного урана. Несмотря на внешнюю простоту механизм реакции (7) довольно сложный и до конца не выяснен [72]. Реакция существенно ускоряется с уменьшением pH, быстрее протекает в тяжелой нежелезной воде, ускоряется в присутствии фторид-ионов [72, 73]. Наиболее адекватно описывают экспериментальные данные кинетические схемы, включающие образование димера UO_2^+ и протонированной формы UO_2H^{2+} . В области pH 2–3 катион UO_2^+ сравнительно стабилен; в более кислых средах справедливо приближенное соотношение $k_7 [\text{H}^+]^{-1} \cong 5,0 \cdot 10^2 \text{ л}^{-2} \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (вода, 293 К, ионная сила 2,5) [72].

Другая реакция разрушения каркаса — обмен атомами кислорода между уранилом и молекулами воды. Давно было известно (см., например, [74]), что чрезвычайно медленный ($\sim 10^4$ ч) в кислых растворах темновой обмен резко (на много порядков) ускоряется при облучении светом в полосе поглощения уранила. Было высказано предположение, что обмен происходит в электронно-возбужденном состоянии иона уранила [74], однако сомнения в этом механизме возникли сразу же, так как не было обнаружено корреляции между скоростью обмена и временем жизни возбужденного (люминесцентного) состояния: в сильноокислых растворах скорость обмена существенно падала, хотя время жизни возбужденного состояния увеличивалось [75].

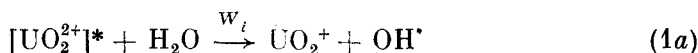
Этот факт был отмечен в серии великолепных работ Суглобова и соавт. [16, 22, 55, 58, 76, 77] по кинетике и механизму фотостимулированного кислородного обмена уранила с водой. Надежно установлены кинетические свойства обменной реакции: 1) изотопный обмен ($^{16}\text{O} \text{ — } ^{18}\text{O}$) между кислородом уранила и воды индуцируется лишь светом, фотохимически активным по отношению к UO_2^{2+} ; 2) квантовый выход обмена (число элементарных реакций обмена на один фотохимически активный квант) значительно превышает единицу и составляет в воде десятки и даже сотни (в зависимости от pH), а в присутствии этанола достигает 3500; это означает, что реакция обмена — цепная; 3) квантовый выход линейно зависит от концентрации исходного уранила; 4) он обратно пропорционален корню квадратному из интенсивности света; 5) квантовый выход резко падает в присутствии малых добавок персульфата, ионы которого не тушат люминесценцию UO_2^{2+} , но окисляют ураноил-ионы:



Все эти свойства однозначно доказывают, что за кислородный обмен ответствен ураноил-ион UO_2^+ (или его протонированная форма), в котором трехатомный каркас становится неустойчивым:



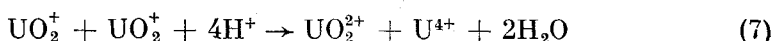
Примем следующую кинетическую схему обмена:



(фотохимическая генерация ураноил-иона идет со скоростью W_i);



(реакция электронной перезарядки (электронного обмена) обеспечивает продолжение кинетической цепи кислородного обмена);



(реакция диспропорционирования, гибель ураноил-ионов, обрыв кинетической цепи).

Схема предполагает быстрый изотопно-кислородный обмен каждого иона UO_2^+ с водой (механизм его пока не обсуждается), продолжение цепи за счет электронной перезарядки между изотопно обменивающимися UO_2^+ и «нативным» UO_2^{2+} и гибель кинетической цепи за счет диспропорционирования ураноил-ионов.

Скорость W_i генерации UO_2^+ равна ϕI , где ϕ — квантовый выход генерации UO_2^+ , I — интенсивность (число) поглощенных квантов. Квантовый выход кислородного обмена можно записать в виде

$$\Phi = W_i \nu / I = \phi \nu, \quad (12)$$

где ν — длина кинетической цепи. Время жизни индивидуального ураноил-иона $\tau^* = \{k_{11} [\text{UO}_2^{2+}]\}^{-1}$, а время жизни кинетической цепи $\tau = \{k_7 [\text{UO}_2^+]\}^{-1}$, где стационарная концентрация $[\text{UO}_2^+] = (W_i/k_7)^{1/2}$. Отсюда легко получаем длину кинетической цепи

$$\nu = \tau/\tau^* = \frac{k_{11} [\text{UO}_2^+]}{(k_7 W_i)^{1/2}} = \frac{k_{11} \{\text{UO}_2^+\}}{(k_7 \phi I)^{1/2}} \quad (13)$$

и квантовый выход

$$\Phi = \frac{W_i}{I} = \frac{\phi^{1/2} k_{11} [\text{UO}_2^+]}{k_7^{1/2} I^{1/2}} \quad (14)$$

Предсказываемые уравнением (14) зависимости Φ от $[\text{UO}_2^+]$ и I согласуются с экспериментом, количественные оценки Φ (при существующей неопределенности в константе k_{11}) находятся в разумном согласии с экспериментальными значениями Φ [16].

В растворах уранила в хлорной кислоте ($[\text{HClO}_4] = 0,1 \text{ M}$) $\Phi = 43$, а в тех же условиях, но в присутствии персульфата аммония, подавляющего цепной процесс за счет реакции (22), $\Phi^* = 0,08$ [16]. Так как при этом $\nu = 1$, то легко определить, что длина кинетической цепи кислородного обмена ураноила с водой равна $\nu = \Phi/\Phi^* = 540$.

Ясен также физический смысл зависимости Φ от I : чем выше интенсивность света, тем выше стационарная концентрация ионов UO_2^+ и, следовательно, скорость квадратичного обрыва цепей, и тем ниже квантовый выход кислородного обмена.

Очевидно, что предельный квантовый выход ($\Phi = \phi \nu$) при $\phi = 1$ равен длине кинетической цепи кислородного обмена $\Phi = 540$. Однако в водно-этанольных растворах Φ растет с ростом концентрации этанола и достигает предельного значения $\Phi = 3500$ [16]; это значительно превосходит ожидаемое значение 540 и означает, по-видимому, что в водно-этанольных растворах увеличения ϕ до единицы недостаточно; нужно принять также,

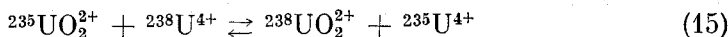
что изменяются константы скорости k_7 и k_{11} (по отношению к чисто водным растворам уранила) в уравнениях (13) и (14).

При добавлении в исследуемые растворы в хлорной кислоте солей металлов происходит изменение Φ [58]. Введение ионов, восстанавливающих (UO_2^{2+})* (Fe^{2+} , Ce^{3+} , Mn^{2+}), приводит к увеличению Φ , тогда как введение ионов, окисляющих UO_2^+ (Fe^{3+} , Ag^+) — к уменьшению Φ [58].

Наиболее таинственной в этом механизме является сама реакция кислородного обмена в ионе UO_2^+ , т. е. разрушение каркаса UO_2 . Скорость обмена сильно зависит от pH раствора; например, при $[\text{UO}_2^{2+}] = 0,1 \text{ M}$ с увеличением кислотности в интервале 0,01—0,4 M HClO_4 квантовый выход растет от 10 до максимальной величины 80, а затем при дальнейшем увеличении концентрации HClO_4 падает до $\Phi = 1$ при 12 M HClO_4 . В растворах с $\text{pH} \leq 0,4$ обмениваются оба атома кислорода уранила (двухкислородный обмен), и квантовый выход этого обмена $\Phi_2 \approx [\text{H}^+]^2$ [16]. При $\text{pH} > 1,5$ обмен является однокислородным, т. е. каждый кислородный атом обменивается независимо, и квантовый выход обмена $\Phi_1 \approx [\text{H}^+]$ [16]. Ясно, что в обмене участвуют одно- или двукратно протонированные формы ураноил-иона (реакция идет по одному атому кислорода (уравнение (10)) или по обоим одновременно), и что обмен катализируется ионами гидроксония. Можно предположить разумные, правдоподобные химические схемы каталитического обмена [77], однако к ним следует относиться осторожно: нужны прямые методы (с разрешением по времени порядка пикосекунд) детектирования промежуточных частиц и их динамики.

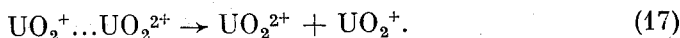
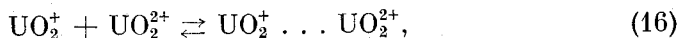
Как отмечалось выше, в фотореакциях уранила с Ph_3P , Ph_3As , R_2S , R_2SO происходит перенос атома кислорода [8, 10, 51, 52, 60]; при этом фосфит переходит в фосфат, сульфид в сульфоксид, сульфоксид в сульфон, группа Ph_3As в Ph_3AsO . Квантовый выход этих реакций низок и составляет 0,01—0,05. Фотоокисление сульфоксида в сульфон уранилом является термоактивированной реакцией и требует энергии активации $\sim 25 \text{ кДж/моль}$ [52], что необычно для фотореакций. Эти свойства заставляют принять, что перенос кислорода в этих реакциях является вторичной реакцией, которая происходит с участием образующегося ураноил-иона UO_2^+ . В некоторых случаях имеются и прямые доказательства этого механизма (см. выше).

Несомненно, что разрушение каркаса происходит также при изотопном $^{235}\text{U} - ^{238}\text{U}$ -обмене [54]



Для раствора уранила в соляной (8,0 M) кислоте $k_{15} = 7,17 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ [54]. Реакция протекает через стадию образования ураноила и сильно ускоряется видимым и УФ-светом [54]. (В отсутствие других доноров уранил фотовосстанавливается U(IV) с образованием сверхравновесной концентрации UO_2^+ [50, 54].)

Механизм реакции (11), в которой происходит электронный обмен и, соответственно, изотопный, является дискуссионным. Реакция протекает либо путем одноэлектронного переноса, согласно уравнению (11) [78], либо через стадию образования комплекса [16]



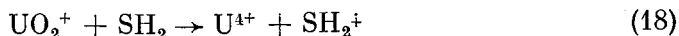
Оценены значения констант $k_{11} = 1 \div 10 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [78]; $k_{16} = 16 \div 30 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ [16, 72], $k_{17} = (1,0 \pm 0,4) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ [16].

Из других реакций ураноила отметим образование биядерного комплекса (реакция (16)), который стабилизирует ураноил [72, 79]. Предпола-

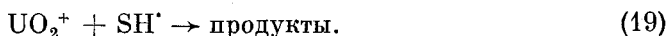
гается, что образование комплекса между ураноилом и радикалом, образовавшимся при фотоокислении донора, также стабилизирует UO_2^+ [17, 80].

При фотовосстановлении перхлората (8-краун-6)уранила в ацетонитриле получено соединение U(V) , имеющее формулу $\text{UO (18-краун-6)(ClO}_4)_3$ [81]. Оно сравнительно устойчиво и не диспропорционирует, будучи экранированным макроциклическим лигандом [81].

Образовавшийся в первичной фотохимической реакции UO_2^+ помимо диспропорционирования и изотопного обмена участвует в реакциях с исходным SH_2



и с соответствующим радикалом $\text{SH}^+(\text{SH}_2^+)$



Последняя реакция — быстрая [82—84]; часто она бывает геминальной. Направления реакций типа (18) и (19) могут быть предсказаны на основании одноэлектронных окислительно-восстановительных потенциалов реагентов [26, 57, 58, 84].

В работе [50] показано, что UO_2^+ окисляет этанол, аскорбиновую кислоту, гидрохинон. Весьма вероятно, что именно реакция (18) с участием этанола является ответственной за превышение величины квантового выхода U(IV) 0,5 при фотовосстановлении уранила в водных растворах, содержащих высокую концентрацию этанола, а не реакция переноса двух электронов, как это предполагается в [22].

Для величины k_{19} получены значения от 10^4 до 10^9 л·моль⁻¹·с⁻¹ для ряда органических и неорганических радикалов — партнеров ураноила [50, 82, 84].

В заключение отметим, что все разнообразие фотохимических реакций восстановления уранила сводится к двум ключевым — окислению субстрата во внутренней сфере путем одноэлектронного переноса (реакция по «экватору», реакция атома U) и реакция отрыва атома водорода по «полюсу» (реакция атома O). Эти реакции фотовозбужденного уранила являются первичными и сопровождаются сохранением трехатомного каркаса UO_2 . Разрушение этого каркаса происходит во вторичных реакциях дальнейшего окисления U(V) до U(IV) , протекающих как в клетке, так и во внеклеточных реакциях. Из последних наиболее характерна реакция диспропорционирования U(V) (реакция (7)), приводящая к образованию конечного продукта фотовосстановления уранила — урана(IV).

IV. СПИНОВЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВОЗБУЖДЕННОГО УРАНИЛА И ИОНА УРАНОИЛА

1. Низшее возбужденное состояние уранила

Принципиальное значение имеет вопрос о спиновом состоянии реагирующего возбужденного иона уранила — он определяет спиновую селективность реакций и масштаб магнитных эффектов. Ответ на вопрос о природе спинового состояния $(\text{UO}_2^{2+})^*$ могут дать квантовохимические расчеты, анализ времен жизни люминесценции, эксперименты по переносу энергии и поиск магнитных и спиновых эффектов в фотохимических реакциях уранила.

Поглощение уранила в видимой области обусловлено в основном переходами с высшей занятой молекулярной орбитали, локализованной преимущественно на атомах кислорода, на 5f-орбитали урана [85—92].

Эти переходы запрещены по симметрии и являются низкоинтенсивными (коэффициент экстинкции $\varepsilon \cong 10 \div 50$ л·моль⁻¹·см⁻¹). Наличие существенного спин-орбитального взаимодействия (СОВ) в атоме урана (считается, что в атоме урана константа СОВ находится в пределах $\xi = 1740 \div 2000$ см⁻¹ [87]) ставит под сомнение возможность приписания определенного спинового состояния (UO_2^{2+})*. Авторы [93, 94] полагают, что синглет и триплет так сильно смешаны и неразличимы, что нет смысла ставить вопрос о спиновом состоянии возбужденного уранила. Однако такое заключение вряд ли конструктивно. Так, обстоятельные расчеты [85] показывают, что обе схемы (межэлектронное отталкивание термов больше спин-орбитального взаимодействия между термами и наоборот) описывают возбужденные состояния иона уранила, причем первая схема описывает их даже лучше. Попытки экспериментально определить природу возбужденного состояния иона уранила в жидких растворах в экспериментах по переносу энергии с участием органических молекул и молекулярного кислорода оказались безуспешными [95, 96]. Люминесценция уранила практически не возбуждается другими донорами, почти нет доказательств и переноса энергии от фотовозбужденных солей уранила (энергия низшего уровня $E \approx 20\,500$ см⁻¹ [4, 96, 97]) на типичные акцепторы триплетной энергии. В частности, молекулярный кислород даже при давлении $2 \cdot 10^6$ Па не тушит люминесценцию уранила [96]. Подобные данные позволили авторам [95] предположить, что возбужденное состояние иона уранила является синглетным. Однако низкая эффективность переноса энергии с (UO_2^{2+})* на акцепторы — слабый аргумент для такого заключения, так как она может быть связана с экранированием возбуждения на 5f-орбитали внешними заполненными орбиталями и орбиталями атомов кислорода [96]. Такая причина пассивности в переносе энергии — не новость, она известна для комплексных соединений с локализованными возбужденными состояниями [2]. В работе [63] также предполагается (без серьезной аргументации), что реакционное состояние (UO_2^{2+})* в твердой фазе — синглетное.

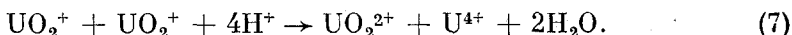
Однако большинством исследователей принята точка зрения о триплетной природе (UO_2^{2+})* (см., например, [48, 54, 61, 76, 98—103]), впервые высказанная в работе [104]. Более того, ей имеется экспериментальное подтверждение, полученное в опытах по магнитному круговому дихроизму при низкой температуре для соединений уранила [98]. Ряд указаний свидетельствует в пользу триплета как возбужденного реагирующего состояния уранила. Прежде всего, время жизни возбужденного состояния (2—10 мкс в воде [2] и 440 мкс (!) для коллоидного раствора уранила, связанного с кремнием [65]) чрезмерно велико для того, чтобы принадлежать синглету — особенно учитывая наличие атома урана с сильной спин-орбитальной связью (~ 2000 см⁻¹). Правда, из этого факта еще не следует прямо, что это же люминесцентное состояние является реакционноспособным или ответственным за реакции возбужденного уранила.

Есть и другие, тоже косвенные, свидетельства, следующие из свойств реакций возбужденного уранила. Особенно это относится к реакциям фотовосстановления «по полюсу», т. е. к реакциям по «иловому» кислороду (см. раздел II.2). Как отмечалось выше, они почти тождественны реакциям триплетного бензофенона: такие же изотопные H/D-эффекты в реакциях по C—H-связям спиртов, такой же ряд возрастания квантовых выходов фотовосстановления в последовательности метанол—этанол—изопропанол (0,15; 0,31 и 0,34 соответственно [4]) и такие же абсолютные значения констант скорости фотовосстановления k_1 (около 10^6 л·моль⁻¹·с⁻¹). Даже в основном состоянии UO_2^{2+} подобен бензофенону: например, он является акцептором гидроксильного атома водорода (см. ниже), забирая его от радикалов $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SOH}$, CH_3CHOH и $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$. Все эти свиде-

тельства нельзя рассматривать как надежные доказательства; последние появились лишь из магнитно-спиновых эффектов в реакциях уранила (см. гл. V).

2. Магнитные и другие физические свойства иона ураноила

Ион ураноила — первичный продукт фотовосстановления солей уранила; его получают также электро- или химическим восстановлением уранила [105]. Восстановителями могут быть и свободные радикалы, например $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$, $\text{CO}_2^{\cdot-}$ и др. [44, 47, 106]. Ураноил — лабильная частица, время жизни которой определяется преимущественно реакцией диспропорционирования



Константа скорости ее зависит от pH водного раствора, растворителя и состава раствора, поэтому можно найти условия, при которых достигается высокая (вплоть до 10^{-2} М) стационарная концентрация ураноила [17, 51, 53, 78—81, 105, 107] (см. подробнее гл. III).

Спектр поглощения ураноила простирается в видимую и инфракрасную области. Положения максимумов поглощения и значения коэффициентов экстинкции ураноила приведены в работах [17, 51, 53, 78, 80, 103, 107—113].

Спектры поглощения UO_2^+ чувствительны к растворителю, зависят от природы и концентрации SH_2 и концентрации UO_2^{2+} , и эти зависимости обусловлены комплексообразованием UO_2^+ . Спектры поглощения UO_2^+ используются в основном для идентификации этого промежуточного соединения; имеющиеся данные позволяют вполне уверенно отличать U(V) от U(IV) и U(VI) по спектрам поглощения [17, 51, 53].

Ион ураноила имеет электронную оболочку $[\text{Rn}]5f^1$ и является свободным радикалом. Спектр ЭПР его зарегистрирован при низкой (77 и 153 К) температуре в условиях электро- и фотохимического восстановления UO_2 (dmf)₅(ClO_4)₂ в N,N-диметилформамиде (dmf), а также $\text{UO}_2(\text{dmsO})_5 \cdot (\text{NO}_3)_2$, $\text{UO}_2(\text{ter})_2(\text{NO}_3)_2$ в диметилсульфоксиде (dmsO) и триэтилфосфате (ter) соответственно, входящих в координационную сферу уранила [110, 114]. Авторы этих работ [110, 114] считают, что есть два типа спектров, представляющих собой одиночные линии с параметрами $g_{\perp} = 2,5$, $g_{\parallel} \approx 0$, ширина линии 150 мТ, симметричная линия (спектр первого типа) и $g_{\perp} = 1,97$, $g_{\parallel} \approx 1,3$, ширина линии 10 мТ, асимметричная линия (спектр второго типа). Обоим типам спектров отвечает среднее значение g-фактора $\bar{g} = 1,7$. Спектры первого типа получаются при фото- или электрохимическом восстановлении перхлоратов, в них перхлорат-анион всегда остается за пределами первой координационной сферы и экваториальная плоскость занята молекулами органического растворителя [114], а спектры второго типа — при фотовосстановлении нитратов. В этом случае нитрат-анион находится в экваториальной плоскости комплексов и остается в ней при фотовосстановлении, создавая асимметрию спектра ЭПР. Такая интерпретация спектров очень сомнительна. Во-первых, линия ЭПР, приписываемая UO_2^+ , всегда асимметрична (даже в случае перхлората уранила); во-вторых, теоретическая интерпретация спектров сложна и неоднозначна, требует ряда сомнительных допущений и приближений о силе и симметрии кристаллического поля и о спин-орбитальном взаимодействии в ионе UO_2^+ . Тем труднее устанавливать соответствие между теоретическим и экспериментальным спектрами ЭПР.

Можно сомневаться также в том, что изотропный g-фактор UO_2^+ близок к 1,7, хотя тот факт, что он менее g-фактора свободного электрона (2,0023) находит, вполне надежное подтверждение [115—117]. В этих ра-

ботах показано, что ион ураноида оказывает существенное влияние на магнито-резонансные параметры органических радикалов, находящихся с ним в комплексе [28, 115—117]. Так, в комплексах UO_2^{2+} с анион-радикалом фенантренхинона PQ^- и нейтральным радикалом HPQ^\cdot g -факторы и времена электронной релаксации T_1 существенно отличаются от g -фактора и T_1 свободных PQ^- и HPQ^\cdot : $T_1(\text{PQ}^-) = 4 \div 10$ мкс, $T_1([\text{UO}_2\text{PQ}]^+) = 0,8$ мкс, g -факторы для PQ^- , $[\text{UO}_2\text{PQ}]^+$ и $[\text{UO}_2\text{HPQ}^{2+}]$ составляют 2,0045, 1,9940 и 1,9945 соответственно [116]. Присутствие атома урана с его спин-орбитальным взаимодействием открывает дополнительный канал парамагнитной релаксации и сокращает времена электронной релаксации комплексов. В комплексах замещенных *o*-бензосемихинонов с ураноидом T_1 еще меньше ($< 0,2$ мкс) [117]. Уменьшение g -фактора комплексов есть следствие делокализации спина с органического аниона на ураноид. Это означает, что g -фактор ураноида меньше g -фактора свободного электрона.

В пользу этого утверждения свидетельствует спектр ЭПР радикальной пары $^3[\text{UO}_2^+, \text{NO}_3^-]$, образующейся при фотолизе монокристалла триэтилфосфатного комплекса уранил-нитрата $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ [61]. Угловая зависимость спектра определяется анизотропией g -фактора (его главные значения лежат в области от 1,996 до 1,871); даже наибольшая из компонент g -фактора меньше 2,0023. Дипольное взаимодействие электронов в паре также имеет угловую зависимость, максимальное значение его составляет 87 мТ, что соответствует расстоянию между электронами 2,8 Å; оно приблизительно равно расстоянию между партнерами в паре. Само по себе наблюдение спектра ЭПР радикальной пары при использовавшихся низких температурах (меньше 10 К) — признак триплетного предшественника возбужденного иона (UO_2^{2+})*. Однако, строго говоря, из спектра ЭПР нельзя сделать заключения о знаке обменного взаимодействия J и, следовательно, о спиновом состоянии пары. Более того, авторы [61] не сделали также оценок величины J , хотя это возможно путем сравнения величины a_N — сверхтонкого взаимодействия на ядре ^{14}N в NO_3^- : если $J \gg a_N$, то сверхтонкое расщепление на ^{14}N в паре должно составлять $1/2 a_N$ в индивидуальном радикале NO_3^- ; если $J \ll a_N$, то a_N в паре должно совпадать с a_N для свободного радикала NO_3^- .

Конечно, нужна надежная информация о g -факторе и сверхтонких электрон-ядерных взаимодействиях на ядре ^{235}U в ионе ураноида. Нужны новые усилия, чтобы получить спектры ЭПР этого иона в ориентированном состоянии: в монокристаллах, в жидкокристаллических системах или при фотолизе поляризованным светом, т. е. в условиях фотоселекции по ориентациям.

Очень важен вопрос о сверхтонком взаимодействии (СТВ) на магнитном ядре ^{235}U . Известно, что в радикале UF_5 , локализованном в кристаллических решетках галогенов щелочных или щелочно-земельных металлов, изотропное СТВ составляет в среднем 5 мТл [118]. Для UO_2^+ сверхтонкое взаимодействие вообще неизвестно, и нужны новые измерения спектров ЭПР этого иона с обогащенным содержанием магнитного изотопа.

Парамагнетизм UO_2^+ обнаруживается также в спектрах ЯМР; впервые это было показано в работе [39]. При облучении нитрата уранила в этаноле в датчике ЯМР-спектрометра появлялись парамагнитные сдвиги и уширения линий ЯМР этанола. Кинетика сдвигов и уширений при включении и выключении света однозначно описывается кинетикой фотохимического образования и темновой гибели парамагнитного иона UO_2^+ . Это означает, что сдвиги и уширения линий ЯМР растворителя появляются при вхождении этих молекул в координационную сферу иона UO_2^+ и быстром обмене координированных молекул со свободными.

Своеобразны закономерности сдвигов и уширений: ЯМР-линия протонов CH_3 -группы почти не сдвигается и не уширяется, линия CH_2 уширяется и сдвигается в слабое поле, но наибольшее уширение и сдвиг в сильное поле испытывают гидроксильные протоны этанола. Все это признаки того, что парамагнитные сдвиги обусловлены контактным сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с ядрами лиганда и что лиганд присоединяется к иону UO_2^+ гидроксильной группой, а через нее спиновая плотность от иона UO_2^+ частично переносится на лиганд [39].

Парамагнитные сдвиги и уширения линий ЯМР растворителя наблюдались также при фотолизе UO_2^{2+} в диметилсульфоксиде [80]: резонансные линии метильных групп в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C смещались в сильное поле (величина сдвига пропорциональна концентрации парамагнитных ионов UO_2^+). И в этом случае сдвиги и уширения появляются при вхождении молекулы растворителя в координационную сферу иона UO_2^+ , однако индуцированы они псевдоконтактным взаимодействием (на это указывает одинаковый знак сдвигов ^1H и ^{13}C). Другими словами, в комплексах UO_2^+ с ДМСО спиновая плотность на лиганд не переносится (в отличие от комплексов UO_2^+ с этанолом). Трудно назвать однозначную причину этих различий, но наиболее вероятно, что этанол как лиганд присоединяется к атому кислорода UO_2^+ по полюсу, а ДМСО входит в плоскость координационной сферы по экватору.

В. СПИН-СЕЛЕКТИВНЫЕ РЕАКЦИИ УРАНОИЛА И МАГНИТНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Вернемся опять к вопросу о спиновом состоянии возбужденного иона уранила. Ранее уже были приведены аргументы в пользу того, что это состояние характеризуется определенной мультиплетностью, а именно является триплетным. Поскольку в элементарных реакциях спин сохраняется, то спиновое состояние возбужденного иона переносится неизменным в первичный продукт фотовосстановления уранила — в радикальную пару — и потому обнаруживается в спин-селективности фотохимических реакций уранила.

Особенностью спин-селективных химических реакций является их магниточувствительность, т. е. чувствительность к магнитным взаимодействиям электронов и ядер с внешним магнитным полем и электрон-ядерному сверхтонкому взаимодействию. Энергетически магнитные взаимодействия малы, однако они уникальны в том смысле, что только они способны изменить электронные спины и снять спиновый запрет в спин-селективной реакции. Запрет по спину означает, что не все спиновые состояния способны реагировать, т. е. есть состояния, запрещенные для реагирования.

Примечательными явлениями, связанными со спиновым запретом, являются химическая поляризация ядер и электронов (ХПЯ и ХПЭ), магнитно-полевой эффект (МПЭ) и магнитный изотопный эффект (МИЭ) [68—71]. Наиболее интересным среди них является МИЭ, т. е. зависимость скорости реакции парамагнитных частиц от спина и магнитного момента их ядер [70]. Он приводит к разделению магнитных и немагнитных изотопов в химических реакциях. Магнитный изотопный эффект был обнаружен для углерода, кислорода, кремния и серы [70, 119, 120]. Было бы заманчиво найти этот эффект и в реакциях с участием соединений урана, в котором один из изотопов, ^{238}U немагнитен, а другой, ^{235}U — магнитен (спин ядра $I = 7/2$, магнитный момент $\mu_I = -0,36\mu_N$ [121]).

Поиск МИЭ на уране предполагает решение трех задач: 1) найти реакции соединений урана с участием парамагнитных интермедиатов; 2) найти спин-селективные стадии в реакциях этих частиц и установить старто-

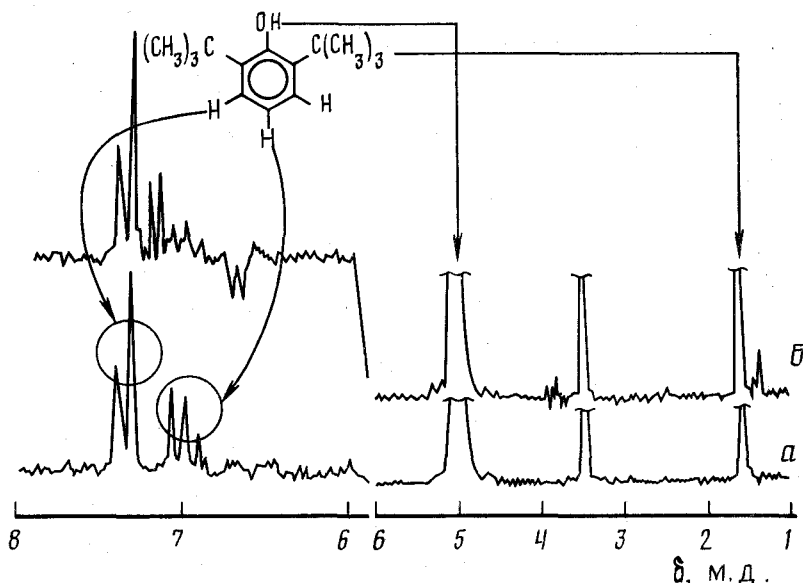


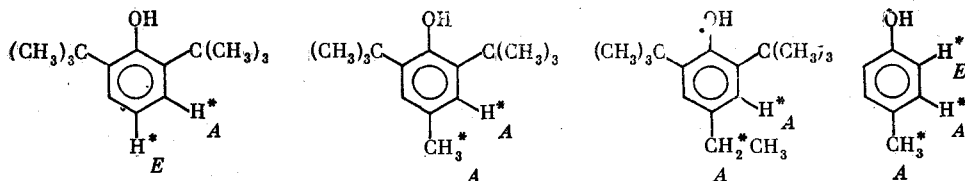
Рис. 2. Спектр ПМР раствора 2,6-ди-*tert*-бутилфенола и нитрата уранила в метаноле- d_4 до (а) и в процессе облучения раствора (б) [102]

вую спиновую мультиплетность в этих стадиях; 3) исследовать распределение изотопов в продуктах этих реакций.

Решение первой задачи очевидно — ясно, что реакции фотовосстановления уранила приводят к радикальным парам с парамагнитным ионом UO_2^+ , и эти реакции наиболее подходящи для решения последующих двух задач. Ниже мы обсудим пути их решения через магнитно-спиновые эффекты.

1. Химическая поляризация ядер в реакциях фотовосстановления солей уранила

При фотовосстановлении нитрата уранила рядом алкилзамещенных фенолов, бензилиевой кислотой и бензгидролом, наблюдалась химическая поляризация ядер 1H (рис. 2, 3) [48, 102]. Знаки поляризации фенолов показаны ниже на диаграмме (*A* — усиленное поглощение, *E* — эмиссия) [102]:



Обнаружена также поляризация внеклеточных продуктов рекомбинации образующихся феноксильных радикалов. Реакция включает элементарные стадии (22), (23), (24) (см. раздел V.3). Феноксильные радикалы являются плохими донорами электрона и хорошими акцепторами, поэтому в клетке протекает спин-селективная реакция (24), приводящая к образованию фенола с поляризованными ядрами.

Факт существования ХПЯ не тривиален: он доказывает спиновую селективность реакции и определенную спиновую мультиплетность РП, откуда следует ожидать магниточувствительности реакций и магнитоселективности радикалов.

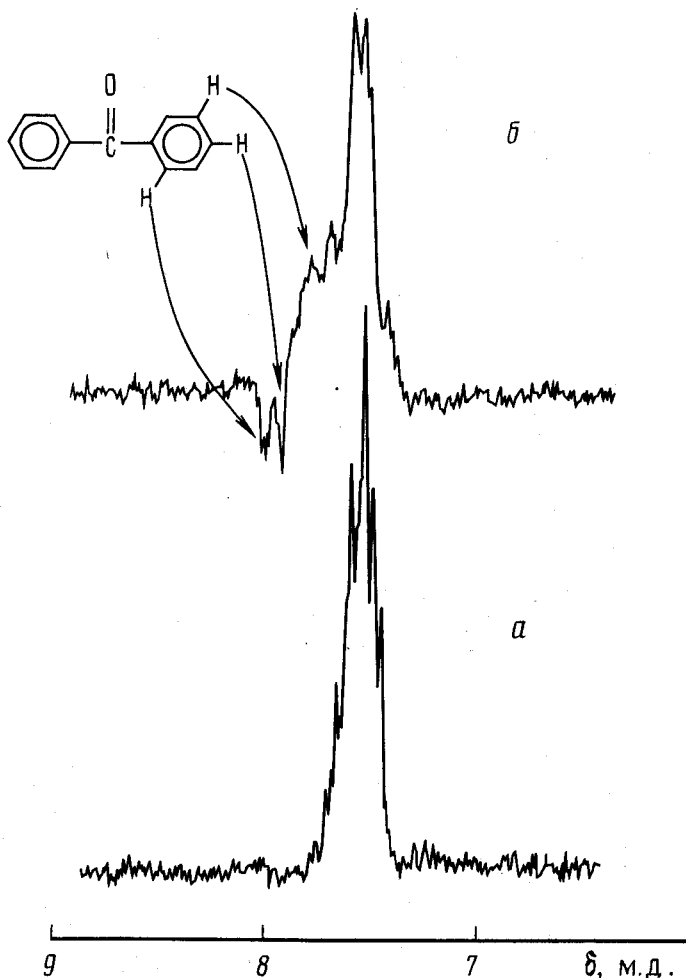
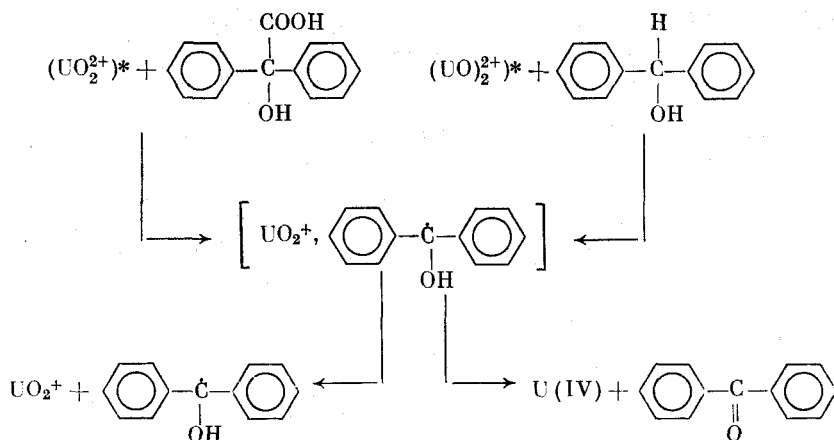


Рис. 3. Спектр ПМР раствора бензилиевой кислоты и нитрата уранила в метаноле- d_4 до (а) и в процессе облучения раствора (б) [48]

Химическая поляризация протонов фенолов точно воспроизводит поляризацию в реакциях тех же фенолов с триплетным бензофеноном [102], и это дает сильное (но не окончательное) основание утверждать, что уранил реагирует в триплетном состоянии и рождает триплетную РП.

При окислении бензигирола и бензилиевой кислоты в качестве промежуточного продукта образуется кетильный радикал бензофенона [48]. Этот радикал, наоборот, является хорошим донором [44, 47], и в клетке происходит окисление кетила до кетона (см. схему на с. 1121).

Образующийся бензофенон оказывается поляризованным (рис. 3). Знаки поляризации фенолов и бензофенона согласуются с теоретическими, если исходить из следующих предположений: 1) РП является триплетной, 2) клеточный продукт — поляризован и 3) g -фактор уранила UO_2^+ меньше g -фактора феноксила (кетила). Последнее предположение было обосновано достаточно надежно в разделе IV.1. Таким образом, данные ХПЯ показывают, что преобладающий вклад в реакционноспособное состояние уранила вносит его триплетное состояние, которое сохраняется при его химической трансформации в РП.



2. Влияние внешнего магнитного поля

Известно, что фотохимические реакции, протекающие через стадию образования триплетных радикальных пар, демонстрируют существенные магнитно-полевые эффекты (МПЭ) [1, 68—71]. Можно ожидать, что спин-селективные фотохимические реакции ураноила будут также чувствительны к внешнему магнитному полю. Однозначным признаком триплетной мультиплетности реагирующего фотовозбужденного уранила и

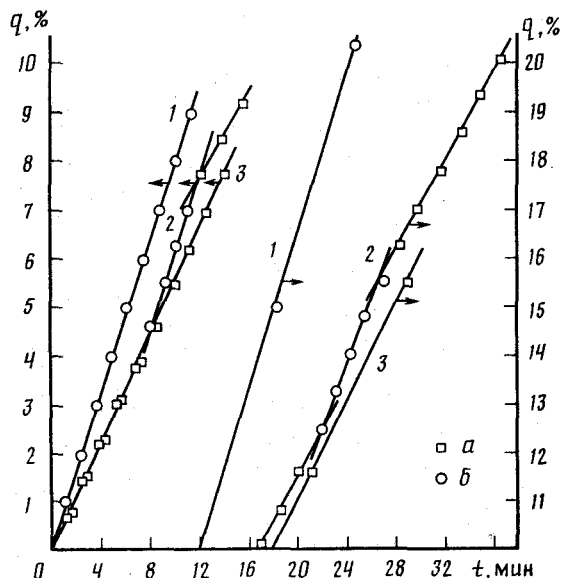
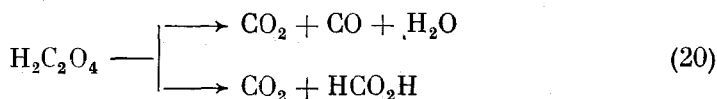


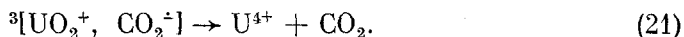
Рис. 4. Зависимость конверсии (q) от времени при полимеризации N,N,N,N -диметилдiallyламмоний хлорида в поле Земли (a) и во внешнем магнитном поле (b) [101] 1 — полимеризация в магнитном поле; 2 — полимеризация при попеременной установке и снятии магнита; 3 — полимеризация в поле Земли

последующей РП является МПЭ в фотополимеризации N,N,N,N -диметилдiallyламмоний хлорида, фотоинициированной ацетатом уранила [101]. Эффект ясно виден на рис. 4: внешнее магнитное поле ($B = 0,17$ Тл) приводит к ускорению полимеризации на 10—40%. Этот результат воспроизводим независимо от того, когда включается или выключается поле.

В поле одновременно с ростом скорости полимеризации молекулярная масса образующегося полимера падает. Оба эти результата однозначно свидетельствуют, что 1) спин-селективной стадией является стадия инициирования, т. е. партнерами первичной РП являются ион UO_2^+ и радикал молекулы-мономера; 2) эта первичная пара является триплетной, так как только при этом условии магнитное поле подавляет ее переход в синглетную, что увеличивает выход радикалов и эффективность инициирования, вследствие чего происходит ускорение полимеризации и уменьшение кинетической длины цепи полимеризации (или молекулярной массы полимера). В ходе реакции накапливается U(IV) , образующийся как в клеточных, так и во внеклеточных реакциях; выход U(IV) уменьшается в поле [101]. Существенный интерес представляет фоторазложение уранилоксалата (или щавелевой кислоты в присутствии нитрата уранила и минеральной кислоты). Эта реакция лежит в основе уранилоксалатного актинометра: титрование щавелевой кислоты позволяет с большой точностью определять ее расход при фотолизе. Реакция протекает в основном как сенсibilизированное уранилом окисление щавелевой кислоты [3, 28, 38, 45]:



Вместе с тем не вызывает сомнения образование в этой реакции РП, включающей $\text{CO}_2^{\cdot-}$ и UO_2^+ : спектр ЭПР анион-радикала $\text{CO}_2^{\cdot-}$ в этой системе был зарегистрирован при пониженных температурах [28]. Вышедший из клетки радикал-анион рекомбинирует с регенерацией (после протонирования) щавелевой кислоты. Внешнее магнитное поле могло бы повлиять на выход радикалов из клетки и на скорость расщепления оксалат-ионов при фотолизе, однако влияния магнитного поля на скорость этой реакции с участием уранила, содержащего 10% изотопа ^{235}U , не найдено (в пределах погрешности эксперимента $\sim 2\%$) [15]. Известен также необъясненный ранее факт: сильный окислитель ураноил окисляет в клетке сильный восстановитель $\text{CO}_2^{\cdot-}$ с низкой эффективностью [28]:



Причина и этого явления, и отсутствия МПЭ в реакциях уранилоксалата, по-видимому, едина: для протекания реакции (21) необходима эволюция триплетной пары в синглетную, которая затруднена ввиду отсутствия сверхтонкого взаимодействия в обоих радикалах-партнерах, и поэтому РП $[\text{UO}_2^+, \text{CO}_2^{\cdot-}]$ участвует в основном в других реакциях [28].

В работах [25, 26] в пределах погрешности опытов (2—5%) не было найдено МПЭ в выходе свободных радикалов из клетки растворителя при импульсном фотоокислении ряда доноров в гомогенных и мицеллярных растворах солей уранила, имеющих природное содержание магнитного изотопа.

Триплет-синглетные переходы в паре $[\text{UO}_2^+, \text{SH}^{\cdot-}]$ могут индуцироваться не только сверхтонким электрон-ядерным взаимодействием. Так, при фотовосстановлении нитрата уранила гидрохиноном и *n*-метоксифенолом при 285—293 К в вязком растворителе найден отрицательный МПЭ по выходу ароматических радикалов в объем растворителя [122]. Причиной отрицательного МПЭ может быть либо триплетный (если магниточувствительной стадией является влияние внешнего магнитного поля на смешивание триплетных уровней эксиплекса), либо Δg -механизм в РП [68]. Большое различие в *g*-факторах органического радикала и ураноила может приводить к измеримым эффектам МПЭ по Δg -механизму даже в умеренном поле [122].

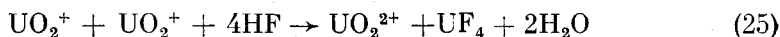
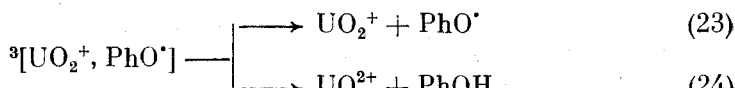
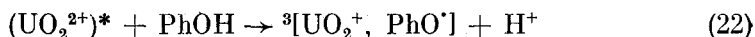
Увеличение содержания изотопа ^{235}U в соли от 0,7 до $\approx 10\%$ приводит

к нарастанию положительного МПЭ [122]. Действительно, увеличение содержания магнитного изотопа приводит к увеличению содержания пар $[^{235}\text{UO}_2^+, \text{SH}^\cdot]$, обладающих большими эффективными константами СТВ на обоих партнерах, чем пары $[^{238}\text{UO}_2, \text{SH}^\cdot]$. При 10%-ном содержании изотопа ^{235}U эффекты противоположного знака примерно компенсируются, и величина МПЭ не выходит за пределы ошибки [122].

Строго говоря, обсуждаемые данные не позволяют сделать определенных количественных заключений о магнитных взаимодействиях в РП с участием ураноила, однако признаки зависимости МПЭ от изотопного состава уранила дают основание надеяться, что СТВ с ядром ^{235}U дает вклад в спиновую динамику пары и, следовательно, можно рассчитывать на появление магнитного изотопного эффекта.

3. Магнитный изотопный эффект

Фотовосстановление уранила фенолами, как показано выше — спин-селективная реакция, и потому, кроме МПЭ, в этих реакциях можно ожидать влияния внутреннего магнитного поля ядра ^{235}U , т. е. МИЭ. Магнитный изотопный эффект был обнаружен при фотовосстановлении нитрата уранила *n*-метоксифенолом (PhOH) в тяжелой воде в присутствии фторида аммония [49]. В этой системе протекают следующие основные элементарные стадии:



Образующийся в реакции *n*-метоксифеноксильный радикал имеет сравнительно малые константы СТВ от орто-протонов и можно полагать, что константа a_U в $^{235}\text{UO}_2^+$, даже если она не слишком велика, даст вклад в эффективную константу СТВ радикальной пары. При конверсиях по уранилу, меньших 20%, в работе [49] обнаружено обеднение осадка UF_4 изотопом ^{235}U . В исходном нитрате уранила отношение $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ $8,93 \pm \pm 0,01$, а в продукте реакции UF_4 это отношение находится в пределах $8,970 \pm 0,005 - 8,945 \pm 0,008$ [49]. Это соответствует обогащению исходного непрореагировавшего уранила изотопом ^{235}U и по знаку согласуется с теоретическим ожидаемым: триплетные пары с «магнитными» ядрами ^{235}U должны быстрее претерпевать восстановительную реакцию (24), и тогда ядра ^{235}U уходят в регенерированный уранил. Величина эффекта мала (по-видимому, действительно электрон-ядерное взаимодействие в ионе ^{235}U мало), но превосходит ошибку изотопного анализа.

Оцененное нами значение коэффициента разделения изотопов $\alpha = 1,02$; эта величина мала, но существенно превосходит величину классического изотопного эффекта, оцененного, например, как $(238/235)^{1/2} = 1,006$. Реакцию проводили в импульсном режиме, чтобы увеличить вклад диспропорционирования ураноила (реакция (25)) и уменьшить вклад реакции обмена уранила с ураноилом (реакция (11)), сопровождающегося потерей эффекта (см. гл. III).

В патентной литературе имеются два сообщения о разделении изотопов урана на основе МИЭ. В патенте [123] сообщается о разделении изотопов при фотовосстановлении ацетата уранила в воде или в воде в присутствии «комплексобразующих» добавок (фторида, карбоната, оксалата и др.).

Судя по описанию, представляется, что авторы [123] исходили из общих соображений, а не из экспериментальных данных.

Согласно другому патенту [124], разделение изотопов происходит при фотополимеризации акрилата уранила в сильном магнитном поле в растворе этилового спирта. Выпадающий полимер имеет обогащение по изотопу ^{235}U вплоть до 50%. О содержании этого изотопа в исходном нитрате не сообщается. Данные этого патента воспроизвести не удалось [15].

Достоверный МИЭ на уране независимо и одновременно с [49] был обнаружен в реакции разложения оксалата уранила [125]. При фотолизе кислых растворов, содержащих 10% ^{235}U , происходит обогащение осадка — оксалата урана(IV) и обеднение исходного урана(VI) [125]. Например, при 18%-ной конверсии уранил, характеризующийся отношением $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 10,0$, обедняется магнитным изотопом (это же отношение становится равным 10,2). Для U(IV) это же отношение составляет 9,4; элементарный коэффициент разделения изотопов $\alpha \approx 1,08$ [125]. Логично, что обогащен именно продукт клеточной реакции — уран(IV): клеточная реакция (21) протекает быстрее в случае ураноила, содержащего магнитный изотоп (см. выше) [125]. «Вредная» реакция обмена изотопами (11) во внеклеточных реакциях, по-видимому, затруднена ввиду того, что уранил присутствует в виде комплекса с оксалатом. Степень обогащения падает с ростом конверсии [125]. Данные этой работы впоследствии были воспроизведены в [15].

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В огромном разнообразии фотохимических реакций уранила просматриваются определенные закономерности.

Во-первых, первичные реакции почти всегда происходят с переносом электрона или атома водорода от партнера к уранилу с образованием ион-радикала UO_2^+ .

Во-вторых, в них сохраняется каркас UO_2 , разрушение которого происходит во вторичных реакциях (диспропорционирование ионов ураноила, обмен атомов кислорода и др.).

В-третьих, большинство реакций можно дифференцировать по одному важному признаку — идет ли реакция в экваториальной плоскости иона уранила (т. е. с участием экваториальных лигандов), или она идет по «полюсу» (т. е. с участием атомов кислорода уранила). Первые реакции происходят предпочтительно как перенос электрона, вторые — как перенос атома водорода от реагента к «иловому» атому кислорода (эти последние по многим признакам почти тождественны реакциям триплетного бензофенона). Правда, вопрос о переносе электрона или атома водорода, как всегда, неоднозначен и предпочтительность того или иного пути остается во многих случаях неопределенна.

В-четвертых, возбужденному реагирующему иону уранила можно уверенно приписать определенное (а именно триплетное) спиновое состояние. В пользу этого утверждения свидетельствует ряд косвенных данных (времена жизни, радиоспектроскопия радикальных пар, химические свойства), а также прямые доказательства (магнитно-спиновые (ХПЯ) и магнитно-полевой эффекты). Таким образом, реакции возбужденного уранила являются спин-селективными, и, следовательно, магниточувствительными.

С этих позиций важным становятся магнитные свойства иона ураноила UO_2^+ — здесь много неопределенного и предстоит многое сделать для измерения g -фактора и сверхтонкого взаимодействия в этом ионе в молекулярно ориентированных системах.

Особый интерес представляет вклад магнитного момента ядра ^{235}U и сверхтонкого взаимодействия в спиновую динамику пар с участием

радикала ураноила. Разделение изотопов урана в спин-селективных реакциях соединений урана на основе МИЭ в течение полутора десятков лет представлялось актуальной задачей [71, 126]. Надо полагать, что наличие тяжелого атома урана и опасность спин-орбитального взаимодействия отпугивали исследователей МИЭ. Однако масштаб МИЭ мало меняется в ряду элементов, для которых он был обнаружен (^{13}C , ^{17}O , ^{29}Si , ^{33}S), хотя константа спин-орбитальной связи в этом ряду увеличивается более чем на порядок: от $\zeta = 28 \text{ см}^{-1}$ (для углерода) до $\zeta = 382 \text{ см}^{-1}$ (для серы) [119, 120]. Это означает, что роль спин-орбитального взаимодействия в спиновой динамике преувеличена. В настоящее время МИЭ и разделение изотопов урана на его основе обнаружены в двух реакциях — фотовосстановление уранила замещенным фенолом и фотораспад щавелевой кислоты, сенсibilизированный уранилом. Конечно, это выдающийся результат, и он будет стимулировать интерес к тяжелым многоэлектронным атомам и к измерению магнитно-резонансных параметров иона $^{235}\text{UO}_2^+$, включая сверхтонкое взаимодействие его с ядром ^{235}U .

ЛИТЕРАТУРА

1. Нагакура С., Хаяси Х. // В мире науки. 1986. N 6. С. 80.
2. Azenha M. E. D. G., Burrows H. D., Formosinho S. J. et al. // Mem. Acad. Ciencias Lisboa. 1990. V. 10. P. 100.
3. Rabinowitch E., Belford R. L. Spectroscopy and photochemistry of uranyl compounds. L.: Pergamon Press, 1964.
4. Burrows H. D., Kemp T. J. // Chem. Soc. Revs. 1974. V. 3. P. 139.
5. Balzani V., Bolletta F., Gandolfi M., Maestri M. // Top. Curr. Chem. 1978. V. 75. P. 1.
6. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. B.: Uranium, 1983. V. A6. P. 80.
7. Jørgensen C. K. // Rev. chim. miner. 1977. V. 14. P. 127.
8. Sandhu S. S., Sidhu M. S., Brar A. S. // Indian J. Chem. 1988. V. 27A. P. 706.
9. Burrows H. D., Formosinho S. J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt II. 1977. V. 73. P. 201.
10. Sidhu M. S., Singh R. J., Sarkaria P., Sandhu S. S. // J. Photochem. and Photobiol. 1989. V. 46. P. 221.
11. Romanovskaya G. I., Atabekyan L. S., Chibisov A. K. // Teoret. and Eksper. Khim. 1981. B. 17. S. 282.
12. Yokoyama Y., Moriyasu M., Ikeda S. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1976. V. 38. P. 1329.
13. Matsushima J. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 6010.
14. Ambroz H. B., Butter K. R., Kemp T. J. // Discuss. Faraday Soc. 1984. V. 78. P. 107.
15. Климчук Е. С. Дис. ... канд. хим. наук. ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1990.
16. Газиев С. А., Горшков Н. Г., Маширов Л. Г., Суглобов Д. Н. // Радиохимия. 1986. T. 28. C. 755.
17. Sandhu S. S., Singh R. J., Chawla S. K. // J. Photochem. and Photobiol. 1990. V. A52. P. 65.
18. Kemp T. J., Shand M. A. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 3840.
19. Matsushima R., Sakuraba S. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 7143.
20. Katsumura Y., Aber H., Yotsuyanagi T., Ishigure K. // J. Photochem. and Photobiol. 1989. V. A50. P. 183.
21. Miguel M. G. M., Formosinho S. J., Leitao M. L. P. // J. Photochem. 1986. V. 33. P. 209.
22. Газиев С. А., Горшков Н. Г., Маширов Л. Г., Суглобов Д. Н. // Радиохимия. 1986. T. 28. C. 770.
23. De Poorter G. L., Rofer-De Poorter C. K. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1978. V. 40. P. 1895.
24. Allen D. M., Burrows H. D., Cox A. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973. P. 59.
25. Левин П. П., Кузьмин В. А., Худяков И. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. C. 880.
26. Маргулис Л. А., Худяков И. В., Климчук Е. С. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. C. 13.
27. Hoffman M. Z., Bollettn F., Moggi L., Huy G. L. // J. Chem. Phys. Ref. Data. 1988. V. 10. P. 100.
28. Greatorer D., Hill R. J., Kemp T. J., Stone T. J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt I. 1972. V. 68. P. 2059.
29. Greatorer D., Hill R. J., Kemp T. J., Stone T. J. // Ibid. 1974. P. 216.

30. Казаков В. П., Шарипов Г. Л. Радиолюминесценция водных растворов. М.: Наука, 1986. 136 с.
31. Лотник С. В., Казаков В. П. Низкотемпературная хемилюминесценция. М.: Наука, 1987. 176 с.
32. Булгаков Р. Г., Казаков В. Н., Толстиков Г. А. Хемилюминесценция металлоорганических соединений. М.: Наука, 1989. 220 с.
33. Казаков В. П. Хемилюминесценция уранила, лантаноидов и d-элементов. М.: Наука, 1980. 176 с.
34. Ledwith A., Russell P. J., Sutcliffe L. H. // Proc. Roy. Soc. 1973. V. A332. P. 151.
35. Rehorek D. // Z. anorg. und allgem. Chem. 1978. B. 443. S. 255.
36. Jingzin H., Xianye Z. et al. // J. Less-Common Metals. 1986. V. 122. P. 287.
37. Киреева Г. Н., Савельева В. И., Соколова И. Д., Громов В. В. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. С. 919.
38. Heidt L. J., Tregay G. W., Middleton F. A. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 1876.
39. Першин А. Д., Мальцев В. И., Янкелевич А. З., Бучаченко А. Л. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. С. 2554.
40. Hill R. J., Kemp T. J., Allen D. M., Cox A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt I. 1974. P. 847.
41. Sakuraba S., Matsushima R. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. V. 44. P. 1278.
42. Sakuraba S., Matsushima R. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1970. V. 43. P. 1950.
43. Fay H. // J. Amer. Chem. Soc. 1896. V. 18. P. 265.
44. Kemp T. J., Martins L. J. A. // Techniques and Applications of Fast Reactions in Solution / Eds W. J. Gettins, E. Wyn-Jones. L.: Reidel, 1979. P. 549.
45. Brits A. G., van Eldic R., van den Berg J. A. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1977. V. 39. P. 1195.
46. Bhatt R., Shrimali P. S. et al // Z. Phys. Chem. 1986. B. 267. S. 817.
47. Kemp T. J., Martins L. J. A. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II. 1980. P. 1708.
48. Buchachenko A. L., Khudyakov I. V., Klimtchuk E. S. et al. // J. Photochem. 1981. V. A46. P. 281.
49. Бучаченко А. Л., Худяков И. В., Климчук Е. С., Голубкова Н. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. С. 1902.
50. Sergeeva G. I., Chibisov A. K., Levshin L. V., Karyakin A. V. // J. Photochem. 1976. V. 5. P. 253.
51. Sandhu S. S., Sidhu M. S., Singh R. J. // Ibid. 1987. V. 39. P. 229.
52. Афоничев Д. Д., Мурунов Ю. И. и др. // Радиохимия. 1978. Т. 34. С. 326.
53. Sandhu S. S., Sidhu M. S., Singh R. J. // J. Photochem. and Photobiol. 1989. V. A46. P. 213.
54. Kato Y., Fukutomi H. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1976. V. 38. P. 1323.
55. Газиев С. А., Маширов Л. Г., Суглобов Д. Н. // Радиохимия. 1989. Т. 31. С. 53.
56. Butler K. R., Kemp T. J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. P. 923.
57. Burrows H. D. // Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 1549.
58. Газиев С. А., Горшков Н. Г., Маширов Л. Г., Суглобов Д. Н. // Радиохимия. 1986. Т. 28. С. 764.
59. Azenha M. E. D. G., Burrows H. D., Formosinho S. J. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1988. P. 2893.
60. Sandhu S. S., Kohl K. B., Brar A. S. // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 3609.
61. Giacometti G., Agostini G., Gennari G., Corvaja C. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. P. 1019.
62. Bao-Yu X., Da-Ming C. // Acta chim. Sinica. 1987. V. 45. P. 1045.
63. Claudel B., Feve H., Paux J. P., Sauterneau H. // J. Photochem. 1977. V. 7. P. 113.
64. Taha I. A., Morawetz M. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 829.
65. Wheeler J., Thomas J. K. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 750.
66. Burrows H. D., Formosinho S. J., Pedrosa M. A. // J. Mol. Struct. 1986. V. 143. P. 223.
67. Formosinho S. J., da Graca Muguel M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt II. 1985. V. 81. P. 1891.
68. Steiner E., Ulrich T. // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 51.
69. Зельдович Б. Я., Бучаченко А. Л., Франкевич Е. Л. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 155. С. 3.
70. Buchachenko A. L. // Progress React. Kinetics. 1984. V. 13. P. 164.
71. Бучаченко А. Л. // Успехи химии. 1976. Т. 55. С. 761.
72. Ekstrom A. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 2237.
73. McEwen D. J., De Vries T. // Can. J. Chem. 1957. V. 35. P. 1225.
74. Okuyama K., Ishikawa Y., Kato Y., Fukutomi H. // Bull. Res. Lab. Nucl. React. (Tokyo Inst. Technol.). 1978. V. 3. P. 39.
75. Morigasu M., Yokoyama Y., Ikeda S. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1977. V. 39. P. 2211.
76. Газиев С. А., Маширов Л. Г., Суглобов Д. Н. // Радиохимия. 1989. Т. 31. С. 48.
77. Gaziev S. A., Gorshov N. G., Mashirov L. G., Suglovov D. N. // Inorg. chim. acta. 1987. V. 139. P. 345.

78. *Howes K. R., Bakac A., Espenson J. H.* // *Inorg. Chem.* 1988. V. 27. P. 791.
79. *Rofer-De Poorter C. K., De Poorter G. L.* // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1979. V. 41. P. 215.
80. *Fukutomi H., Harazono T.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1976. V. 59. P. 3678.
81. *Folcher G., Lambard J., de Villardi G. C.* // *Inorg. chim. acta.* 1980. V. 45. P. L59.
82. *Lierse C., Sullivan J. C., Schmidt K. H.* // *Ibid.* 1987. V. 26. P. 1408.
83. *Худяков И. В., Кузьмин В. А.* // *Успехи химии.* 1978. Т. 48. С. 39.
84. *Burrows H. D., Pedrosa de Jesus J. D.* // *J. Photochem.* 1976. V. 5. P. 265.
85. *Wood J. H., Boring M., Woodruff S. B.* // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 74. P. 5225.
86. *Barker T. J., Denning R. G., Thorne J. R. G.* // *Inorg. Chem.* 1987. V. 26. P. 1721.
87. *Denning R. G., Snellgrove T. R., Woodwark D. R.* // *Mol. Phys.* 1979. V. 37. P. 1109.
88. *Jørgensen C. K.* // *J. Lumin.* 1979. V. 18/19. P. 63.
89. *Першина В. Г., Ионов Г. В., Сураева Н. И.* // *Радиохимия.* 1989. Т. 31. С. 26.
90. *Глебов В. А.* *Электронное строение и свойства уранильных соединений.* М.: Энергоатомиздат, 1983.
91. *Володько Л. В., Комяк А. И., Умрейко Д. С.* *Ураниловые соединения.* Минск: Изд-во БГУ, 1981. Т. 1. С. 125.
92. *Pyykkö P., Laakkonen L. J., Tatsumi K.* // *Inorg. Chem.* 1989. V. 28. P. 1801.
93. *Jørgensen C. K., Reisfeld R.* // *Chem. Phys. Lett.* 1975. V. 35. P. 441.
94. *Formosinho S. J., da Graca Higuei M.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt II.* 1984. V. 80. P. 1745.
95. *Сергеева Г. И., Чибисов А. К., Карякин А. В. и др.* // *Журн. прикл. спектроскопии.* 1973. Т. 19. С. 419.
96. *Darmanyan A. P., Khudyakov I. V.* // *J. Photochem. and Photobiol.* 1990. V. 52. P. 299.
97. *Brittain H. G., Perry D. L.* // *J. Phys. Chem.* 1981. V. 85. P. 3073.
98. *Brint P., McCaffery A. J.* // *Mol. Phys.* 1973. V. 25. P. 311.
99. *Sandhu S. S., Sidhu M. S., Singh R. J.* // *J. Photochem. and Photobiol.* 1988. V. A42. P. 251.
100. *Sugitani Y., Nomura H., Nagashima K.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1980. V. 53. P. 2677.
101. *Голубкова Н. А., Худяков И. В., Топчиев Д. А., Бучаченко А. И.* // *Докл. АН СССР.* 1988. Т. 300. С. 147.
102. *Янкевич А. Э., Худяков И. В., Бучаченко А. Л.* // *Хим. физика.* 1988. Т. 9. С. 734.
103. *Harazono T., Kojima T., Fukutomi H.* // *Nippon Kagaku Kaishi.* 1984. P. 213.
104. *McGlynn S. P., Smith J. K.* // *J. Mol. Spectr.* 1961. V. 6. P. 164.
105. *Selbin J., Ortego J. D.* // *Chem. Rev.* 1968. V. 68. P. 657.
106. *Elliot A. J., Padamshi S., Pika J.* // *Can. J. Chem.* 1986. V. 64. P. 314.
107. *Cohen D.* // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1970. V. 32. P. 3525.
108. *Gritzner G., Selbin J.* // *Ibid.* 1968. V. 30. P. 1799.
109. *Gauzzo G., Gennari G., Giacometti G., Agostini G. C., Gambaro A.* // *Inorg. chim. acta.* 1979. V. 32. P. 45.
110. *Miyake C., Yamana Y., Imoto S., Ohya-Nishiguchi H.* // *Inorg. chim. acta.* 1984. V. 95. P. 17.
111. *Harazono T., Tomiyasu H., Fukutomi H.* // *Chem. Lett.* 1983. P. 1173.
112. *Сергеева Г. И.* *Дис. ... канд. хим. наук.* М.: Изд-во МГУ, 1974.
113. *Saini R. D., Bhattacharyya P. K., Iyer R. M.* // *J. Photochem. and Photobiol.* 1989. V. A47. P. 181.
114. *Miyake C., Kondo T., Imoto S., Ohya-Nishiguchi H.* // *J. Less-Common Metals.* 1986. V. 122. P. 313.
115. *Greber K. A. M., Chen K. S., Wan J. K. S.* // *Rev. Chem. Intermed.* 1984. V. 5. P. 37.
116. *de Boer J. W. M., Chen K. S. et al* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1979. V. 101. P. 5425.
117. *Hutchinson D. A., Chen K. S., Russell J., Wan J. K. S.* // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73. P. 1862.
118. *Lupei V., Lupei A., Georgescu S., Ursu I.* // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1976. V. 9. P. 2619.
119. *Step E. N., Tarasov V. F., Buchachenko A. L.* // *Nature.* 1990. V. 345. N 6270. P. 17.
120. *Бучаченко А. Л.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1990. С. 2246.
121. *Le Bail H., Chachaty C., Rigny P., Bougon R.* // *J. Phys. Lett.* 1983. V. 44. P. L1017.
122. *Климчук Е. С., Серебренников Ю. А., Худяков И. В.* // *Журн. физ. химии.* 1990. Т. 64. С. 2833.
123. Пат 4567025. US 1986.
124. Пат 2201828. US 1988.
125. *Никитенко С. И., Гай А. П. и др.* // *Докл. АН СССР.* 1990. Т. 312. С. 402.
126. *Evance G. T., Lawler R. G.* // *Mol. Phys.* 1975. V. 30. P. 1085.

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова АН СССР, Москва