

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра общей физики

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

**Люминесценция комплексов уранила с органическими
лигандами на основе бипиридилдикарбоксамидов**

Выполнила:

студентка 405 группы

Купаева Альбина Наильевна

Научный руководитель:

к.ф.-м.н., ассистент Харчева А.В.

Допущена к защите «__» _____ 2022 г.

Зав. кафедрой

д.ф.-м.н., профессор А.М. Салецкий _____

Москва 2022

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1. Люминесценция комплексов редкоземельных элементов (обзор литературы)	4
1.1 Флуоресцентные свойства иона уранила	4
1.2 Механизм переноса энергии в соединениях f-элементов.....	6
1.3 Координация нитрата уранила молекулами воды и ацетонитрила	8
1.4 Люминесценция комплексов уранила	8
1.5 Методы обнаружения соединений уранила.....	10
1.6 Применение комплексов уранила.....	12
Глава 2. Объекты и методы исследования.....	15
2.1 Комплексы уранила	15
2.2 Регистрация спектров поглощения люминесценции комплексов	16
2.3 Регистрация спектров люминесценции растворов комплексов.....	17
2.4 Регистрация спектров люминесценции порошков комплексов.....	17
2.5 Регистрация кинетики затухания люминесценции растворов комплексов	17
2.6 Регистрация кинетики затухания люминесценции порошков комплексов	18
2.7 Обработка экспериментальных данных.....	18
Глава 3. Экспериментальные результаты	20
3.1 Растворы комплексов уранила в ацетонитриле.....	20
3.1.1. Спектры поглощения растворов соединений с уранилом	20
3.1.2. Спектры испускания люминесценции растворов соединений с уранилом и квантовый выход люминесценции	21
3.1.3. Спектры возбуждения люминесценции растворов соединений с уранилом.....	23
3.1.4. Кинетика затухания и время жизни люминесценции растворов соединений с уранилом... 24	
3.2 Соли уранила	26
3.2.1 Спектры поглощения растворов нитрата и ацетата	26
3.2.2 Спектры испускания люминесценции растворов и порошков нитрата и ацетата уранила, квантовый выход люминесценции	27
3.2.3 Спектры возбуждения люминесценции растворов и порошков нитрата и ацетата уранила	29
3.2.4 Кинетика затухания и время жизни люминесценции	31
3.3 Порошки комплексов уранила	32
3.3.1 Спектры испускания люминесценции порошков комплексов.....	32
3.3.2 Спектры возбуждения люминесценции порошков комплексов уранила	35
3.3.3 Кинетика затухания и время жизни люминесценции порошков комплексов	36
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	39
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	41

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа посвящена исследованию влияния различных заместителей на спектрально-люминесцентные характеристики комплексов нитрата уранила с органическими лигандами на основе бипиридилдикарбоксамидов. Ионы f-элементов все чаще используются в качестве люминесцентных зондов [1–3]. В биофизике изучается влияние тяжелых металлов на функционирование различных макромолекул [4–6], в химии — выбор условий синтеза соединений с органическими хелатными лигандами [7–9], в оптике — процессы переноса энергии фотовозбуждения [10–13]. Помимо этого, ионы уранила и их комплексы являются основными отходами ядерной энергетики. Их обнаружение в почве, воде и атмосфере критически важно для обеспечения безопасности отрасли [14].

В связи с этим, актуальна разработка методов анализа содержания уранила в природных объектах, в частности, с использованием люминесценции ионов уранила в УФ и видимой области [15].

Полосы испускания люминесценции иона уранила (UO_2^{2+}) расположены в желто-зеленой области спектра [16, 17]. Анализируя изменение положений, интенсивностей и соотношений интенсивностей полос испускания можно судить об изменении локального окружения тяжелого иона уранила.

Целью данной работы было исследование тушения люминесценции иона уранила в присутствии органических реагентов на основе 2,2'-бипиридилдикарбоксамидов, а также исследование люминесценции комплексов уранила с лигандами различного типа и солей на основе уранила. Для этого ставились следующие задачи: регистрация спектров поглощения, испускания и возбуждения люминесценции, регистрация кинетики затухания люминесценции, расчет времени жизни и квантового выхода люминесценции иона уранила.

Комплексы уранила с органическими лигандами почти не изучались. Измерения спектров люминесценции комплексов с лигандами на основе бипиридилдикарбоксамидов проводятся впервые [18, 19].

Глава 1. Люминесценция комплексов редкоземельных элементов (обзор литературы)

1.1 Флуоресцентные свойства иона уранила

Ион уранила UO_2^{2+} является линейной структурой, состоящей из двух ионов кислорода и иона урана в состоянии с валентностью VI между ними. Все электроны в структуре являются спаренными, поэтому основное состояние структуры является синглетным. При формировании электронных состояний с более высокими энергиями один из спаренных электронов передается на несвязанную 5f-орбиталь иона урана [20-22]. Первый возбужденный электронный уровень расположен на 20000 см^{-1} выше основного синглетного состояния.

Флуоресценция возникает в результате поглощения фотонов с энергией, превышающей энергию первого возбужденного электронного уровня. После фотовозбуждения ион уранила безызлучательно релаксирует к первому возбужденному электронному уровню, с которого происходит флуоресценция. Возможно также возникновение слабых полос люминесценции от более высокоэнергетического электронного уровня в результате сильного возбуждения эксимерным лазером [23].

Таким образом, спектр люминесценции возникает в результате перехода от первого возбужденного электронного уровня к основному синглетному состоянию и синглетным колебательным подуровням. Полосы люминесценции с высокой интенсивностью связаны с симметричными и антисимметричными колебательными модами иона уранила в основном состоянии, средняя энергия которых составляет около 900 см^{-1} .

Характерный спектр испускания люминесценции иона уранила представлен на Рис.1.

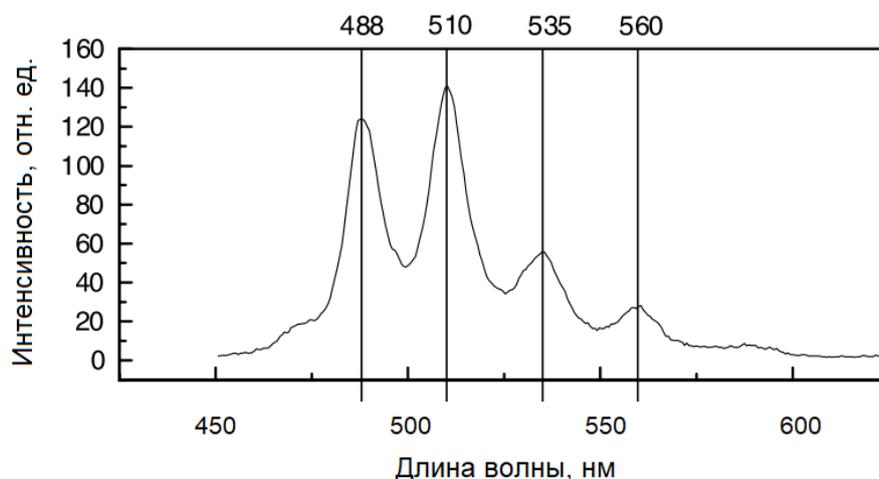


Рисунок 1 – Спектр испускания люминесценции иона уранила [24].

Наблюдаемые полосы излучения соответствуют электронным переходам $S_{11} \rightarrow S_{00}$ (473 нм) и $S_{10} \rightarrow S_{0v}$, где $v = 0-4$ (488 нм, 510 нм, 535 нм, 560 нм и 587 нм [25]).

Основной задачей спектроскопических исследований солей уранила является определение их молекулярной структуры и способов взаимодействия между ионом уранила и его лигандами. Больше всего исследований посвящено гидратам нитратам уранила $UO_2(NO_3)_2 \cdot nH_2O$, где $n = 2, 3, 6$ [26-28].

Удаление молекул воды не оказывает существенного влияния на спектр люминесценции, однако молекулы воды, прилегающие к иону уранила, влияют на время жизни флуоресценции. Таким образом, удаление молекул воды и замена воды на тяжелую воду [29] обычно увеличивает время жизни.

Два фазовых перехода в гексагидрате нитрата уранила ($n=6$) были выведены из рамановских спектров, зарегистрированных при различных температурах [30].

Избыточная энергия возбужденного состояния иона уранила в конечном итоге рассеивается в кристаллической решетке. Скорость рассеяния зависит от взаимодействия между ионом уранила и его лигандами.

В экваториальной плоскости ион уранила координирован с двумя нитрат-ионами и двумя молекулами воды. В аксиальном направлении ион уранила слабо связан с дополнительными молекулами воды. Слабо связанные молекулы воды образуют слой, параллельный экваториальной плоскости

уранил-иона и препятствуют взаимодействию двух ионов уранила в осевом направлении.

1.2 Механизм переноса энергии в соединениях f-элементов

Согласно номенклатуре ИЮПАК, к f-элементам относятся лантаноиды [La₅₇ – Lu₇₁], актиноиды [Ac₈₉ – Lr₁₀₃], а также Sc₂₁ и Y₃₉. Люминесценция ионов f-элементов является достаточно эффективным процессом, однако низкие значения коэффициентов экстинкции таких ионов не позволяют достигнуть высоких значений квантового выхода люминесценции. Для решения данной проблемы обычно применяется эффект сенсбилизации: присоединение органического лиганда с высоким коэффициентом экстинкции к иону f-элемента и образование комплекса f-элемента.

Общепринятый механизм переноса энергии в комплексах был предложен Кросби и Ваном [31-33]. После возбуждения ультрафиолетом органические лиганды комплекса поглощают его, в результате чего переходят на колебательный уровень первого возбужденного синглетного состояния ($S_0 \rightarrow S_1$). Комплекс подвергается внутренней конверсии в более низкие колебательные уровни состояния S_1 (в том числе за счет взаимодействия с молекулами растворителя).

Перенос энергии синглетного состояния может произойти четырьмя способами (Рис. 2):

- 1) безызлучательный переход в основное состояние;
- 2) дезактивация в основное состояние с испусканием флуоресценции ($S_1 \rightarrow S_0$);
- 3) прямой перенос энергии на ион f-элемента;
- 4) интеркомбинационная конверсия – переход из синглетного состояния в триплетное ($S_1 \rightarrow T$).

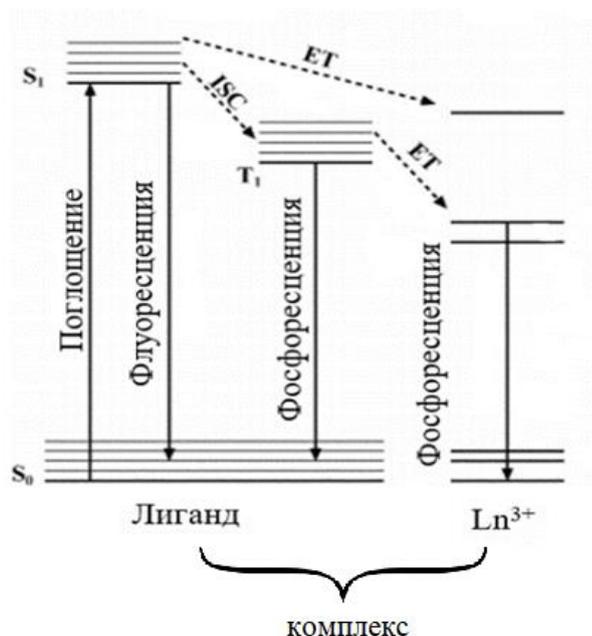


Рисунок 2 - Схема переноса энергии в комплексах f -элементов [34]. S_0 , S_1 – синглетное состояние, T_1 – триплетное состояние, ISC – интеркомбинационная конверсия, ET – перенос энергии от лиганда к иону редкоземельного элемента.

В результате интеркомбинационной конверсии триплетное состояние может быть дезактивировано с испусканием фосфоресценции (запрещенный переход $T \rightarrow S_0$), либо может произойти межмолекулярный перенос энергии с триплетного уровня лиганда (который является донором) на резонансный уровень иона f -элемента (является акцептором), при этом лиганд возвращается в основное состояние. Эффективность процесса передачи энергии от лиганда к иону зависит от расстояния между ними [35].

Если разность энергий между триплетным уровнем органического лиганда и резонансным уровнем иона слишком мала, то может произойти обратная миграция, в таких случаях эффективность передачи энергии резко падает. В некоторых случаях энергия с лиганда передается на вышележащие уровни иона f -элемента или не передается.

В случае перехода на вышележащий уровень квантовый выход сначала уменьшается, а затем возрастает. Такая передача энергии является менее эффективной.

Так как положение триплетного уровня органического лиганда зависит от его типа, можно контролировать интенсивность люминесценции f-элемента с помощью изменения лиганда.

1.3 Координация нитрата уранила молекулами воды и ацетонитрила

Ацетонитрил MeCN представляет собой бесцветную жидкость, хорошо смешивающуюся с водой и большинством полярных и неполярных химических соединений. Этот растворитель применяется во всех химических лабораториях, а также в химической и фармацевтической промышленности. Высокая популярность ацетонитрила объясняется низкими значениями температуры плавления, плотности и токсичности.

Оптическая прозрачность ацетонитрила в УФ-видимой области делает его идеальным растворителем для спектроскопии в УФ-диапазоне [36].

Чаще всего ацетонитрил слабо координирует растворенные в нем молекулы, поэтому он получил широкое распространение в качестве растворителя для изучения комплексов металл-лиганд [37].

Комплексы тринитрата уранила могут использоваться в качестве индикатора для количественного определения следовых количеств воды в ацетонитриле, поскольку в присутствии воды этот люминесцентный комплекс подвергается гидролизу, и интенсивность его люминесценции падает. Когда содержание воды в ацетонитриле превышает 6%, полосы люминесценции нитрата уранила исчезают. Это происходит из-за координации уранила молекулами воды. Механизм тушения люминесценции молекулами воды обусловлен переносом электронов. Также выяснено, что нитрат уранила образует комплекс с молекулами растворителя при растворении в ацетонитриле и ионных жидкостях [38].

1.4 Люминесценция комплексов уранила

Комплексы урана, в которых металл проявляет различные степени окисления (III–VI), по-прежнему представляют большой интерес. Одной из причин этого является особая роль урана как источника ядерной энергии.

Таким образом, его использование в качестве радиоактивного элемента значительно изменило объем и масштабы исследований U-комплексов.

Изменение электронных и колебательных спектров кристаллов сульфата $K_2UO_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и оксолата уранила $(NH_4)_2UO_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ под воздействием внешних сил, а также расщепление их спектральных линий дает разнообразную информацию о динамике электронных процессов, происходящих в кристаллах и растворах комплексов.

Спектры люминесценции соединений уранила при комнатной температуре обычно имеют полосы, расположенные в видимой области. При понижении температуры спектры приобретают квазилинейный характер, что позволяет анализировать природу и симметрию среды UO_2^{2+} , а также различные проявления межмолекулярных и экситонно-фононных взаимодействий в кристаллах.

Тонкая структура спектров низкотемпературной люминесценции (Рис. 3) определяется симметрией и природой групп атомов и ионов, которые находятся в непосредственном контакте с ионом уранила. Мультиплетная структура основных спектральных линий формируется в основном структурными дефектами, а электрон-фононная связь в кристаллах сульфата и оксолата уранила достаточно слаба.

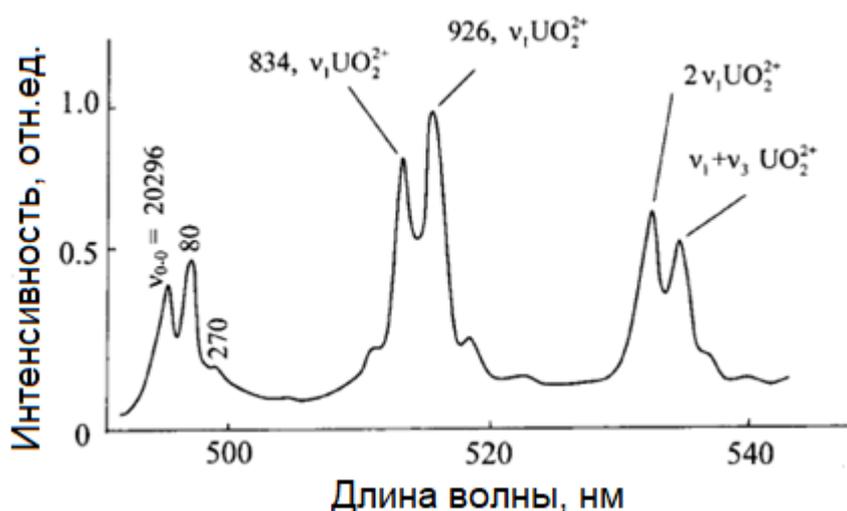


Рисунок 3 – Спектр люминесценции сульфата уранила при температуре жидкого азота (77 К) [39].

Аналогичные полосы при температуре жидкого гелия имеют полуширину в несколько волновых чисел, формы линий близки к лоренцевым.

В результате исследований люминесцентных свойств комплексов уранила с хелатными лигандами, в том числе созданными на основе бипиридилдикарбоксамидов, было выяснено, что изменения в геометрии и свойствах координирующего лиганда могут существенно изменить его люминесцентные характеристики [40]. Так, в зависимости от состава и структурной формулы лиганда меняются положения и соотношения интенсивностей полос люминесценции в спектрах испускания комплексов.

Большинство лигандов при образовании комплекса устраняют воду из первичной координационной сферы иона уранила и препятствуют тушению люминесценции молекулами воды. Таким образом можно увеличить интенсивность люминесценции иона уранила более чем на три порядка.

Помимо сенсбилизации молекул уранила лигандами тушения люминесценции можно избежать, используя неводные среды в качестве растворителя. Люминесценция иона уранила в ацетонитриле и ионных жидкостях усиливается по сравнению с водными растворами [41] за счет снижения скорости нерадиационных процессов в молекулах. Ацетонитрил предотвращает безызлучательную деактивацию и усиливает координацию молекулы лиганда и уранила по сравнению с водной средой.

В результате добавления иттрия Y к растворам уранила в ацетонитриле образуются внутримолекулярные и межмолекулярные комплексы, которые невозможны в водной среде. Это делает возможным обнаружение иона уранила при низких концентрациях.

1.5 Методы обнаружения соединений уранила

Интенсивность вторичного излучения молекулярных соединений существенно возрастает при введении их в мезопористые фотонные структуры. Это происходит, когда длина волны возбуждающего излучения сравнима с размером наноглобул, что приводит к сильному светорассеянию и эффективной локализации излучения в небольшом объеме образца.

Заполнение соединениями уранила пустот опаловых матриц приводит к значительному возрастанию интенсивности спектра люминесценции нитрата уранила. При резонансном возбуждении волоконно-оптическими кварцевыми световодами интенсивность вторичного излучения дополнительно возрастает. Таким образом становится возможной экспресс-регистрация малых концентраций ураниловых соединений в окружающей среде при комнатной температуре на основе использования волоконно-оптической методики, светосильного миниспектрометра с многоэлементным приемником, а также мезопористых фотонных кристаллов (SiO_2 -опалов) или фотонных SiO_2 -стекол в качестве несущих матриц [42].

Кристаллогидрат уранилацетата $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и натрий-уранилацетат $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ являются основными урансодержащими соединениями, встречаемыми в природе. С помощью резонансного возбуждения ультрафиолетовыми и синими полупроводниковыми светодиодами можно однозначно детектировать ураниловые комплексы при комнатной температуре. Точность метода объясняется попаданием частоты возбуждающего излучения в область сильного поглощения образца. При этом наблюдаемые полосы фотолюминесценции являются эквидистантными (с точностью до ошибки измерений) и отстоят друг от друга на частоту, которая соответствует симметричным валентным колебаниям иона уранила [43]. Положения максимумов интенсивности люминесценции для $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ отличаются. Наблюдаемые различия связаны с разным положением первого электронного возбужденного уровня в соединениях. В натрий-уранилацетате это положение находится выше, чем у кристаллогидрата уранилацетата, на 385 см^{-1} .

Эти уровни соответствуют возбуждению иона уранила в конденсированных средах, а также зависят от лигандов, входящих в состав образца.

1.6 Применение комплексов уранила

В настоящее время весьма актуальными являются исследования спектров редкоземельных ионов для обнаружения соединений в окружающей среде и для создания новых источников излучения. Среди ураниловых соединений наиболее простыми по структуре и устойчивыми к внешним возмущениям являются неорганические соединения $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (“желтый уранил”), UO_2Cl_2 , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{CsMUO}_2\text{Cl}_4$ и ураниловое стекло $\text{UO}_2 - \text{SiO}_2$ [44].

Уранаты $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ применяются в качестве красителей для керамических глазурей и эмалей, имеющих зеленый, желтый или черный цвет в зависимости от степени окисления. Нитрат уранила широко применялся для усиления негативов и получения тонированных фотографических позитивов, окрашенных в коричневый и бурый цвета.

Ион уранила может быть использован в качестве зонда для исследований в различных коллоидных и поверхностно-активных веществах и полимерных системах, оксидах и солях металлов, гуминовых и нуклеиновых кислотах. Использование уранила позволяет получить информацию о динамических процессах в микросекундном временном диапазоне. С помощью зондирования обнаруживаются урановые минералы в геологических объектах [45].

Гидролизованые формы уранила стабильны при высоких значениях pH, для использования в нейтральных или щелочных растворах применяют комплексы уранила с соответствующими лигандами. Так, комплексы уранилфторида были успешно использованы в нейтральной среде.

Ионы уранила сильно взаимодействуют с фосфолипидными слоями и широко используются в исследованиях липидных мембран из-за высокого сродства с фосфатной группой. Благодаря связыванию иона уранила с клеточной мембраной уранилацетат может применяться для уничтожения пораженных клеток, а фотофизические исследования подобных систем

позволяют получить информацию о взаимодействиях уранил-липидов на молекулярном уровне [46].

Фотохимические и фотофизические свойства урансодержащих соединений имеют большое значение в производстве сине-зеленой стеклянной посуды и керамики, оптических датчиков, а также при исследовании биохимии внутреннего излучения.

Использование комплексов обедненного урана U_{238} в светотехнической промышленности является весьма выгодным по сравнению с комплексами металлов основной группы, переходных металлов или лантаноидов. Металлокомплексы основной группы обычно не обладают высокой эффективностью излучения при коммерческом применении. Высокая стоимость органических светодиодов (OLED) связана с необходимостью использования иридия при их производстве. Поскольку содержание урана в земной коре примерно в 4-5 тысяч раз превышает распространенность иридия и других редких металлов, его применение может существенно снизить стоимость коммерческих OLED-дисплеев.

Более того, актиниды, в том числе уран, обладают гораздо более высокой интенсивностью излучения, чем лантаноиды. Ожидается, что внедрение в производство новых комплексов урана произведет революцию на рынке освещения.

По ряду причин синий излучатель по-прежнему остается серьезной проблемой при разработке OLED-дисплеев [47]. Комплексы уранила с лигандами на основе гидроксихинолина C_9H_7NO использовались в качестве пигментов для изготовления синих и белых светодиодов.

Положение незанятых уровней энергии молекулярных орбиталей синтезированных комплексов уранила обеспечило стабильность красителя. Полученные комплексы демонстрировали синюю флуоресцентную эмиссию, и образец с наиболее интенсивной флуоресценцией был использован для создания голубовато-зеленых органических светодиодов. Исследование спектров поглощения и люминесценции изготовленных светодиодов

показало, что ключевое влияние на поведение фотолюминесценции оказывает электроноакцепторная группа, а оптические свойства комплексов в значительной степени зависят от свойств лигандов, которые были использованы для синтеза комплексов. Следовательно, путем комплексообразования соответствующих лигандов с элементами актинидного ряда можно получать координационные комплексы, настраивать их оптические свойства и впоследствии изготавливать высокоэффективные источники света [48].

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1 Комплексы уранила

Органические реагенты и комплексы уранила с органическими лигандами на основе 2,2'-бипиридилдикарбоксамидов синтезированы сотрудниками химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

В данной работе исследовались спектрально-люминесцентные характеристики образцов, содержащих ионы уранила с органическими реагентами на основе 2,2'-бипиридилдикарбоксиамида.

Были исследованы соединения с ионами уранила различных типов:

- а) Растворы $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в ацетонитриле в присутствии различных реагентов ($R = 2Me, 2OMe, H, 2F$) (Рис. 4)

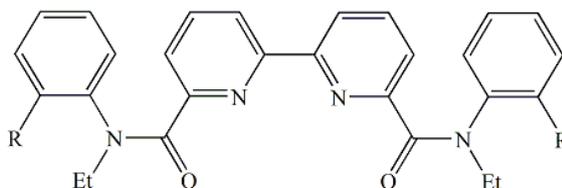


Рисунок 4 – Структура используемых в исследовании лигандов, R - заместитель.

- б) растворы нитрата $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и ацетата $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ уранила в ацетонитриле
- в) порошки нитрата и ацетата уранила
- г) порошки комплексов уранила с лигандами на основе 2,2'-бипиридилдикарбоксиамида с нитрат-противоионом ($R = 2Me, 4OMe, H, 3F, 4Hex, 4cHex$) (Рис. 5)

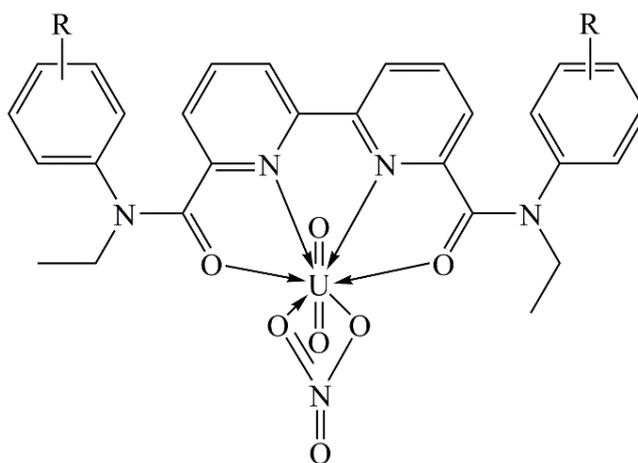


Рисунок 5 – Структура используемых в исследовании органических реагентов, R - заместитель.

Для проведения исследования образцов первого типа были приготовлены растворы шестиводного нитрата уранила и четырех органических соединений на основе 2,2'- бипиридилдикарбоновой кислоты в ацетонитриле, при концентрации $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л (синтез и кристаллографические данные аналогичных соединений описаны в [49]). Для изучения влияния данных органических реагентов на люминесценцию иона уранила эти растворы смешивались в мольном соотношении 1:1, в результате чего происходило образование координационных соединений концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Люминесцентные параметры растворов комплексов уранила сравнивались с параметрами для раствора шестиводного нитрата уранила в ацетонитриле аналогичной концентрации.

Для оценки влияния лигандов на ион уранила в порошках полученные данные сравнивались с солями уранила.

2.2 Регистрация спектров поглощения люминесценции комплексов

Измерение спектров поглощения растворов образцов в ацетонитриле проведено на спектрофотометре Solar PB 2201 относительно чистого ацетонитрила. Регистрация спектров поглощения проводилась в спектральном диапазоне 200 – 800 нм. При измерениях использовались стандартные кварцевые кюветы с длиной оптического пути 10 мм.

2.3 Регистрация спектров люминесценции растворов комплексов

Измерение спектров люминесценции растворов проведено на люминесцентном спектрометре Solar CM 2203 в 90°-геометрии, использовались стандартные кварцевые кюветы с длиной оптического пути 10 мм.

Регистрация спектров испускания люминесценции в режиме флуоресценции происходила под действием возбуждающего света с длинами волн 250 и 320 нм в спектральном диапазоне 260-800 нм и 330-800 нм соответственно.

Спектры возбуждения люминесценции измерены при возбуждении светом в спектральном диапазоне 200-490 нм и регистрации сигнала на длине волны 500 нм.

2.4 Регистрация спектров люминесценции порошков комплексов

Измерение спектров люминесценции порошков комплексов проведено на люминесцентном спектрометре Hitachi F-7000 в кювете для твердотельных образцов в геометрии на отражение при комнатной температуре.

Регистрация спектров испускания люминесценции происходила под действием возбуждающего света с длиной волны 320 нм в спектральном диапазоне 400 – 700 нм.

Спектры возбуждения люминесценции зарегистрированы при возбуждении светом в спектральном диапазоне 200 – 600 нм и регистрации сигнала на длине волны 490 нм.

2.5 Регистрация кинетики затухания люминесценции растворов комплексов

Измерение кинетики затухания люминесценции растворов проведено на люминесцентном спектрометре Solar CM 2203 при возбуждении светом с длиной волны $\lambda_{\text{ex}} = 320$ нм и регистрацией на $\lambda_{\text{em}} = 500$ нм.

2.6 Регистрация кинетики затухания люминесценции порошков комплексов

Измерение кинетики затухания люминесценции порошков комплексов проведено на люминесцентном спектрометре Hitachi F-7000 при возбуждении светом с длиной волны $\lambda_{ex} = 320$ нм и регистрацией на $\lambda_{em} = 490$ нм для солей урана, $\lambda_{em} = 511$ нм для комплексов.

2.7 Обработка экспериментальных данных

Измеренные спектры люминесценции растворов корректировали на эффект внутреннего фильтра в соответствии с формулой

$$I = I_0 \cdot 10^{\frac{D_{ex} + D_{em}}{2}},$$

где I_0 — измеренная интенсивность люминесценции, D_{ex} и D_{em} — оптическая плотность раствора на длине волны возбуждения и регистрации соответственно.

По спектрам испускания люминесценции и поглощения для каждого из образцов рассчитаны значения квантового выхода люминесценции (Φ_{abs}) методом эталонного красителя в соответствии с формулой [50]

$$\Phi_{abs} = \Phi_{Et} \frac{I}{I_{Et}} \frac{D_{Et}}{D} \left(\frac{n}{n_{Et}} \right)^2,$$

где I и I_{Et} — интегральные интенсивности люминесценции исследуемого образца и эталона соответственно, D и D_{Et} — оптические плотности на длине волны возбуждения люминесценции исследуемого образца и эталона, соответственно, n и n_{Et} — показатель преломления раствора исследуемого образца и эталона соответственно, Φ_{Et} — квантовый выход люминесценции эталона. В качестве эталона выбран раствор гексагидрата нитрата уранила в воде с известным значением квантового выхода люминесценции [51].

Измерения кинетики затухания люминесценции проводили не менее 5 раз для каждого образца, затем данные усредняли и определяли время жизни люминесценции (τ) по формуле

$$\tau = \frac{t}{\ln I(0) - \ln I(t)},$$

где $I(0)$ и $I(t)$ — интенсивность люминесценции в начальный момент времени и момент времени t соответственно.

Глава 3. Экспериментальные результаты

3.1 Растворы комплексов уранила в ацетонитриле

3.1.1. Спектры поглощения растворов соединений с уранилом

Спектры поглощения растворов комплексов уранила и гексагидрата нитрата уранила в ацетонитриле приведены на Рис. 6. В спектрах наблюдаются широкие спектральные линии в ультрафиолетовой области. Максимум спектра поглощения раствора соли уранила расположен на длине волны 295 нм. Оптическая плотность раствора нитрата уранила данной концентрации мала, следовательно, он обладает низким коэффициентом экстинкции. В результате добавления раствора лиганда — органического соединения на основе 2,2'-бипиридилдикарбоксиамида — происходит значительное возрастание оптической плотности (в 8–9 раз), а также происходит сдвиг максимума спектра поглощения в коротковолновую область. Так, для раствора соединения с R=2OMe максимум расположен на длине волны 284 нм, R=2Me — 290 нм, R=H — 290 нм и R=2F — 291 нм.

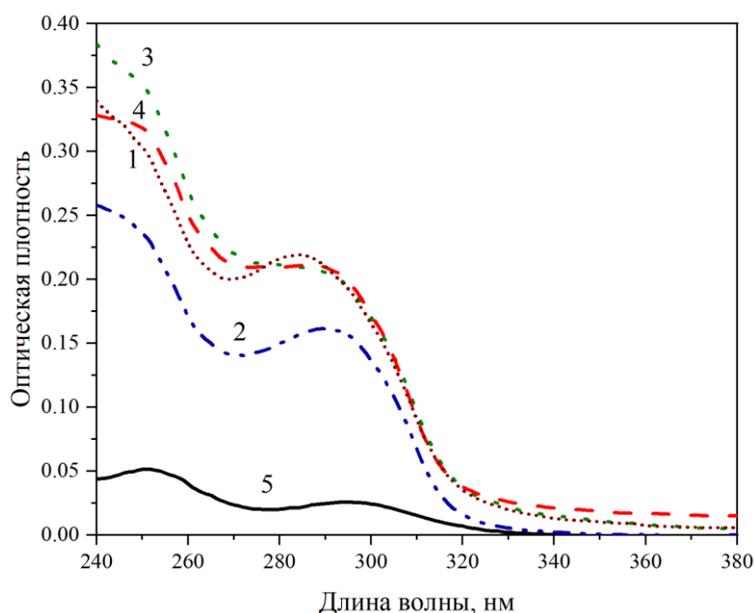


Рисунок 6 — Спектры поглощения растворов $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в ацетонитриле в присутствии органических соединений (1 — R=2OMe, 2 — R=2Me, 3 — R=H, 4 — R=2F, 5 — без добавления органических соединений).

Такое изменение спектров поглощения без сохранения полос поглощения исходного органического реагента говорит о том, что происходит

реакция комплексообразования между ионом уранила и органическим соединением, то есть образуются комплексы уранила [52]. Изменение длины волны максимума спектров поглощения растворов комплексов уранила в присутствии различных заместителей в лигандах происходит из-за изменения ближайшего окружения иона уранила.

3.1.2. Спектры испускания люминесценции растворов соединений с уранилом и квантовый выход люминесценции

На Рис. 7 приведены спектры испускания люминесценции растворов комплексов. Широкая полоса свечения в ультрафиолетовом диапазоне соответствует флуоресценции лиганда, интенсивность которой зависит от типа заместителя. В спектре испускания раствора соли уранила ее интенсивность близка к нулю из-за отсутствия лиганда. Часть спектра, наблюдаемая в видимом диапазоне, соответствует люминесценции иона уранила.

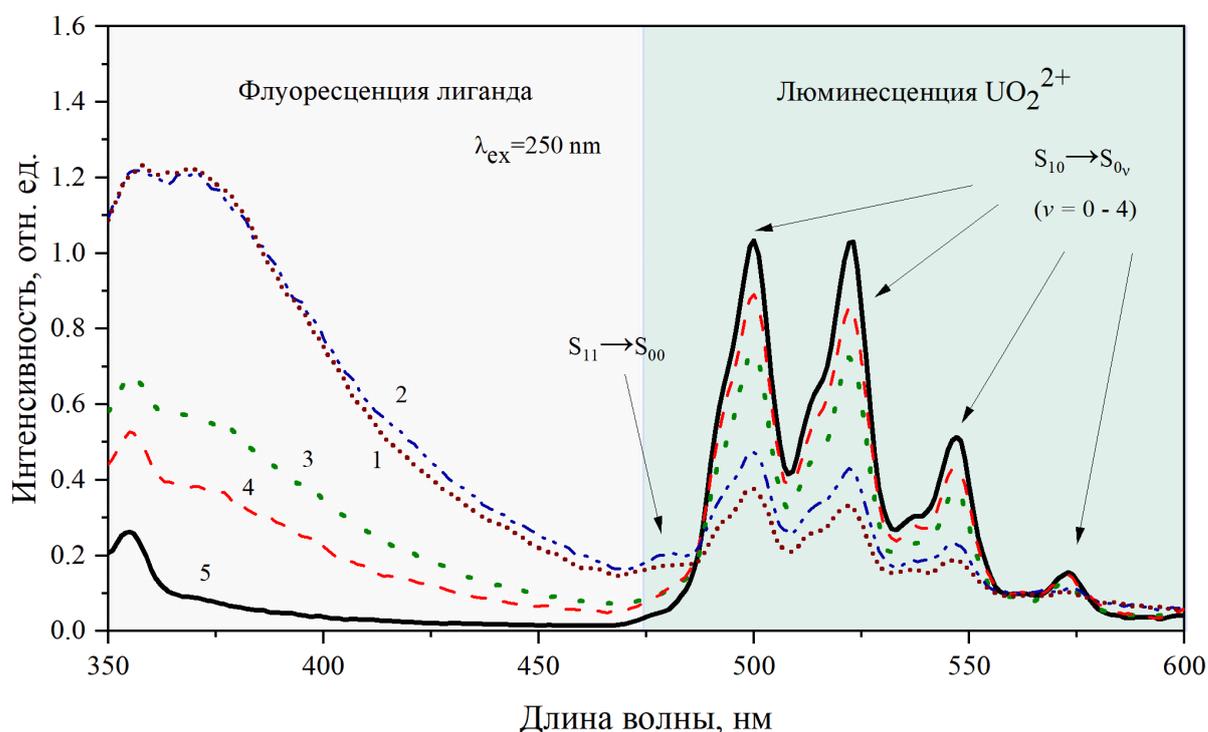


Рисунок 7 – Спектры испускания люминесценции соединений с уранилом при возбуждении светом с длиной волны $\lambda_{ex} = 250 \text{ нм}$ (1 — $R=2\text{OMe}$, 2 — $R=2\text{Me}$, 3 — $R=\text{H}$, 4 — $R=2\text{F}$, 5 — без добавления органических соединений).

Спектры всех пяти образцов содержат пять полос люминесценции: с максимумом на длине волны 500 нм соответствует переходу $S_{10} \rightarrow S_{00}$, 522 нм — $S_{10} \rightarrow S_{01}$, 547 нм — $S_{10} \rightarrow S_{02}$, 573 нм — $S_{10} \rightarrow S_{03}$ и 601 нм — $S_{10} \rightarrow S_{04}$. В спектрах некоторых образцов также можно различить слабый пик (на уровне фонового излучения) с максимумом на длине волны 480 нм, который соответствует переходу $S_{11} \rightarrow S_{00}$. Самой интенсивной является полоса испускания, соответствующая переходу с максимумом на 500 нм.

В процессе комплексообразования для всех лигандов происходит уменьшение интенсивности люминесценции иона уранила в растворах. Так, в комплексе с лигандом, содержащим заместитель $R=2OMe$, падение интегральной интенсивности люминесценции самое значительное, практически в 4 раза, с заместителем $R=2Me$ — в 3,5 раза, в случае $R=H$ и $R=2F$ падение интенсивности не такое значительное, чуть более чем в 1,5 раза. Если одновременно с вышесказанным учесть, что изменение флуоресценции лиганда имеет обратный характер, то можно сделать вывод о процессе переноса энергии в комплексах уранила. Ион уранила, который в данном случае выполняет функцию антенны, поглощает часть возбуждающего излучения, которое испускается в виде характеристических полос иона; часть энергии передается от иона уранила на лиганд и испускается в виде флуоресценции лиганда. Так же, как для комплексов лантанидов [53], эффективность такого переноса энергии зависит от структуры лиганда и типа заместителя. Зависимость квантового выхода люминесценции от типа используемого лиганда объясняется аналогично (Табл. 1).

Таблица 1 – Люминесцентные параметры растворов уранила: квантовый выход люминесценции (Φ_{abs}).

	$\lambda_{ex} = 250$ нм	$\lambda_{ex} = 320$ нм
Лиганд	Абсолютный квантовый выход люминесценции, %	
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$64,4 \pm 6,4$	$46,4 \pm 4,6$
Віру Н· UO_2	$5,4 \pm 0,5$	$7,2 \pm 0,7$
Віру 2F· UO_2	$6,6 \pm 0,7$	$8,1 \pm 0,8$
Віру 2Me· UO_2	$4,1 \pm 0,4$	$15,5 \pm 1,6$
Віру 2OMe· UO_2	$2,8 \pm 0,3$	$6,0 \pm 0,6$

Самым высоким абсолютным квантовым выходом люминесценции обладает раствор гексагидрата нитрата уранила в ацетонитриле, он достигает 64.4 % при возбуждении люминесценции светом с длиной волны $\lambda_{ex} = 250$ нм и 46.4 % при возбуждении светом с длиной волны $\lambda_{ex} = 320$ нм. При использовании в качестве заместителя в лиганде R=2OMe квантовый выход люминесценции уменьшается в 23 и 7 раз для соответствующих длин волн возбуждения, R=2Me — в 16 и 3 раза, R=H — в 12 и 6,5 раз, R=2F — в 10 и 5,7 раза. Таким образом, все исследуемые органические соединения являются тушителями люминесценции иона уранила. Заметнее всего этот эффект в присутствии лиганда с заместителем R=2OMe, слабее всего — в присутствии лиганда с заместителем R=2F. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что ближайшее окружение иона уранила (атомы, входящие в первую и вторую координационные сферы иона) оказывает влияние на все люминесцентные характеристики комплексов уранила, причем это влияние зависит от типов заместителей.

3.1.3. Спектры возбуждения люминесценции растворов соединений с уранилом

Спектры возбуждения люминесценции комплексов уранила представлены на (Рис. 8).

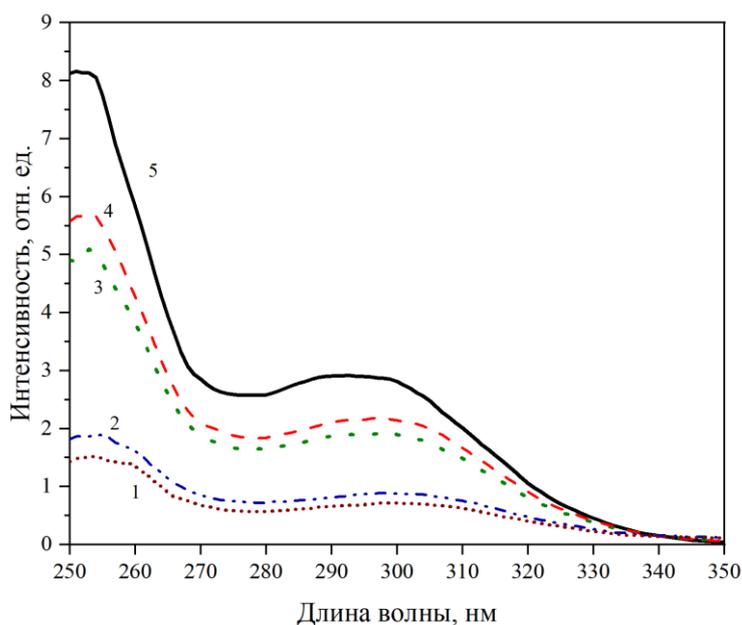


Рисунок 8 – Спектры возбуждения люминесценции соединений с уранилом, длина волны регистрации $\lambda_{em} = 500$ нм (1 — $R=2OMe$, 2 — $R=2Me$, 3 — $R=H$, 4 — $R=2F$, 5 — без добавления органических соединений).

В спектрах возбуждения комплексов уранила наблюдаются широкие пики в ультрафиолетовой области, которые соответствуют возбуждению люминесценции путем поглощения света ионом уранила и последующим переносом энергии на лиганд. Основным максимум в спектрах возбуждения комплексов уранила приходится на длину волны 295 нм и практически не зависит от типа заместителя в лиганде.

3.1.4. Кинетика затухания и время жизни люминесценции растворов соединений с уранилом

Кривые кинетики затухания люминесценции растворов комплексов уранила и соли уранила в ацетонитриле представлены на Рис. 9. Для всех изучаемых образцов характерен моноэкспоненциальный спад интенсивности люминесценции, отвечающий теоретическим представлениям в случае единого центра свечения [54].

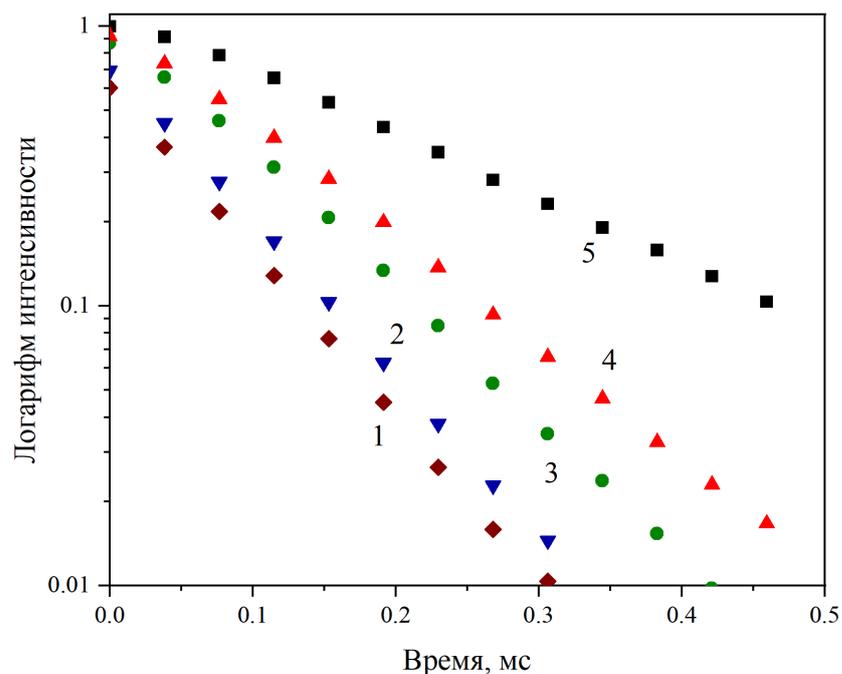


Рисунок 9 – Кинетика затухания люминесценции для растворов комплексов в ацетонитриле, $\lambda_{em} = 320$ нм, $\lambda_{ex} = 500$ нм (1 — $R=2OMe$, 2 — $R=2Me$, 3 — $R=H$, 4 — $R=2F$, 5 — без добавления органических соединений).

Рассчитанные времена жизни люминесценции растворов комплексов уранила в ацетонитриле приведены в Табл. 2. Время жизни люминесценции гексагидрата нитрата уранила $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ оказалось равным 191 мкс, это типичное время жизни для соединений с уранилом [55]. Для комплексов уранила время жизни люминесценции ниже. Наименьшее значение времени жизни люминесценции наблюдалось для комплекса уранила с лигандом, замещенным метокси-группой $R=2OMe$, оно оказалось равным 73 мкс. Времена жизни люминесценции комплексов с заместителями $R=H$ и $R=2Me$ немногим выше и равно 91 и 78 мкс, соответственно. Самым высоким значением времени жизни люминесценции обладал комплекс с заместителем $R=2F$ — его время жизни люминесценции равно 110 мкс, однако и это значение ниже по сравнению с солью уранила.

Таблица 2 – Люминесцентные параметры растворов уранила: время жизни люминесценции (τ).

Лиганд	Время жизни, мкс
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	191 ± 7
$\text{Vipy H} \cdot \text{UO}_2$	91 ± 2
$\text{Vipy 2F} \cdot \text{UO}_2$	110 ± 2
$\text{Vipy 2Me} \cdot \text{UO}_2$	78 ± 1
$\text{Vipy 2OMe} \cdot \text{UO}_2$	73 ± 1

Таким образом, в присутствии органических лигандов происходит уменьшение времени жизни люминесценции возбужденного состояния иона уранила из-за пространственного сближения заместителей лиганда, вызывающих тушение люминесценции, и иона уранила. Так, например, С–Н-группы заместителей R=2OMe и R=2Me являются большими тушителями люминесценции по сравнению с С–Н-группой заместителя R=H или С–F-группой заместителя R=2F, так как расположены ближе к излучающему иону, и в результате этого часть энергии фотовозбуждения рассеивается с разной эффективностью.

3.2 Соли уранила

3.2.1 Спектры поглощения растворов нитрата и ацетата

Спектры поглощения растворов нитрата и ацетата уранила в ацетонитриле приведены на Рис. 10. В спектрах наблюдаются широкие спектральные линии в ультрафиолетовой области. Максимум спектра поглощения раствора нитрата уранила расположен на длине волны 295 нм, максимум спектра поглощения раствора ацетата уранила расположен на длине волны 300 нм. Поскольку максимумы в спектрах поглощения сдвинуты относительно друг друга на 5 нм, положение синглетного уровня энергии солей зависит от ближайшего окружения иона уранила.

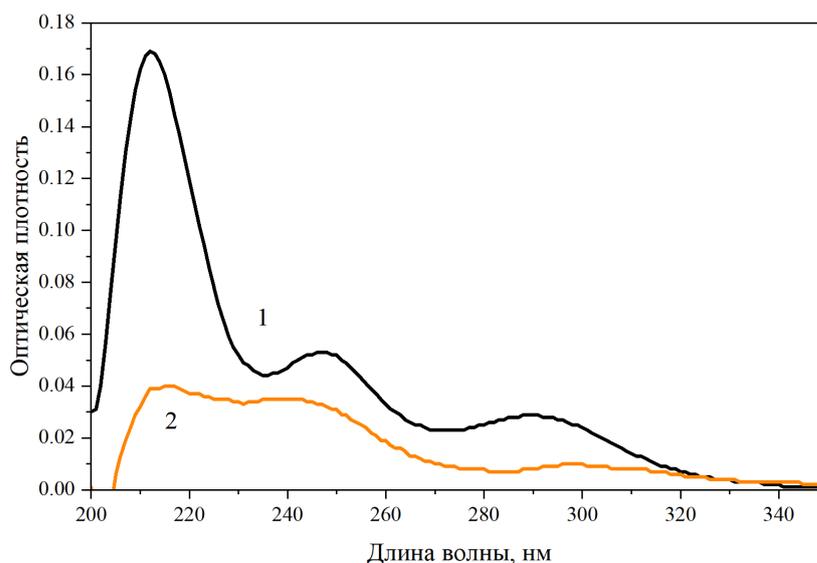


Рисунок 10 – Спектры поглощения люминесценции растворов солей уранила, 1 – нитрат, 2 – ацетат.

Оптическая плотность раствора нитрата уранила превосходит оптическую плотность раствора ацетата уранила во всем диапазоне измерений, следовательно, раствор нитрата уранила в ацетонитриле обладает большим коэффициентом экстинкции по сравнению с раствором ацетата уранила.

3.2.2 Спектры испускания люминесценции растворов и порошков нитрата и ацетата уранила, квантовый выход люминесценции

В спектрах испускания люминесценции солей уранила (Рис. 11) наблюдаются широкие пики в сине-зеленой области спектра.

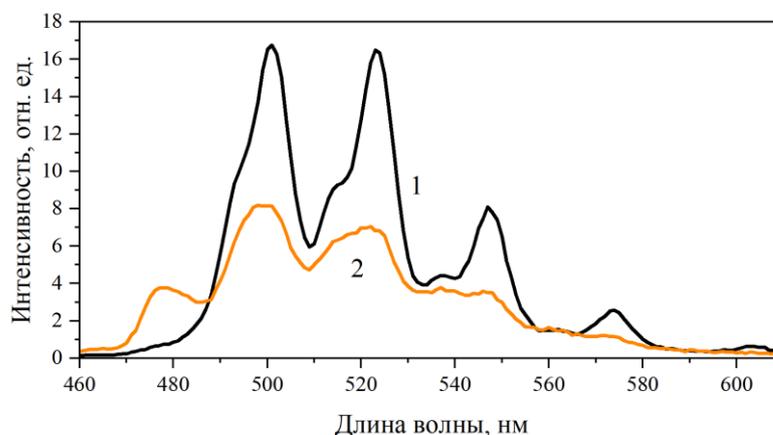


Рисунок 11 – Спектры испускания люминесценции растворов солей уранила, 1 – нитрат, 2 – ацетат, $\lambda_{ex} = 320$ нм.

Интегральная интенсивность люминесценции раствора нитрата уранила превосходит интенсивность люминесценции раствора ацетата в 1,5 раза. Максимумы люминесценции нитрата расположены на длинах волн 501, 523, 547, 575 нм. Максимумы люминесценции ацетата уранила сдвинуты в коротковолновую область спектра и расположены на длинах волн 478, 499, 522, 547 нм, также обнаруживается слабый пик на уровне фонового возмущения, соответствующий длине волны 575 нм.

Поскольку полосы испускания солей уранила незначительно сдвинуты относительно друг друга, можно утверждать, что в спектре испускания нитрата уранила отсутствует переход $S_{11} \rightarrow S_{00}$, расположенный на длине волны 478 нм для ацетата уранила.

Наиболее интенсивными являются полосы испускания люминесценции, соответствующие максимуму на 501 нм для нитрата уранила и 499 нм для ацетата уранила, соответствующие переходу $S_{10} \rightarrow S_{00}$.

Абсолютный квантовый выход люминесценции раствора нитрата уранила в ацетонитриле составляет 46%, ацетата уранила – 29%.

На Рис. 12 представлены спектры испускания люминесценции порошков ацетата и нитрата уранила.

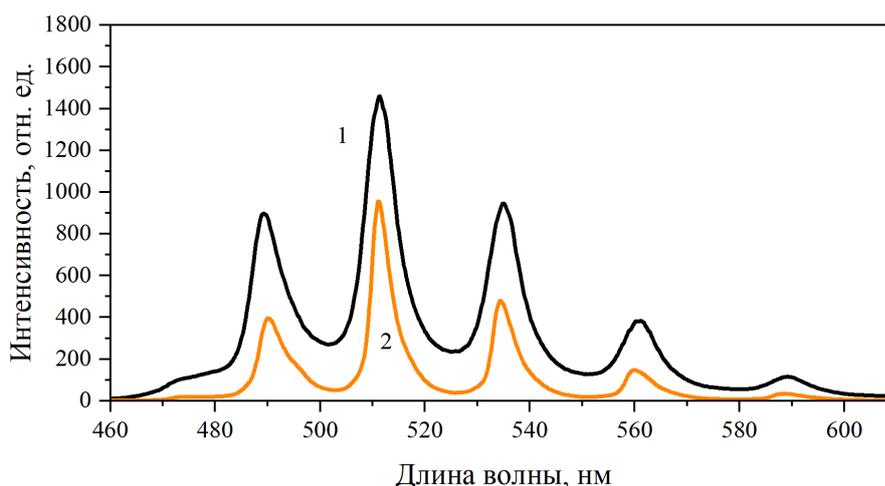


Рисунок 12 – Спектры испускания люминесценции порошков солей уранила, 1 – нитрат, 2 – ацетат, $\lambda_{ex} = 320$ нм.

Интегральная интенсивность люминесценции порошка нитрата уранила превосходит интегральную интенсивность люминесценции порошка ацетата уранила в 3 раза. Полосы люминесценции в порошках сдвинуты в коротковолновую область спектра относительно растворов, разность длин волн лежит в диапазоне от 10 до 20 нм. Положения максимумов люминесценции нитрата и ацетата уранила совпадают и соответствуют длинам волн 489, 511, 535, 561, 589 нм. Наиболее интенсивной для обоих образцов является вторая полоса испускания, соответствующая переходу $S_{10} \rightarrow S_{01}$.

В спектре испускания люминесценции порошка нитрата уранила можно различить слабую полосу люминесценции с максимумом на длине волны 472 нм, который соответствует переходу $S_{11} \rightarrow S_{00}$. Наличие этой полосы связано с отсутствием плохо люминесцирующего ацетонитрила по сравнению со спектрами люминесценции растворов данных солей уранила.

Изменение соотношений интенсивностей и положения наиболее интенсивной полосы испускания связано с присутствием растворителя: в растворах ионы уранила координируются молекулами ацетонитрила и происходит образование комплекса уранила с ацетонитрилом.

3.2.3 Спектры возбуждения люминесценции растворов и порошков нитрата и ацетата уранила

В спектрах возбуждения растворов солей уранила (Рис. 13) наблюдаются широкие пики в ультрафиолетовой области спектра. Максимумы в спектрах возбуждения растворов солей уранила располагаются на длинах волн 270 и 295 нм и соответствуют переходам на синглетные уровни. Наиболее интенсивной для обоих образцов является первая полоса испускания. Интенсивность люминесценции в спектре возбуждения нитрата уранила превосходит интенсивность в спектре возбуждения ацетата уранила в 1,4 и 2,3 раза для первой и второй полосы соответственно. Полосы возбуждения люминесценции соответствуют образованию комплекса уранила и

ацетонитрила и переходам на уровни S_1 и S_2 для длинноволновой и коротковолновой полосы соответственно.

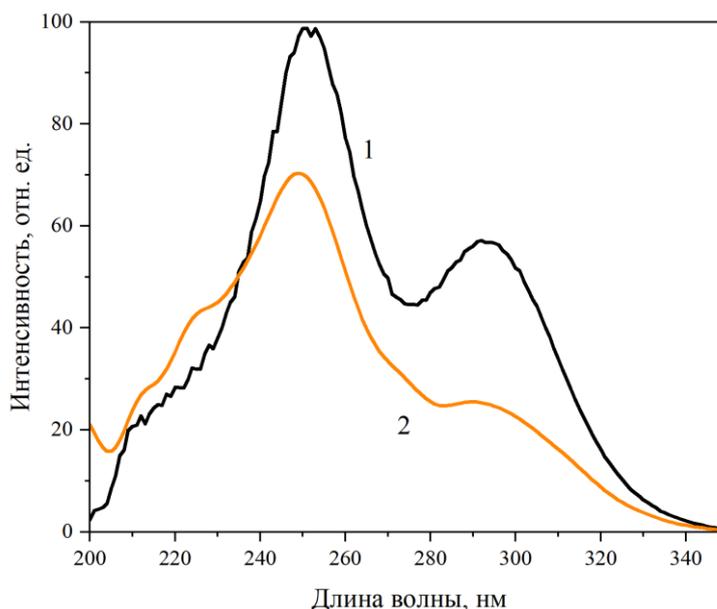


Рисунок 13 – Спектры возбуждения люминесценции растворов солей уранила, 1- нитрат, 2 – ацетат, $\lambda_{em} = 511$ нм.

Спектры возбуждения солей уранила в твердом виде (Рис. 14) содержат полосы в ультрафиолетовой и фиолетово-синей областях спектра. Первый максимум нитрата уранила располагается на длине волны 320 нм, первая полоса возбуждения ацетата уранила соответствует длине волны 340 нм. Второй максимум в спектрах порошков располагается на длине волны 410 нм.

Интенсивность люминесценции нитрата уранила превосходит интенсивность для ацетата уранила в 1,5 и 1,2 раза для первой и второй полосы соответственно. Наиболее интенсивной для обоих образцов является первая полоса возбуждения. Первая полоса испускания соответствует переходу на уровни иона уранила с высокими энергиями, вторая - на первые возбужденные уровни.

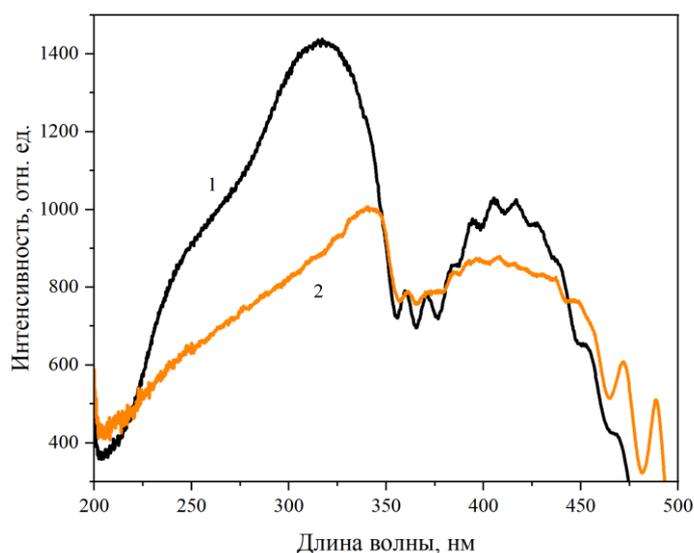


Рисунок 14 – Спектры возбуждения люминесценции порошков солей уранила, 1 – нитрат, 2 – ацетат, $\lambda_{em} = 511$ нм.

В результате растворения солей уранила в ацетонитриле происходит сдвиг максимума в спектре возбуждения в сторону ультрафиолетовой границы, ширина сдвига составляет 115 нм, что также подтверждает предположение о координировании ионов уранила молекулами ацетонитрила в растворах.

3.2.4 Кинетика затухания и время жизни люминесценции

Кривые кинетики затухания люминесценции порошков нитрата и ацетата уранила представлены на Рис. 15. Для обеих солей характерен моноэкспоненциальный спад интенсивности, что соответствует теоретическим представлениям. Время жизни люминесценции порошка ацетата уранила составляет 1980 мкс. Время жизни люминесценции уранила в безводной среде составляют величину порядка 1 мс [69]. Типичное время жизни люминесценции соединений с уранилом, имеющих в составе молекулы воды, порядка 1 мкс, поэтому можно сделать вывод о слабом тушении люминесценции иона уранила координирующими молекулами воды в порошке ацетата уранила.

Время жизни люминесценции порошка нитрата уранила составляет 670 мкс, что в 3,5 раза превосходит время жизни люминесценции раствора нитрата

уранила в ацетонитриле (см. раздел 3.1.4). Этот эффект объясняется дополнительным тушением люминесценции С–Н и С≡N-группами молекул ацетонитрила.

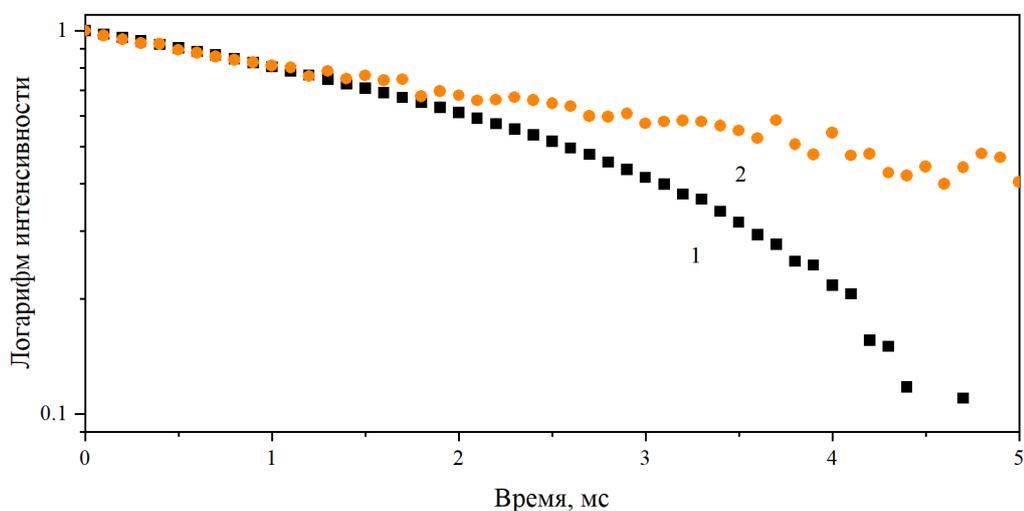


Рисунок 15 – Кинетика затухания люминесценции порошков солей уранила, 1 - нитрат, 2 – ацетат, $\lambda_{ex} = 320$ нм, $\lambda_{em} = 511$ нм.

Из-за тушения люминесценции молекулами ацетонитрила и координирующими уран молекулами воды зарегистрировать кинетику затухания люминесценции раствора ацетата уранила не удалось.

3.3 Порошки комплексов уранила

3.3.1 Спектры испускания люминесценции порошков комплексов

Спектры испускания люминесценции порошков комплексов уранила (Рис. 16) содержат полосы люминесценции иона уранила в сине-зеленой области спектра и полосы люминесценции лиганда в ультрафиолетовой области спектра.

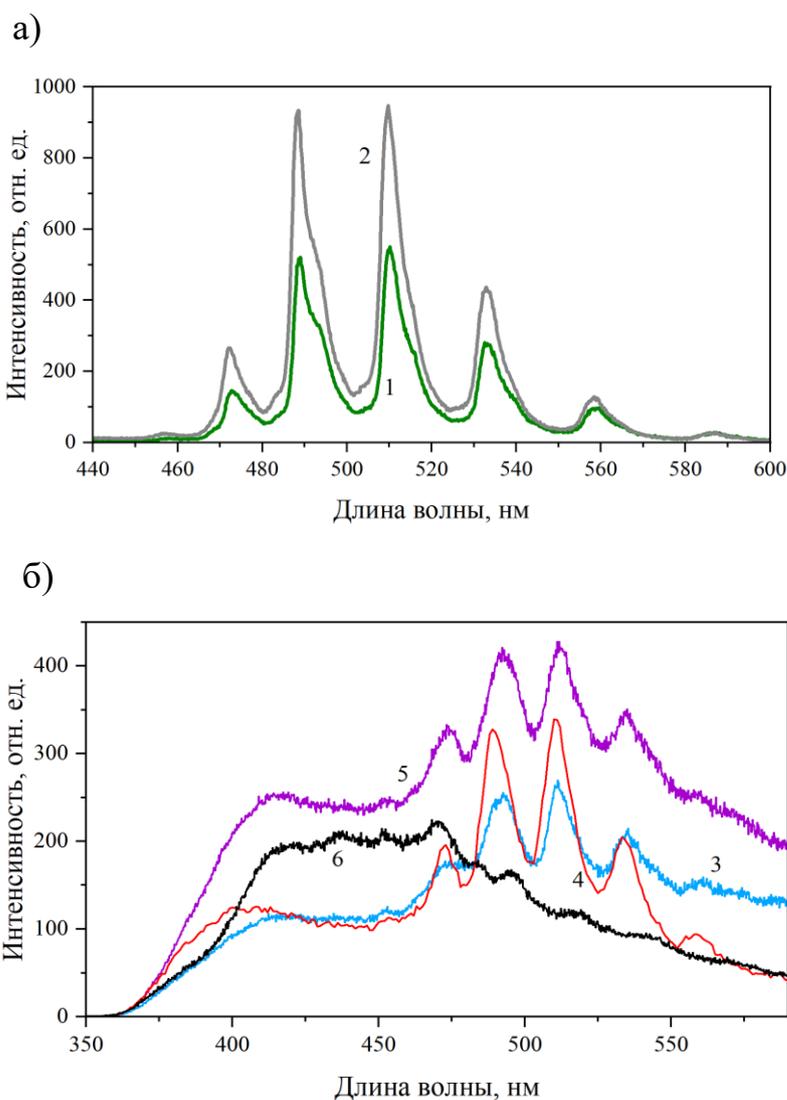


Рисунок 16 – Спектры испускания люминесценции порошков солей уранила, 1 — $R=H$, 2 — $R=3F$, 3 — $R=4Hex$, 4 — $R=4cHex$, 5 — $R=2Me$, 6 — $R=4OMe$, $\lambda_{ex} = 320$ нм;

а) $s_{ex} = 5$ нм, $s_{em} = 1$ нм, б) $s_{ex} = 5$ нм, $s_{em} = 5$ нм.

Спектр образца с заместителем метокси-группой $R=4OMe$ представляет собой спектр испускания флуоресценции лиганда в области длин волн 350 – 450 нм и не содержит полос люминесценции иона уранила, следовательно, в данном комплексе практически полностью отсутствует перенос энергии с лиганда на ион уранила.

Спектры испускания люминесценции образцов с заместителями $R=4Hex$, $R=4cHex$ и $R=2Me$ содержат сравнимые по интенсивности полосы люминесценции иона уранила и флуоресценции лиганда, на основании чего

можно сделать вывод о том, что эффективность переноса энергии с лиганда на ион уранила низкая.

Во фтор-замещенных комплексах уранила $R=3F$ и комплексах без заместителя $R=H$ интенсивность полос флуоресценции лиганда мала, что говорит о высокой эффективности процесса переноса энергии с лиганда на ион уранила.

За исключением образца с метокси-замещенным лигандом, спектры испускания люминесценции комплексов содержат пять полос люминесценции, расположенных на длинах волн 474, 490, 510, 535, 560 нм. Эти значения наиболее близки к положениям максимумов люминесценции раствора соли ацетата уранила в ацетонитриле, следовательно, положение полос люминесценции обусловлено координацией иона уранила лигандом для порошков и молекулами ацетонитрила для растворов соли (раздел 3.2.2).

По сравнению с люминесценцией раствора нитрата уранила в ацетонитриле максимумы люминесценции сдвигаются на 15–35 нм в сторону ультрафиолетовой границы. Относительно положений полос люминесценции порошков солей уранила так же происходит сдвиг в коротковолновую сторону, ширина сдвига составляет 10 – 15 нм.

Как и для порошков солей уранила, наибольшей интенсивностью для всех образцов обладает полоса люминесценции, соответствующая длине волны 510 нм и переходу $S_{10} \rightarrow S_{01}$. Сдвиг полос люминесценции относительно растворов солей в ацетонитриле объясняется тем, что молекулы ацетонитрила и лиганда по-разному координируют ион уранила.

В спектрах испускания фтор-замещенных комплексов уранила $R=F$ и без заместителя $R=H$ можно различить два дополнительных пика на уровне фонового излучения, соответствующие длинам волн 457 и 587 нм.

3.3.2 Спектры возбуждения люминесценции порошков комплексов уранила

Спектры возбуждения люминесценции порошков комплексов уранила представлены на Рис. 17. Люминесценция регистрировалась на длине волны 490 нм.

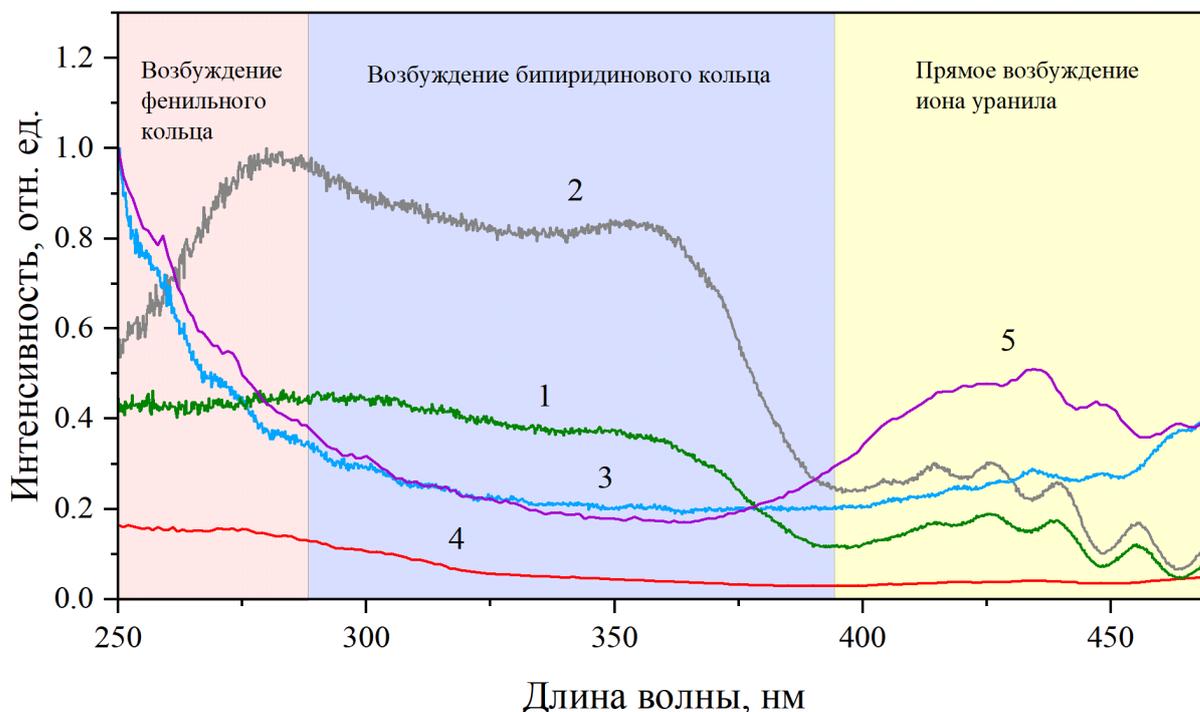


Рисунок 17 – Спектры возбуждения люминесценции солей уранила, 1 — без добавления органических соединений, 2 — $R=3F$, 3 — $R=4Hex$, 4 — $R=4cHex$, 5 — $R=2Me$, $\lambda_{em} = 490$ нм.

В фиолетово-синей области спектра возбуждения порошки комплексов с заместителями $R=3F$, $R=2Me$, а также комплекс без заместителя $R=H$, обнаруживают слабо выраженные пики, соответствующие прямому возбуждению иона уранила. Этот вывод сделан из сравнения спектров возбуждения порошков солей и комплексов уранила (см. раздел 3.2.3). Как и в спектрах возбуждения порошков солей уранила, максимумы расположены в диапазоне 400 – 450 нм.

В коротковолновой части спектров комплексов уранила без заместителя и с заместителем-фторидом, аналогично спектрам возбуждения растворов комплексов (см. раздел 3.1.3), наблюдаются максимумы, соответствующие

возбуждению за счет поглощения света органическим лигандом и переходу $S_0 \rightarrow S_1$. Также в диапазоне 250 – 270 нм наблюдается уменьшение интенсивности в спектрах комплексов с гексильным и метильным заместителями, что может говорить о наличии максимумов спектров возбуждения в коротковолновом диапазоне.

В результате анализа спектров возбуждения и испускания люминесценции порошков комплексов уранила выдвинута гипотеза, согласно которой возбуждение люминесценции может происходить тремя способами:

- 1) за счет возбуждения фенильного кольца, в котором располагается заместитель ($R=4\text{Hex}$, $R=2\text{Me}$);
- 2) за счет возбуждения бипиридиновых колец, содержащих азот N ($R=\text{H}$, $R=3\text{F}$);
- 3) путем прямого возбуждения нитрата уранила ($R=\text{H}$, $R=3\text{F}$, $R=2\text{Me}$).

Предполагается также, что возбуждение люминесценции комплекса с циклогексильным заместителем $R=4\text{сHex}$ происходит благодаря поглощению света более высоколежащими уровнями лиганда. Таким образом, при длине волны возбуждения менее 250 нм возбуждение люминесценции происходит за счет поглощения энергии фенильными кольцами.

Поскольку структура комплексов практически идентична и отличается лишь заместителями в лиганде, на изменение характера люминесценции влияют только заместители в лиганде.

3.3.3 Кинетика затухания и время жизни люминесценции порошков комплексов

Кривые кинетики затухания люминесценции порошков комплексов уранила представлены на Рис. 18. Для образцов характерен моноэкспоненциальный спад интенсивности.

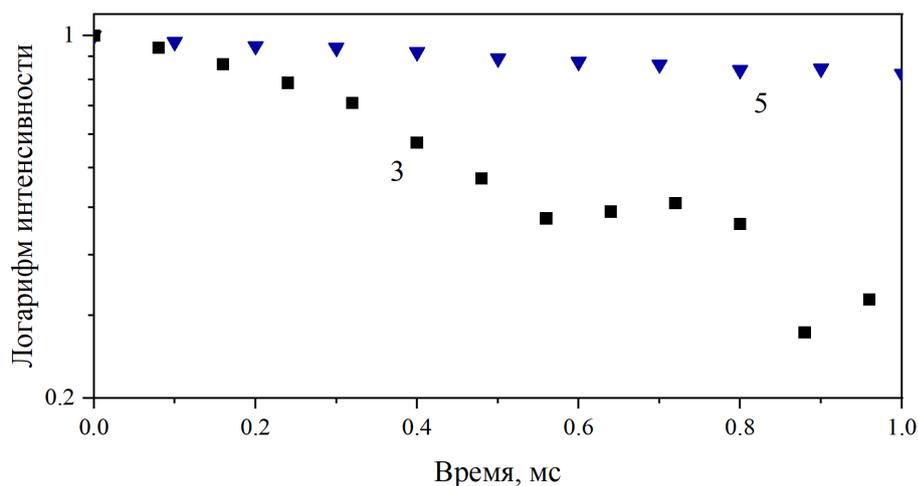


Рисунок 18 Кинетика затухания люминесценции порошков уранила, 3 — $R=4\text{Hex}$, 5 — $R=2\text{Me}$, $\lambda_{ex} = 320 \text{ нм}$, $\lambda_{em} = 490 \text{ нм}$.

Расчитанные времена жизни люминесценции порошков комплексов уранила приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Люминесцентные параметры порошков комплексов уранила: время жизни люминесценции (τ).

Лиганд	Время жизни, мкс
Віру Н·UO ₂	1578 ± 160
Віру 4Hex·UO ₂	204 ± 20
Віру 4сHex·UO ₂	547 ± 60
Віру 3F·UO ₂	5158 ± 520
Віру 2Me·UO ₂	1378 ± 140

Наибольшее значение времени жизни люминесценции наблюдалось для комплекса с заместителем-фторидом $R=3F$, оно составило 5158 мкс. Времена жизни люминесценции комплексов с заместителями $R=H$ и $R=2Me$ значительно ниже и равны 1578 и 1378 мкс соответственно. Время жизни люминесценции лиганда с циклогексильным заместителем $R=4сHex$ оказалось равным 547 мкс. Самым низким значением времени жизни люминесценции обладал комплекс с заместителем $R=4Hex$ — его время жизни люминесценции равно 204 мкс. В зависимости от типа заместителя в лиганде время жизни

люминесценции комплекса увеличивается или уменьшается по сравнению со временем жизни солей уранила.

Низкие значения времени жизни люминесценции комплексов с циклогексильным и гексильным заместителем объясняются тушением люминесценции иона уранила колебаниями различных групп лиганда и противоиона (С-Н, С-N, С-О и пр.). Тем не менее, время жизни люминесценции порошков комплексов уранила превосходит время жизни люминесценции растворов комплексов уранила в ацетонитриле в десятки раз, что объясняется тушением люминесценции координирующими молекулами ацетонитрила.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

На основе изучения люминесценции комплексов уранила с лигандами различного типа и солей на основе уранила, в виде растворов и в кристаллическом состоянии, были получены следующие основные результаты:

1. Установлено, что комплексы уранила поглощают в УФ области спектра, что соответствует поглощению света органическим лигандом. В спектрах испускания растворов комплексов уранила присутствуют полосы флуоресценции лиганда и полосы люминесценции ионов уранила. Интенсивность и квантовый выход люминесценции уранила уменьшаются в присутствии органического лиганда. Сильнее всего данный эффект заметен в присутствии лиганда Віру 2OMe , при этом время жизни люминесценции уменьшается в 2 раза.

2. В результате растворения комплексов и солей на основе уранила в ацетонитриле образуется комплекс уранила с ацетонитрилом. Максимумы полос люминесценции раствора ацетата и нитрата уранила сдвинуты в коротковолновую область спектра относительно максимумов полос люминесценции этих веществ в твердом виде. Наблюдается тушение люминесценции уранила молекулами ацетонитрила (как для комплексов, так и для солей). Время жизни люминесценции раствора нитрата уранила в ацетонитриле в 3,5 раза меньше времени жизни люминесценции кристаллического вещества.

3. Время жизни люминесценции комплексов уранила, как и солей уранила, в твердом виде значительно превосходит время жизни люминесценции растворов уранила.

4. Возбуждение люминесценции комплексов уранила в твердом виде происходит тремя способами:

- 1) за счет возбуждения фенильного кольца;
- 2) за счет возбуждения биридиновых колец;
- 3) путем прямого возбуждения нитрата уранила.

Конкретный механизм переноса энергии фотовозбуждения зависит от типа заместителя в лиганде.

В заключение выражаю благодарность за поддержку, терпение и помощь в осуществлении экспериментов, а также консультации и обсуждение результатов моему научному руководителю к.ф.-м.н. ассистенту кафедры общей физики физического факультета МГУ Харчевой Анастасии Витальевне и к.ф.-м.н. доценту кафедры общей физики физического факультета МГУ Пацаевой Светлане Викторовне.

Благодарю к.х.н. старшего научного сотрудника кафедры радиохимии химического факультета МГУ Борисову Наталию Евгеньевну и к.х.н. доцента кафедры органической химии химического факультета МГУ Иванова Алексея Владимировича за предоставленные соединения уранила и консультации в области химии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Moll H., Schmidt M., Sachs S. // *J. Hazardous Materials*, 412, 125251, 2021.
- [2] Wang L., Xu W., Li W.-Y. et al. // *Chem. Asian J.*, 14, P. 4246, 2019.
- [3] Gotzke L., Schaper G., Mdrz J. et al. // *Coord. Chem. Rev.*, 386, P. 267, 2019.
- [4] Borisova N.E., Kharcheva A.V., Andronov V.A. et al. // *Mend. Comm.* 28, N 3, P. 284, 2018.
- [5] Sculimbrene B.R., Imperiali B. // *J. Am. Chem. Soc.*, 128, N 22, P. 7346, 2006.
- [6] Su J., Zhang K., Schwarz W.H.E., Li J. // *Inorg. Chem.*, 50, N 6, P. 2082, 2011.
- [7] Харчева А.В., Борисова Н.Е., Иванов А.В. и др. // *ЖНХ*. 63, № 2, С. 207, 2018.
- [8] Bhattacharyya A., Leoncini A., Egberink R.J.M. et al. // *Inorg. Chem.*, 57, N 20, P. 12987, 2018.
- [9] Wang X., Chang H., Xie J. et al. // *Coord. Chem. Rev.*, 273-274, P. 201, 2014.
- [10] Nugent L.J., Burnett J.L., Baybarz R.D. et al. // *J. Phys. Chem.*, 73, N 5, P. 1540, 1969.
- [11] Assefa Z., Yaita T., Haire R.G., S. Tachimori S. // *J. Solid State Chem.*, 178, N 2, P. 505, 2005.
- [12] Kharcheva A.V., Nikolskiy K.S., Borisova N.E. et al. // *Proc. SPIE.*, 9917. 99172J, 2016.
- [13] Lis S., Elbanowski M., Mnkowska B., Hnatejko Z. // *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, 150, P. 233, 2002.
- [14] Arnold T., Baumann N., Krawczyk-Bdrsch E. et al. // *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 75, N 8, P. 2200, 2011.
- [15] May C.C., Worsfold P.J., Keith-Roach M.J. // *Trends in Analytical Chemistry*, 27, N 2, P. 160, 2008.
- [16] Wang L., Tu B., Xu W. et al. // *Inorg. Chem.*, 59, 7, P. 5004, 2020.
- [17] Thangavelu S.G., Pope S.J.A., Cahill C.L. // *Cryst. Eng. Comm.*, 17, P. 6236, 2015.

- [18] Thangavelu S.G., Andrews M.B., Pope S.J.A., Cahil C.L. // *Inorg. Chem.*, 52, P. 2060, 2013.
- [19] Hardwick H.C., Royal D.S., Helliwell M. et al. // *Dalton Trans.*, 40, P. 5939, 2011.
- [20] McGlynn S.P., Smith J.K., J. // *Molecular Spectroscopy*, 6, 164, 1961.
- [21] Stafsuud O.M., Leung A.F., Wong E.Y. // *Phys. Rev.*, 180, 339, 1969.
- [22] Leung A.F., Wong E.Y. // *Phys. Rev.*, 187, 504, 1969.
- [23] Marcantonatos M.D., Altheer C., Reinfeld R., Jørgensen C.K. // *Chem. Phys., Lett.* 428 247, 1986.
- [24] Brachmann A., Geipel G., Bernhard G., Nitsche H. // *Radiochim, Acta* 90, 147–153, 2002.
- [25] Bell, J. T., Biggers, R. E. // *J. Molec. Spectrosc.* 25, 312, 1968.
- [26] Nichols E.L., Howes H.L., *Fluorescence of the Uranyl Salts* // Carnegie Institute, 1919.
- [27] Dieke G.H., Duncan A.B.F. // *Nuclear Energy Series, Div III*, 2, 1949.
- [28] Rabinowitch E., Belford E.L., *Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds* // Oxford, 1964.
- [29] Pant D.D., Pant H.C., Pande D.N. // *Indian J. Pure Appl. Phys.* 6, 122, 1968.
- [30] Leung A.F. // *Phys. Chem. Solids* 43, 467, 1982.
- [31] Crosby G.A., Whan R.E., Alire R.M. // *The Journal of Chemical Physics*, v. 34, № 3, p. 743-748, 1961.
- [32] Whan R.E., Crosby G.A. // *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 8, p. 315-327, 1962.
- [33] Crosby G.A., Whan R.E., Freeman J.J. // *The Journal of Physical Chemistry*, v. 66, № 12, p. 2493-2499, 1962.
- [34] Gutierrez F., Tedeschi C., Maron L. et al // *Dalton Trans.*, 9, 1334–1347, 2004.
- [35] Sato S., Wada M. // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 43, p. 1955-1962, 1970.
- [36] Fallon A., Booth R. F. G., Bell L.D., // *Applications of HPLC in Biochemistry*, Volume 17, Elsevier Science, Amsterdam 1987.

- [37] Kumar S., Maji S., Joseph M. et al // Spectrochim. Acta A 138, 509, 2015.
- [38] McConvey L.F., Woods D., Lewis M. et al // Org. Process Res. Dev., 16, 612, 2012.
- [39] Кomyak A.I., Zazhogin A.P., Umreiko D.S., Luminescence spectra fine structure for uranyl sulfate and oxalate crystals // Journal of Applied Spectroscopy, Vol. 77, No. 1, 55-59, 2010
- [40] Carter K.P., Mark K., Christopher L.C. // Eur. J. Inorg. Chem., 126-137, 2016.
- [41] Maji S. et al. // Radiochim. Acta 105, 601–608, 2017.
- [42] Горелик В. С., Лобойко. А. А., Ви D. // Неорганические материалы, том 55, № 8, с. 877–884, 2019.
- [43] Горелик В. С., Лобойко. А. А., Нечипуренко С.О. // Оптика и спектроскопия, том 124, вып. 2, 226-231, 2018.
- [44] Matsika S., Pitzer R.M. // J. Phys. Chem. A. V., 105, № 3, P. 637–645, 2001.
- [45] deNeufville J. P., Kasdan A., Chimenti R. J. L. // Appl. Opt. 20, 1279 –1296, 1981.
- [46] Burrows H.D. et al // Advances in Colloid and Interface Science, 89-90, 485-496, 2001.
- [47] Lee, J.-H.; Chen, C.-H.; Lee, P.-H et al // J. Mater. Chem., C 7, 5874–5888, 2019.
- [48] Darzinezhad K., Amini M.M., Janghour M. et al // Inorganic Chemistry, 59 (23), 17028-17037, 2020.
- [49] Borisova N.E., Kostin A.A., Eroshkina E.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem., 2014, N 13, P. 2219, 2014.
- [50] Миллюков А.С., Пацаева С.В., Южаков В.И. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон., № 6. С. 34, 2007.
- [51] Филиппов Т.Н., Колинъко П.А., Козлов Д.В. и др. // Кинетика и катализ, 57, № 2, С. 197, 2016.
- [52] Sumyanova Ts., Kharitonov D., Kharcheva A. et al. // Proc. SPIE., 11322, 113220D, 2019.

[53] Tropiano M., Record C.J., Morris E. et al. // *Organometallics*, 31, N 16, P. 5673, 2012.

[54] Wild U.P., Holzwarth A.R., Good H.P. // *Rev. of Sci. Instr.*, 48, 1621, 1977.

[55] Geipel G., Amayri S., Bernhard G. // *Spectrochimica Acta Part A.*, 71, N 1, P. 53, 2008.

[56] Reisfeld R., Eyal M., Jørgensen C. K. // *Chemical physics letters*, T. 132, №. 3, C. 252-255, 1986.