ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИИ ГОСУДАРСТВЕННЫИ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА»

На правах рукописи

Будылин Глеб Сергеевич

СВЯЗЬ СТРУКТУРНЫХ И ФОТОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ И АКТИНОИДОВ

Специальность 01.04.21 – «Лазерная физика»

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: д.ф.-м.н., проф. Фадеев Виктор Владимирович

Москва – 2016

Содержание

Введение					
Глава 1. Лантаноиды и актиноиды и их координационные соединения					
(обзор литературы)16					
1.1 Физико-химические особенности координационных соединений					
уранила16					
1.1.1 Люминесцентные свойства уранила и его комплексов19					
1.2 Физико-химические особенности координационных соединений					
лантаноидов					
1.2.1 Люминесцентные свойства координационных соединений					
европия(III)					
1.2.2 Люминесцентные свойства координационный соединений					
тербия(III)24					
1.2.3 Комплексообразования РЗЭ с лигандами радиофармпрепаратов24					
1.2.4 Определение параметров комплексообразования по собственной					
люминесценции лиганда					
1.2.5 Комплексообразование лантаноидов в процессе жидкостной					
экстракции					
1.2.6 Структурные изменения при высаливании в процессе органической					
экстракции					
Глава 2. Исслелование фотофизических процессов в коорлинационных					
соединениях уранила					
21 Молець бимолекунарной незактивании возбужленного состояния 34					
2.2 Наблюдение эффекта аннигиляции возбужденных состояний					

2.2.1 Экспериментальная установка
2.2.2 Материалы и образцы41
2.2.3 Экспериментальные результаты и обсуждение
2.3 Исследование концентрационной зависимости скорости аннигиляции
2.3.1 Постановка эксперимента
2.3.2 Экспериментальная установка
2.3.3 Материалы и экспериментальные образцы
2.3.4 Результаты и обсуждение
2.4 Выводы к главе 2
Глава 3. Исследование фотофизических процессов в координационных
соединениях лантаноидов56
3.1 Формулировка задач56
3.2 Исследование комплексообразования РЗЭ с лигандами
радиофармпрепаратов57
3.2.1 Материалы и образцы
3.2.2 Стационарная флуориметрия
3.2.3 Кинетическая флуориметрия61
3.2.4 Обсуждение результатов
3.3 Исследования процесса комплексообразования РЗ с белком плазмы
крови65
3.3.1 Модели комплексообразования: независимые сайты и ступенчатое
присоединение лигандов
3.3.2 Распределение комплексов белок-лиганд

3.3.3 Ана	ализ вида кривых туше	ния люминес	сценции	
3.4 Иссле	едование фотофизики	РЗ в ком	иплексах, с	образующихся в
процессе экстраки	ции			75
3.4.1 Ma	териалы и образцы		•••••	76
3.4.2 Ста	ационарная люминесце	ентная спектро	оскопия	77
3.4.3 Ки	нетическая спектроско	пия		78
3.4.4 Об	суждение результатов			80
3.5 Иссле	сторедование влияния сторе	онних солей н	а процесс э	кстракции83
3.5.1 Ma	териалы и образцы			
3.5.2 Ки	нетичаеская спектроск	опия	•••••	
3.5.3 060	суждение результатов		••••••	
3.6 Выво,	ды к главе 3			
Заключение			•••••	90
Список литера	туры		••••••	93

Введение

Диссертационная работа посвящена экспериментальному исследованию связи оптических и структурных характеристик в координационных соединениях лантаноидов и актиноидов.

Координационными или комплексными соединениями называются соединения, образованные при присоединении к центральному иону комплексообразователя молекул или ионов, называемых лигандами.

Основными объектами исследований, проведенных в рамках данной диссертационной работы, являются комплексы двух групп металлов: актиноидов и лантаноидов – 4f и 5f элементов соответственно. С одной стороны интерес к данным металлам обусловлен их физико-химическими свойствами, среди которых радиоактивность, магнитные, люминесцентные свойства, что обуславливает интерес к ним в химической промышленности, медицине и металлургии. Особенности физико-химических свойств лантаноидов и актиноидов одновременно определяют и интерес с точки зрения фундаментальной и прикладной науки. Многие из этих длительной люминесценцией элементов обладают (от микросекунд ДО миллисекунд), причем природа механизма дезактивации возбужденного состояния одного из представителей актиноидов – урана в ионах уранила в водных растворах остается до сих пор не вполне ясной, что делает актуальной задачу исследования указанных механизмов. С другой стороны, особенности люминесценции данных элементов позволяют использовать их в качестве удобных модельных объектов в различных экспериментальных исследованиях.

Целью данной работы являлось исследование фотофизических процессов в координационных соединениях лантаноидов и актиноидов и установление причин наблюдаемых зависимостей фотофизических параметров от структуры изучаемых объектов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- 1. Исследовать, методом люминесцентной спектроскопии, процесс комплексообразования азакраунсодержащего лиганда С 2-мя карбоксильными группами с представителем группы лантаноидов – тербием, определить основные параметры структуры комплекса: константы комплексообразования И стехиометрии комплекса ДЛЯ свойств характеризации лиганда при использовании В составе радиофармпрепаратов.
- Исследовать возможность определения параметров комплексообразования металлов с органическими лигандами в экспериментах по наблюдению тушения люминесценции лигандов. Установить причины отличия параметров, определяемых в данных экспериментах, со значениями, получаемыми другими методами.
- 3. Исследовать, методом люминесцентной спектроскопии, процесс комплексообразования лантаноидов с рядом фосфоновых и фосфорных лигандов при органической экстракции лантаноидов. Определить структурные характеристики образующихся комплексов, основные выявить закономерности, определяющие зависимость данных параметров от структурных характеристик лигандов.
- 4. Исследовать, методом люминесцентной спектроскопии, процессы, проходящие с аквакомплексами лантаноидов при добавлении сторонних солей, приводящих существенному изменению К параметров комплексообразования при органической экстракции лантаноидов. Установить возможные свойств органической причины изменения экстракции.
- 5. Исследовать процесс дезактивации возбужденного состояния водных комплексов иона уранила, определить возможные причины обсуждаемого

в литературе расхождения значений скорости дезактивации (времени затухания люминесценции) идентичных образцов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Для азакраунсодержащего лиганда с 2-мя карбоксильными группами определенный методом люминесцентной спектроскопии логарифм константы комплексообразования с тербием(III) составляет 7.1 ± 0.1. Число молекул воды в первой гидратационной сфере комплекса тербия(III) в данном комплексе составляет 2.0 ± 0.4.
- Модифицированное логарифмическое выражение Штерна-Фольмера может быть использовано для определения параметров комплексообразования в системах металл – органический лиганд только в специфическом случае статического тушения при значениях коэффициента тушения люминесценции на уровне, много большем единицы.
- 3. Константы экстракции тербия(III), определенные С помощью люминесцентной спектроскопии для лигандов PC3, PC4, HDEPA, составляют значения 1.53 ± 0.03 , 1.64 ± 0.07 , -0.94 ± 0.03 и увеличиваются с ростом модуля суммы зарядов на атомах кислорода кислотной группы в диапазоне зарядов 1.42-1.50. Значения числа лигандов в комплексе, приходящихся на один ион, составляют 3.1 ± 0.1 , 2.1 ± 0.1 , 2.1 ± 0.1 , соответственно.
- 4. Эффект увеличения константы экстракции редкоземельных элементов (РЗЭ) при добавлении в их водный раствор солей катионов металлов I-III групп не может быть объяснен частичной дегидратацией РЗЭ. Увеличение константы экстракции связано с уменьшением ионного радиуса и изменением жесткости РЗЭ, вызванным локальным полем, создаваемым катионами добавляемых металлов, при этом рост радиационной скорости

дезактивации возбужденного состояния тербия(III) связан с частичным снятием запрета на переход ${}^{5}\text{D}{}^{-7}\text{F}$.

5. В диапазоне интенсивностей возбуждающего излучения 10^6 - 10^8 Bt/cm² в возбужденного дезактивации состояния координационных кинетике урана(VI) эффект соединений растворе проявляется В водном диффузионно-ограниченной аннигиляции возбужденных состояний. Данный эффект приводит к появлению быстрого (в сравнении с собственным временем релаксации) процесса в кинетике затухания люминесценции комплексов уранила при концентрациях выше 10⁻⁴ М, при этом скорость его зависит от доли возбужденных комплексов. Скорость аннигиляции пропорциональна концентрации урана(VI) в растворе, а эффективный радиус взаимодействия возбужденных комплексов уранила составляет 2.51 ± 0.07 А для UO₂(SO₄)₃²⁻

Научная новизна:

- Впервые получены данные о параметрах комплексообразования ионов тербия для азакраунсодержащего лиганда с 2-мя карбоксильными группами, определены константа комплексообразования, стехиометрия комплекса и количество молекул воды в первой координационной сфере тербия, установлена связь фотофизических параметров комплексов с указанными структурными характеристиками.
- 2. Впервые проведено рассмотрение модели тушения люминесценции комплексов органических лигандов при комплексообразованании в водных растворах с металлами для модели независимых сайтов в случаях статического И частичного тушения люминесценции при комплексообразовании. Показано, что модифицированное выражение Штерна-Фольмера неприменимо для определения стехиометрии комплексов в широком диапазоне экспериментальных параметров.

- 3. Впервые получены параметры комплексообразования лантаноидов с рядом лигандов-кислот, по результатам получена зависимость константы комплексообразования от заряда на кислородах кислотной группы лигандов, установлена связь фотофизических параметров комплексов с указанными структурными характеристиками и процессами.
- 4. Проведено исследование влияния сторонних солей в растворе на люминесцентные свойства тербия. Полученные результаты позволяют исключить возможность дегидратации – одного из механизмов, упоминаемого в литературе, который мог бы приводить к изменению параметров комплексообразования при жидкостной экстракции тербия из водного раствора с помощью лигандов, находящихся в органической фазе.
- 5. Впервые дезактивации возбужденных продемонстрирован процесс состояний комплексов уранила при парных взаимодействиях возбужденных ионов уранила в водных растворах, проведено исследование зависимости скорости данного процесса от полной концентрации уранила в растворе; развит метод определения концентрации комплексов с использованием нелинейной кинетической флуориметрии

Научная и практическая значимость.

В ходе данной работы был обнаружен один из механизмов дезактивации возбужденного состояния в растворах координационных соединений уранила при лазерном возбуждении. Данное наблюдение позволяет установить одну из причин наблюдаемого расхождения параметров дезактивации возбужденного состояния уранила в водных растворах и предоставляет новую возможность для разработки метода, позволяющего определять полную концентрацию уранила в растворе на основе измерения скорости парной дезактивации возбуждения, зависящей от концентрации уранила в растворе.

Полученные значения параметров процесса комплексообразования тербия и лигандов-кислот в экспериментах по жидкостной экстракции позволяют судить о перспективности ИХ применения В промышленных процессах, а также комплексообразования прогнозировать параметры лигандов ПО значениям, получаемым структуры лигандов В ходе моделирования ДЛЯ на основе экспериментальной зависимости, полученной в ходе данного исследования.

Исследование зависимости фотофизических параметров аквакомплексов тербия при добавлении в раствор сторонних солей позволяет исключить гипотезу дегидратации как механизма, увеличивающего выход экстракции тербия при добавлении в раствор с тербием сторонних солей. Обнаруженная зависимость интенсивности люминесценции при нулевой задержке относительно импульса возбуждающего лазерного излучения от концентрации примесной соли позволяет выдвинуть предположение об изменениях в электронной структуре, которые могут приводить к изменению характеристик процесса экстракции.

Значения параметров комплексообразования азакраунсодержащего лиганда с 2мя карбоксильными группами с тербием получены впервые, благодаря применению метода люминесцентной спектроскопии, и позволяют судить о возможности использования данного лиганда в качестве составной части радиофармпрепарата.

Исследование модели тушения люминесценции лиганда при образовании комплексов с металлом указывают на весьма узкие рамки применимости данной модели для определения параметров структуры образующегося комплекса. Показано, что для типичных экспериментальных значениях наблюдаемого тушения люминесценции применение логарифмического выражения Штерна-Фольмера для аппроксимации экспериментальных кривых дает значения числа сайтов связывания меньшие или порядка единицы вне зависимости от реального числа сайтов связывания органической молекулы. Данное исследование объясняет ряд известных из литературы экспериментов.

Достоверность результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается сопоставлением полученных результатов с результатами параллельно проведенных исследований, в которых для определения исследуемых параметров использовались другие методы измерения. Полученные экспериментальные результаты воспроизводились как при повторении измерений для тех же исследуемых систем, так и при определенных модификациях исследуемых образцов, что подтверждает верность и общность проведенных наблюдений. Значительная часть экспериментальных результатов, модели, использованные для обработки данных результатов, и параметры, полученные, в результате обработки полученных данных, опубликованы в российских и международных научных журналах. Это позволяет считать полученные результаты достоверными.

Личный вклад. Результаты, представленные в данной диссертационной работе, получены либо автором работы лично, либо при его участии. Автор работы участвовал в разработке и проводил сборку экспериментальных установок, измерения фотофизических характеристик экспериментальных образцов, моделирование исследуемых систем и обработку результатов экспериментов в соответствии с данными моделями.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены в следующих работах:

Егорова Б.В., Зубенко А.Д., Ощепков М.С., Фёдоров Ю.В., Фёдорова О.А.,
Будылин Г.С., Ширшин Е.А., Митрофанов А.А., Зубавичус Я.В., Калмыков С.Н.
Связывание Y³⁺, Ac³⁺, Lu³⁺, Eu³⁺, Bi³⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ пиридин- и фенил содержащими

аза-краун-эфирами. Х Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2015», ИФХЭ РАН, Москва, Россия, 1-3 декабря 2015

- Егорова Б.В., Ощепков М.С., Зубенко А.Д., Фёдоров Ю.В., Будылин Г.С., Ширшин Е.А., Митрофанов А.А., Фёдорова О.А., Калмыков С.Н. Комплексы новых азакраун-эфиров с Ac³⁺, Y³⁺, Bi³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ И Pb²⁺ VIII Всероссийская конференция по радиохимии «Радиохимия-2015», г. Железногорск Красноярского края, Россия, 28 сентября - 2 октября 2015
- 3. Сеник Н.Н., Митрофанов А.А., Егорова Б.В., Петров В.Г., Калмыков С.Н., Будылин Г.С., Ширшин Е.А., Захарченко О.А., Тавторкин А.Н., Корчагина С.А., И.Э. РЗЭ Нифантьев Экстракция новыми арилсодержащими фосфорорганическими VIII Всероссийская конференция лигандами. по радиохимии «Радиохимия-2015», г. Железногорск Красноярского края, Россия, 28 сентября - 2 октября 2015
- Shirshin E., Petrov V., Fadeev V., Budylin G., Kalmykov S., Enina D. Analysis of the factors that may lead to misinterpretation of U(VI) complexes time-resolved laserinduced fluorescence spectroscopy data. 17th Radiochemical Conference, Marianske Lazny, Czech Republic, Чехия, 2014
- 5. Petrov V.G., Shirshin E.A., **Budylin G.S.**, Enina E.A., Fadeev V.V., Kalmykov S.N. TRLFS study of the $UO_2^{2+} SO_4^{2-} H_2O$ system: Analysis of the factors that may lead to misinterpretation of U(VI) speciation. 16th International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes , 2014
- 6. Тихонова Т.Н., Ширшин Е.А., Будылин Г.С., Фадеев В.В., Петрова Г.П. Оценка числа центров связывания альбумина при взаимодействии с европием(III) методом флуоресцентной спектроскопии. 6 Троицкая конференция "Медицинская физика и инновации в медицине", 2014

- Budylin G.S., Shirshin E.A., Fadeev V.V., Petrov V.G., Kalmykov S.N. Investigation of the possibilities of laser remote sensing of uranium (VI) complexes in aqueous media. International Conf. on Lasers, Applications and Technologies (LAT-2013), Moscow, June 18-22, 2013, Moscow, Russia, Россия, 2013
- Budylin G.S., Shirshin E.A., Petrov V.G., Fadeev V.V., Kalmykov S.N. Uranyl speciation using time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy: why excitation intensity affects fluorescence decay rate. The First Russian-Nordic Symposium on Radiochemistry "RNSR-2013", Moscow, Россия, 21-24 октября 2013
- 9. Енина Д.А., Будылин Г.С., Ширшин Е.А., Петров В.Г. Определение физикохимических форм нахождения U(VI) в растворах, содержащих фторид-ионы, методом лазерной флуоресценции с временным разрешением. Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2012", Москва, Россия, 2012
- 10.Будылин Г.С., Ширшин Е.А., Петров В.Г., Фадеев В.В., Калмыков С.Н. Влияние диффузионных процессов на определение параметров физико-химических форм урана (VI) методом кинетической лазерной флуориметрии. VII Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2012», Димитровград, 15-19 октября 2012
- 11.Енина Д.А., Петров В.Г., Будылин Г.С., Ширшин Е.А., Калмыков С.Н. Определение физико-химических форм U(VI) в растворах, содержащих фторид- и сульфат-ионы, методом лазерной флуоресценции с временным разрешением. VII Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2012», Димитровград, 15-19 октября 2012
- 12.Енина Д.А., Будылин Г.С., Ширшин Е.А., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Определение физико-химических форм нахождения U(VI) в водных растворах методом лазерной флуоресценции с временным разрешением. Всероссийская

конференция по аналитической спектроскопии с международным участием, г. Краснодар, 23-29 сентября 2012

Публикации. Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих статьях в журналах, рекомендованных ВАК:

- Budylin G., Shirshin, E., Fadeev, V., Petrov, V., Kalmykov, S. Laser-induced fluorescence of uranyl complexes in aqueous solutions: the role of diffusion-controlled excited states annihilation //Optics express. – 2013. – T. 21. – №. 18. – C. 20517-20528.
- Tikhonova, T. N., Shirshin, E. A., Budylin, G. S., Fadeev, V. V., & Petrova, G. P. Assessment of the Europium (III) Binding Sites on Albumin Using Fluorescence Spectroscopy //The Journal of Physical Chemistry B. 2014. T. 118. №. 24. C. 6626-6633.
- B.V. Egorova, M.S. Oshchepkov, Yu.V. Fedorov, O.A. Fedorova, G.S. Budylin, E.A. Shirshin, S.N. Kalmykov. Complexation of Bi³⁺, Ac³⁺, Y³⁺, Lu³⁺, La³⁺ and Eu³⁺ with benzo-diaza-crown ether with carboxylic pendant arms. // Radiochimica Acta. 2016.
- Б.В. Егорова, М.С. Ощепков, Ю.В. Фёдоров, О.А. Фёдорова, Г.С. Будылин, Е.А. Ширшин, А.А. Митрофанов, Я.В. Зубавичус, С.Н. Калмыков Структура комплексных соединений Bi³⁺ и Eu³⁺ с бензо-диаза-краун эфиром. // Радиохимия. 2016.
- Фадеев В.В., Ширшин Е.А., Будылин Г.С., Разработка новых методов детектирования урана (VI) и его комплексов в природных водах с использованием лазерной флуориметрии // Вестник РФФИ. – 2013. – Т. 77. – № 1. – С. 15-21.

 Будылин Г.С., Ширшин Е. А., Петров В. Г., Калмыков С. Н., Фадеев В. В. Люминесцентная спектроскопия комплексов урана(VI) в природных водах. // Фундаментальная и прикладная гидрофизика. – 2015. – Т. 8. – № 1. – С. 34-40.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитированной литературы. Полный объём диссертации составляет 100 страниц с 25 рисунками и 4 таблицами. Список литературы содержит 66 наименований.

Глава 1. Лантаноиды и актиноиды и их координационные соединения (обзор литературы)

1.1 Физико-химические особенности координационных соединений уранила

Ион уранила UO_2^{2+} и его комплексы – основные соединения урана(VI), встречающиеся в водных растворах при кислых значениях pH. В исследованиях большого числа групп данные объекты рассматриваются в силу практической значимости данных соединений: они могут образовываться при утечках из захоронений OЯT с грунтовыми водами, а также в процессе добычи урана методом кислотного выщелачивания, который подразумевает промывку и растворение породы, содержащей уран, кислотой [1-2].

Геометрически ион уранила представляет собой почти линейную структуру с атомом урана(VI) располагающимся между двумя аксиальными атомами кислорода[3]. В водных растворах к иону уранила "прикрепляются" молекулы воды, которые ориентируются к нему отрицательно заряженной частью – атомом кислорода. Число молекул воды, которые могут присоединиться к урану (и любому другому катиону в растворе) ограничено из-за электростатического отталкивания их молекулярных оболочек. Для иона уранила характерно число молекул воды равное четырем для газовой фазы и пяти для конденсированной фазы [4-5]. В случае если в растворе присутствуют анионы, они могут замещать молекулы воды в первой координационной сфере уранила [6-8].

Отметим, что в описанных координационных соединениях не образуется (ковалентной) химической связи, и, таким образом, не происходит заметного изменения электронной структуры иона уранила. Об этом свидетельствует в частности лишь небольшие изменения в оптических спектрах поглощения и люминесценции при образовании комплексов [10-13]. Важно отметить, что в растворе комплексы находятся в состоянии термодинамического равновесия реакций соединения и отсоединения лигандов [14-15], которые можно схематически изобразить следующими уравнениями химических реакций (заряды ионов для простоты опущены):

$$UO_2L_{n-1} + L \leftrightarrow UO_2L_n$$

Равновесие прямых и обратных реакций приводит к равновесию взаимодействующих компонент (т.е. постоянству во времени их концентраций). Данное соображение можно проиллюстрировать уравнением физико-химической кинетики, описывающей полную скорость наработки одного из комплексов:

$$k^{+}[UO_{2}L_{n}][L] - k^{-}[UO_{2}L_{n+1}] = \frac{d[UO_{2}L_{n+1}]}{dt} = 0$$

Отсюда следует понятие константы комплексообразования, связывающей равновесные концентрации компонентов присутствующих в растворе:

$$K_n = \frac{k^+}{k^-} = \frac{[UO_2L_n][L]}{[UO_2L_{n+1}]}$$

Рассмотрим дополнительно особенности, которые могут иметь место в случае лазерного возбуждения раствора со смесью нескольких комплексов. Для возбужденных форм также имеет место присоединение и отсоединение лигандов. При этом, поскольку в процессе возбуждения имеет место изменение электронной системы, химические свойства возбужденных соединений могут изменяться, в том числе могут меняться скорости присоединения и отсоединения лигандов. Схематически протекающие в растворе реакции можно изобразить следующим образом:

 $UO_2L_{n-1} + L \leftrightarrow UO_2L_n$ $UO_2L_{n-1}^* + L \leftrightarrow UO_2L_n^*$

$$UO_{2}L_{n-1}^{*} \rightarrow UO_{2}L_{n-1}$$
$$UO_{2}L_{n}^{*} \rightarrow UO_{2}L_{n}$$

Ясно, что в кинетике люминесценции, связанной с кинетикой дезактивации возбужденных состояний, в случае разных соотношений между скоростями обмена лигандами и скоростями дезактивации возбужденных состояний, данные скорости будут проявляться в разной степени[16]. Отметим два предельных случая, в который скорость дезактивации будет много больше и много меньше скорости обмена лигандами.

В случае если скорость дезактивации велика по сравнению со скоростью прямой и обратной реакции возбужденного комплекса с лигандом, каждый возбужденный комплекс будет дезактивироваться так, как если бы этот процесс протекал с ним в отсутствие других форм. Кинетика интенсивности люминесценции раствора при этом будет выражаться суммой кинетик люминисценции представленных комплексов.

В случае быстрого обмена лигандами, при дезактивации возбужденных комплексов между возбужденными формами будет быстро устанавливаться равновесие. Это будет приводить к тому, что самые медленно дезактивирующиеся комплексы будут переходить в основное состояние за счет последовательного обмена лигандами и дезактивации менее стабильного возбужденного комплекса. Таким образом, дезактивация возбужденного иона металла будет осуществляться быстрее, чем в случае отсутствия обмена лигандами. Можно показать, что в данном случае кинетика люминесценции будет иметь вид затухающей экспоненты вне зависимости от числа люминесцирующих компонент присутствующих в растворе, в отличие от случая медленного обмена лигандами.

1.1.1 Люминесцентные свойства уранила и его комплексов

Комплексы уранила в водном растворе обладают люминесценцией в области 450-600 нм, обычно наблюдаемой в условиях эксперимента при возбуждении в УФ области спектра[12, 14, 16].

Как уже было сказано выше, ион уранила представляет собой линейное соединение, поэтому в спектре его поглощения и люминесценции имеются особенности связанные с расщеплением электронных переходов колебательной структурой [18-19]. Величина расщепления для основного состояния имеет значение порядка 710 см⁻¹, а для возбужденного состояния – порядка 830 см⁻¹.

Возбужденное состояние водного комплекса иона уранила в водном растворе является долгоживущим и составляет величину порядка 1 мкс [20]. История исследования вопроса о природе запрета перехода из возбужденного состояния в основное достаточно сложна, в работах разных авторов переход относился к запрещенному как по спину, так и по симметрии [21-24]. Отметим, что в стеклах времени возбужденного состояния уранила значительно выше и значения составляют величину порядка 1 мс [25], таким образом, в водных растворах, в формой которых основной урана является аквакомплекс, наблюдается тысячекратное тушение люминесценции по сравнению со структурами в отсутствие молекул воды. При образовании комплексов уранила с анионами, присутствующими в растворе, часто имеет место рост времени жизни возбужденного состояния на один-два порядка по сравнению с аквакомплексов [12, 14], однако причины такого резкого изменения остаются до конца не выясненными.

Процесс дезактивации возбужденного состояния в водных растворах, а именно, существенное увеличение безызлучательной скорости дезактивации по сравнению со стеклами, пробовали объяснять разными способами. В числе возможных объяснений приводились механизмы с переносом энергии возбуждения

на колебательные степени свободы молекул воды в первой координационной сфере [26], перенос электрона[27], а также фотохимический процесс, подразумевающий отрыв атома водорода из окружения уранила [28].

Наиболее правдоподобной гипотезой является механизм тушения, связанный с абстракцией атома водорода из молекулы воды, находящейся в первой координационной сфере уранила с последующим отсоединением протона и восстановлением урана(VI) до урана(V). Однако данная гипотеза также сталкивается со сложностью в подтверждении, поскольку радикалы ОН, которые должны образовываться в данной реакции не были прямо обнаружены, а эксперименты с химическими ловушками на данный радикал не могут являться точным подтверждением предполагаемой реакции, поскольку сами ловушки радикалов могут активно участвовать в фотохимических реакциях с возбужденным ионом уранила [20].

Отметим, что скорость дезактивации возбужденного состояния уранила сильно зависит от температуры, причем соответствующий энергетический масштаб изменения – энергия активации процесса люминесценции – заметно (в несколько раз) отличается для аквакомплекса уранила и его комплексов [29].

Также известно, что для некоторых лигандов, а именно анионов галогенов за исключением фтора, может наблюдаться и обратный эффект – эффект тушения люминесценции возбужденного состояния уранила, то есть уменьшение времени жизни возбужденного состояния по сравнению с аквакомплексом. Данный эффект объясняют процессом переноса электрона с лиганда галогена на уранил [30]. Было показано, что присутствие некоторых катионов в растворе также может приводить к изменению времени жизни возбужденного состояния уранилов, а скорость тушения при этом коррелирует с энергией ионизации металлов, что также свидетельствует о механизме тушения с переносом электрона в данных растворах[31].

Помимо описанных фактов, описывающих процессы, протекающие с участием основного и первого возбужденного состояния, известно, что уранил в первом возбужденном состоянии обладает интенсивным поглощением в области 540-650 нм [32].

Упомянутые факты, а именно перекрывающиеся спектры люминесценции и возбужденного поглощения ИЗ первого состояния, позволяют сделать наблюдения переноса предположение 0 возможности процесса энергии электронного возбуждения с одного возбужденного иона на другой возбужденный ион [33]. В нашем представлении дополнительно полученная энергия возбуждения, перенесенная со второго иона на первый, должна быстро рассеиваться аналогично тому, как это происходит при прямом возбуждении в высокие возбужденные состояния с помощью УФ излучения. Из экспериментов по исследованию кинетики возбуждении разгорания люминесценции при лазерными импульсами пикосекундной длительности было показано, что из высоких возбужденных состояний, уранил переходит в первое возбуждение за времена порядка длительности лазерного импульса в данном эксперименте.

Процесс дезактивации возбужденного флуорофора при взаимодействия пары возбужденных флуорофоров хорошо известен для систем со сверхвысокими локальными концентрациями флуорофоров, например, для систем с молекулами хлорофилла, упакованными в органоидах клеток фотосинтезирующих водорослей и цианобактерий [34]. В них возбужденное состояние является синглетным и описываемый процесс называется синглет-синглетной аннигиляцией возбужденных состояний. По аналогии наблюдаемый в наших экспериментах эффект был назван аннигиляцией возбужденных состояний.

1.2 Физико-химические особенности координационных соединений лантаноидов

Аналогично катиону уранила редкоземельные элементы образуют водных растворах комплексы с молекулами воды и различными анионами. В отличие от урана(VI), имеющего заряд +6, редкоземельные элементы в условиях кислых pH встречаются с зарядом катиона +3, и не образуют химических ковалентных связей с атомами кислорода, то есть, упрощая описание, их можно представлять как заряженные сферы, в отличие иона уранила, имеющего линейную структуру. В этой связи координационное число лантаноидов выше, чем у уранила и равно 8-9 [35-36]. Важной характеристикой, часто определяющей различия в химических свойствах в ряду лантаноидов, является ионный радиус. Введение данного термина основывается на допущении, что электронную оболочку атома можно представлять жесткой сферой, размер которой слабо меняется при образовании различных ионных соединений. С ростом заряда ядра наблюдается уменьшение размера 6s оболочки, объясняемое тем, что с увеличением заряда ядра на единицу и с добавлением еще одного 4f электрона, не происходит полной экранировки добавочного заряда ядра. Для примера приведем радиусы Ce³⁺ и Lu³⁺ в соединениях с координационным числом 6, равные 101 и 86 пм соответственно [37]. Таким образом, уменьшение размера в ряду из четырнадцати лантанидов составляет величину около 16%.

Редкоземельные элементы находят применение в широком кругу разных задач, в частности, в промышленности, радиомедицине, а также в научномедицинских исследованиях в качестве удобных зондов в связи со схожестью их химических свойств с некоторыми другими элементами, играющих важную роль в живых организмах с одной стороны, и их физическими особенностями (например, характерной люминесценцией), с другой стороны.

1.2.1 Люминесцентные свойства координационных соединений европия(III)

Энергетическая структура термов европия приведена на рисунке 1. (слева). Люминесценция водных растворов европия при УФ возбуждении происходит за счет переходов из терма ${}^{5}D_{0}$ в термы ${}^{7}F_{1}$, ${}^{7}F_{2}$, ${}^{7}F_{4}$, переходы между другими термами практически не наблюдаются. Переход ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ является самым интенсивным переходом магнитно-дипольного типа, обычно наблюдается в области около 594 нм, а интенсивность данного перехода слабо зависит от окружения. Напротив, переход ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ является переходом электронно-дипольного типа, обычно наблюдается в области около 594 нм, а интенсивность данного перехода слабо зависит от окружения. Напротив, переход ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ является переходом электронно-дипольного типа, обычно наблюдается в области около 616 нм, и вероятность, соответствующая данному радиационному переходу чувствительна к окружению лигандов. Таким образом, отношение интенсивностей пиков люминесценции, соответствующих указанным переходам может быть использовано для наблюдения изменения окружения европия, то есть процесса комплексообразования [38].



Рис 1. Энергетическая диаграмма катионов Eu³⁺ и Tb³⁺

1.2.2 Люминесцентные свойства координационный соединений тербия(III)

Энергетическая диаграмма термов тербия представлена на рисунке 1 справа. При возбуждении координационных соединений тербия в водных растворах в УФ области спектра в спектрах люминесценции обыкновенно наблюдаются переходы ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{J}$, где J может принимать значения от 0 до 6. Наиболее интенсивной является линия, соответствующая переходу ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$, которая наблюдается в области 540-555 нм в зависимости от окружения тербия. Относительные интенсивности остальных переходов убывают с уменьшением J. В целом структура спектра и отдельных линий чувствительна к изменениям в первой координационной сфере тербия, однако, данные изменения в спектре не обеспечивают надежной диагностической информации о структуре окружения [38].

Время жизни возбужденного состояния комплексов тербия(III) в водном растворе велико, значения могут варьироваться в диапазоне 0.4-5 мс. Так же как и для европия, дезактивация возбужденного состояния аквакомплекса тербия, в основном обусловлена переносом энергии возбуждения на колебательные степени свободы молекул воды, находящихся в первой координационной сфере, поэтому образование комплекса, которое проходит замещением одной или нескольких молекул воды, приводит к существенному изменению времени затухания люминесценции раствора. Было показано, что для разных соединений тербия зависимость скорости дезактивации возбужденного состояния зависит линейно от числа молекул воды [39].

1.2.3 Комплексообразования РЗЭ с лигандами радиофармпрепаратов

Одной из важных задач современной медицины является диагностика и терапия опухолевых новообразований. Одним из способов борьбы с опухолями является использование радиофармпрепаратов - соединений, разработанных для адресной доставки радионуклидов к тканям опухоли, излучение которых приводит к

разрушению ее клеток. Радиофармпрепарат включает в себя три основные составляющие части:

- радионуклид, обеспечивающий уничтожение больных клеток
- пептид (антитело), обеспечивающий адресную доставку соединения к опухолевой ткани
- лиганд, присоединяющий нуклид к пептиду за счет образования комплекса с радионуклидом и коньюгации (ковалентной связи) с пептидом.

Среди применяемых радиофармпрепаратов нередко используются изотопы лантаноидов [40]. В связи со схожестью их химических свойств в качестве объекта исследования нами был выбран редкоземельный элемент (РЗЭ) Еu, удобный в отношении регистрации люминесценции.

Строение радиофармпрепарата и его составных частей – иона металла, лиганда и пептида – определяет его фармакокинетические свойства – распределение в организме, эффективность взаимодействия с опухолью и особенности выведения из организма [41]. По свойствам строения лиганды, входящие в состав радиофармпрепаратов, можно разделить на два класса: макроциклические и ациклические, структура для нескольких примеров приведена на Рис. 2.



Рис. 2. Циклические лиганды DOTA и NOTA; ациклические DTPA и EDTA

Особенностью циклических хелаторов является неизменность их геометрии в процессе образования комплекса, так как ИХ структурные части, взаимодействующие с катионом, выбраны таким образом, чтобы допускать эффективный обладают захват катиона. Ациклические лиганды большой подвижностью, и их геометрия меняется значительно в процессе образования комплекса. Таким образом, комплексообразование с циклическими лигандами требует меньших энергетических затрат по сравнению с ациклическими лигандами. Этот эффект называется макроциклическим [42]. Таким образом, для циклических лигандов характерны более высокие значения констант комплексообразования. Другим важным свойством процесса образования комплекса является время связывания при комнатной температуре или температура, необходимое для образования комплекса за требуемое время, которое энергией связано С промежуточных состояний (величиной энергетического барьера) в процессе образования комплекса. Для макроциклических лигандов эти значения существенно выше, чем для ациклических лигандов: 30-90 минут при температуре 60-90 градусов Цельсия против минут при комнатной температуре. Это приводит к тому, что макроциклические лиганды затруднительно использовать с короткоживущими изотопами или термочувствительными антителами.

Таким образом, при выборе нового лиганда для радиофармпрепарата требуется принимать во внимание следующие характеристики: количество металла, связывающееся с одной молекулой лиганда, скорость образования комплекса (при выбранной температуре), скорость его распада при попадании в организм, а также эффективность комплексообразования, определяемая характерным отношением концентраций металла и лиганда для эффективного образования комплекса в растворе (характеризуемая константой комплексообразования).

Широкое распространение на практике получили препараты, основанные на азакраун-лигандах (что значит, что в лиганде содержится цикл из 11 и более атомов, которых четырех - гетероатомы азота). Наличие ИЗ не менее сильно электроотрицательных гетероатомов (азота для азакраун-лиганда) и высокая подвижность структуры, а также большое число сайтов связывания способствует эффективному образованию комплексов данных соединений с металлами. Присоединение к атомам азота дополнительных групп может повлиять на координационные свойства лиганда. В частности, лиганд DOTA и его производные признаны «золотым стандартом» для связывания радионуклидов металлов [43]. Данный демонстрирует высокие значения логарифма константы лиганд комплексообразования с металлами (выше 20) при временах связывания 15-60 минут при температуре 25-100 градусов.

К недостаткам данного лиганда можно отнести длительное время образования комплекса, что может быть неприемлемо при использовании короткоживущих радионуклидов. В этой связи одной из задач, рассмотренных в рамках данной

работы, являлось исследование комплексообразования одного из новых лигандов, с одним из лантаноидов – европием.

1.2.4 Определение параметров комплексообразования по собственной люминесценции лиганда

При образовании комплексов металлов со сложными органическими лигандами, помимо изменения люминесцентных свойств металла, также могут иметь место и изменения люминесцентных свойств самого лиганда. Обычно такое изменение состоит в уменьшении интенсивности люминесценции лиганда при увеличении концентрации металла в растворе. Данный эффект носит в литературе название «тушение люминесценции». Одной из моделей, описывающей процесс тушения люминесценции является модель Штерна-Фольмера [45], позволяющая определять константу комплексообразования в системах, в которых протекает химическая реакция следующего типа:

 $F + Q \leftrightarrow FQ$

Для такой системы было показано, что интенсивность люминесценции раствора *F* в случае статического тушения (то есть, если комплекс не люминесцирует) и образования комплекса с константой комплексообразования *K* зависит от концентрации тушителя [Q] следующим образом:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K[Q]$$

Широкое распространение в литературе получило модифицированное логарифмическое выражение [46-50], описывающее реакции, в которых тушение происходит при присоединении нескольких ионов металла-тушителя:

$$F + nQ \leftrightarrow FQ_n$$

Для таких систем авторы обычно используют аппроксимацию наблюдаемого тушения люминесценции лиганда от концентрации металла-тушителя следующим соотношением:

$$\log\left(\frac{F_0}{F} - 1\right) = \log \mathbf{K} + n\log[\mathbf{Q}] \tag{1}$$

Здесь *n* – число сайтов связывания, приходящихся на одну молекулу лиганда. Аппроксимация экспериментальных результатов данной зависимостью часто дает значение *n* близкое к единице [46-50], сильно отличающееся от значений, получаемыми другими методами исследования. Данная проблема отмечается в обзорных публикациях, рассматривающих возможные причины такого расхождения. В рамках настоящей диссертационной работы была детально изучена возможность применения данной модели к одной из систем, в которой наблюдается комплексообразование органического лиганда – бычьего сывороточного альбумина с металлом-лантаноидом европием.

1.2.5 Комплексообразование лантаноидов в процессе жидкостной экстракции

Другим процессом, связанным координационными соединениями С лантаноидов и имеющим большое прикладное значение, является жидкостная экстракция [52-53]. Этот процесс основан на комплексообразовании металлов лантаноидов, первоначально растворенных в водной фазе, С лигандами, растворенными в органической фазе и слаборастворимыми воде. При В перемешивании двух этих фаз образуется обширная поверхность контакта, на которой идет образование комплексов. После дальнейшего разделения фаз металл в образованном органической комплексе оказывается В фазе, то есть экстрагированным.

Практическая важность данного процесса обусловлена следующим. Металлы данной группы являются востребованными в различных отраслях человеческой деятельности, среди которых научные исследования, медицинские и промышленные

применения[54-56]. При этом, в природе они, как правило, встречаются совместно. Несмотря на схожесть их химических свойств, имеют место и небольшие отличия, в том числе и в свойствах процесса комплексообразования, то есть в одинаковых условиях различные редкоземельные элементы экстрагируются по-разному. Это отличие и позволяет проводить разделение металлов и выделение отдельных металлов.

В общих чертах промышленный процесс выделения отдельного металла происходит по следующей схеме:

- Дробление и растворение кислотой породы, содержащий ряд РЗЭ. При этом получается исходный водный раствор, содержащий смесь всех представленных РЗ.
- Первичная экстракция РЗ элемента в условиях, при которых выход процесса наибольший. При этом возможен переход и других РЗ элементов в экстракт.
- Реэкстракция металлов органической фазы. Этот этап необходим в случае, если в экстракте велика доля примесных РЗ металлов. Данный этап может осуществляться, например, смешиванием экстракта с кислотой, за счет чего все металлы переходят в водный раствор.
- 4. Повторение этапов экстракции и реэкстракции для получения металла с заданной долей примеси.

Таким образом, экстракция – образование комплексов РЗЭ с лигандами на поверхности контакта водной и органической фазы – является практически значимым процессом. Для оптимизации данного процесса, требуется разработка лигандов, которые обладают большой специфичностью, то есть позволяют получить раствор с наиболее чистым металлом за наименьшее возможное количество итераций. В этой связи стоит задача синтеза и исследования новых органических

лигандов, обеспечивающих повышение эффективности экстракции. Вместе с этим процесс синтеза лигандов довольно трудоемок, поэтому важной является разработка метода прогнозирования свойств комплексообразования новых лигандов до этапа их синтеза. Для этого необходимы исследования, связывающие реально наблюдаемые параметры процесса комплексообразования, такие как дентантность лигандов и константа комплексообразования с параметрами лигандов, которые можно получить при построении математической модели. Построение и исследование такой связи являлось другой целью данного исследования.

1.2.6 Структурные изменения при высаливании в процессе органической экстракции

Высаливанием называется процесс, при котором одно из веществ раствора переходит в другую фазу при добавлении в раствор другого вещества. Высаливание в случае процесса экстракции проявляется в увеличении экстракции, то есть переходе вещества в фазу растворителя экстракта. Этот эффект широко используется при экстракции редкоземельных элементов различными лигандами. В качестве высаливателей очень часто используются нитраты металлов [57-58]. В основном они же используются при высаливании в процессе экстракции лантанидов трибутилфосфатом.

Известно, что трехвалентные ионы лантанидов Ln³⁺ в растворе нитратов образуют следующие соединения с трибутилфосфатом (ТБФ) : Ln(NO₃)₃*3ТБФ [59]. Уравнение реакции в данном случае выглядит следующим образом:

$$Ln_{aq}^{3+} + 3NO_{3aq}^{-} + 3TBP_{org} \leftrightarrow Ln(NO_3)_3 \cdot TBP$$

где ТВР - трибутилфосфат.

Также запишем реакцию отсоединения одного аквалиганда, которая потенциально может протекать в растворе:

$$Ln(H_2O)_{xaq} \leftrightarrow Ln(H_2O)_{x-1aq} + H_2O$$

Как уже было сказано выше, было определено, что эффективность экстракции меняется в зависимости от того, нитрат какого металла используется в качестве высаливателя. На это также указывает то, что для всех лантанидов константа разделения металлов, которая наблюдается при использовании нитратов металлов 1-3 группы, больше, чем при использовании азотной кислоты в качестве высаливателя. Также отмечается, что для нитратов металлов одной группы эта константа тем выше, чем выше располагается элемент в периодической таблице Менделеева (чем меньше номер периода металла). Например, при использовании нитрата лития в качестве высаливателя эффективность экстракции выше, чем при применении нитрата натрия. Это объясняется тем, что при добавлении различных катионов меняется активность воды (характеристика, описывающая доли свободной и связанной воды в растворе), т.е. нитраты лантанидов образуются эффективнее (увеличивается и эффективность экстракции). Таким образом, образовываются аквакомплексы с числом молекул воды в первой координационной сфере меньшим, отсутствии высаливателя, происходит чем В то есть так называемая дегидратация[60] - процесс отделения молекул воды от комплекса лантанида в водном растворе.

Также на дегидратацию тербия при добавлении катионов металлов указывает зависимость логарифма коэффициента распределения от энтальпии гидратации катиона металла, полученная нашими коллегами с Химического факультета, приведенная на рисунке 3.



Рис. 3. Зависимость логарифма коэффициента распределения от энтальпии гидратации катиона металла в случае добавления 1М (зеленые кружки) и 2 М (синие кружки) нитратов различных металлов.

Энтальпия гидратации - изменение энтальпии, которым сопровождается гидратация (присоединение молекул воды к веществу) одного моля вещества. Чем ниже это значение, тем выше скорость данной реакции (на графике данные значения являются отрицательными - наименьшее наблюдается для лития). На рисунке представлены две зависимости при различных значениях концентрации лиганда - 1 и 2 моль/л (синим и красным цветом). Как видно из графика, зависимость является практически линейной. Значения энтальпии гидратации приведены по [61].

Таким образом, одной из задач исследования стала проверка гипотезы дегидратации лантаноидов в процессе высаливания методами люминесцентной спектроскопии, а также установление связи наблюдаемых структурных и фотофизических процессов.

Глава 2. Исследование фотофизических процессов в координационных соединениях уранила

2.1 Модель бимолекулярной дезактивации возбужденного состояния

Для описания экспериментов использовались следующие представления. При возбуждении уранила и комплексов излучением с длиной волны 266 или 355 нм он переходит в возбужденное состояние, из которого безызлучательно релаксирует за время порядка 10 наносекунд в первое возбужденное состояние со временем жизни порядка микросекунд. В таком случае можно считать, что поглощение одного кванта накачки переводит уранил в первое возбужденное состояние, то есть сечение волны возбуждения поглощения на длине описывает процесс перевода невозбужденного уранила в первое возбужденное состояние. В дальнейшем это сечение будет обозначаться о. Уранил из первого возбужденного состояния переходит в основное в результате излучательного и безызлучательного процесса, скорости которых равны k_r и k_{nr} соответственно. При этом собственное время жизни в возбужденном состоянии равно обратному значению суммы этих скоростей и будет обозначаться *т*. Вероятность перехода из возбужденного состояния в основное по излучательному каналу может быть вычислена как отношение скорости излучательного перехода к суммарной скорости перехода в основное состояние и по определению равна квантовому выходу флуоресценции η

Составим кинетические уравнения для населенностей уровней уранила с учетом парных взаимодействий.

Рассмотрим объем V, содержащий N частиц, на который падает однородное возбуждающее излучение с плотностью потока фотонов F. Пусть сечение возбуждения частицы равно σ , время жизни возбужденного состояния частицы $\tilde{\tau}$. Количество частиц в возбужденном состоянии обозначим N_3 , в основном – N_1 .

В случае если сближение частиц приводит к дезактивации возбуждения, в кинетических уравнениях появятся слагаемые, связанные с этим процессом. В качестве модели взаимодействия выберем модель жестких шаров: будем считать, что взаимодействие происходит мгновенно при сближении ионов до определенного расстояния. Также будем считать, что при взаимодействии двух возбужденных частиц или возбужденной частицы и невозбужденной происходит дезактивация одного возбуждения. Если одна частицы совершает vT взаимодействий за время T, то N частиц в окрестности этой частицы совершит NvT взаимодействий. Для ситуации взаимодействия двух частиц одного сорта в количестве взаимодействий будет возникать коэффициент 1/2, так как каждое столкновение оказывается учтено дважды.

Для числа возбужденных ионов получим выражение

$$\dot{N}_{3} = F(t) \sigma (N_{1} - N_{3}) - N_{3}/\tilde{\tau} - v_{31} N_{3} - v_{33} N_{3}^{2}/2$$

Задача о расчете частоты столкновений молекул в растворе рассматривалась в литературе в связи с задачами о полимеризации и тушении люминесценции молекулами сторонних тушителей, и для диффузно ограниченных систем выражение для частоты столкновений имеет вид

$$\nu = 4\pi DRn_0$$
,

где *D* – коэффициент взаимной диффузии молекул люминофора и тушителя, *R* – эффективный радиус взаимодействия, *n*₀ – концентрация тушителя в растворе.

Подставив это выражение в предыдущее, получим

$$\dot{N}_3 = F \sigma (N_1 - N_3) - N_3 / \tilde{\tau} - 4\pi DR N_1 N_3 / V - 4\pi DR N_3^2 / 2V$$

Разделим уравнение на полное число частиц N, обозначим n = N/V, $n_1 = N_1/N$, $\xi = N_3 / N$, получим

$$\dot{\xi} = F \sigma (1 - \xi) - \frac{\xi}{\tau} - \gamma \xi^2$$
, (2)

где

$$1 / \tau = 1 / \tilde{\tau} + 4\pi n D R_{31}, \tag{3}$$

$$\gamma = 2\pi n D (R_{33} - 2R_{31}) \tag{4}$$

масштабы Оценим скоростей, описывающие диффузно-ограниченные Коэффициент диффузии возбужденных процессы в выражении выше. И невозбужденных ионов примем равным $4 \cdot 10^{-6}$ см²/с, соответствующим данным для диффузии уранила в водном растворе [62], расстояние взаимодействия двух ионов примем равным удвоенному размеру иона: 0.3 нм. Концентрацию будем оценивать величиной 10^{-4} M = $6 \cdot 10^{16}$ см⁻³, характерной для экспериментов. В таком случае $\nu = 4\pi DRn_0 = 0.12 \text{ мкс}^{-1}$, таким образом, по нашим оценкам столкновительные процессы должны проявляться в кинетике люминесценции на временах порядка 10 мкс.

Опишем, каким образом вид зависимостей кинетики люминесценции будет зависеть от интенсивности возбуждающего излучения.

Рассмотрим процесс возбуждения раствора уранила лазерным импульсом с длительностью порядка 10 нс. В силу оценок, приведенных выше, на этапе возбуждения выражение (2) можно (пренебрегая медленными процессами дезактивации возбуждения на этапе возбуждения) упростить до:

$$\dot{\xi} = F(t)\sigma \left(1 - \xi\right)$$

Такое выражение элементарно интегрируется:

$$\xi(t) = 1 - \exp\left(-\sigma \int_{-\infty}^{\infty} F(t') dt'\right)$$
Значит после завершения возбуждающего импульса

$$\xi^0 = 1 - \exp\left(-\sigma \int F(t)dt\right)$$

Переобозначим F(t) = F f(t) таким образом, чтобы для временной части выполнялась нормировка

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(t) dt = \int_{T_p} f(t) dt = \tau_p$$

Тогда

$$\xi^0 = 1 - \exp(-F \sigma \tau_p) \tag{5}$$

После действия импульса согласно (2) кинетика будет описываться

$$\dot{\xi} = -\frac{\xi}{\tau} - \gamma \,\xi^2,\tag{6}$$

тогда

$$\xi(t) = \frac{\xi^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)}{1 + \gamma \tau \xi^0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right)}$$
(7)

Для $F \sigma \tau_p \ll 1$ из выражения (5) следует $\xi^0 = F \sigma \tau_p$. Из выражения (7) видно, что для $\gamma \tau n_3^0 \ll 1$ кинетика является чисто экспоненциальной, такое условие будет удовлетворено для $F \tau_p \ll (\gamma \tau \sigma)^{-1}$. Таким образом, вид кинетики дезактивации возбужденного состояния будет зависеть от интенсивности возбуждающего излучения: при низких интенсивностях кинетика имеет экспоненциальный вид, при больших значениях интенсивности кинетика становится неэкспоненциальной.

Отметим, что для случая, в котором возбужденное состояние уранила не взаимодействует с невозбужденным можно выбрать в выражениях (3, 4) R_{31} равным нулю, а если учесть, что коэффициент взаимной диффузии для двух одинаковых молекул равен удвоенному собственному коэффициенту диффузии данной молекулы, то (4) примет вид

$$\gamma = 4\pi n D R, \tag{8}$$

где R – эффективный радиус взаимодействия возбужденных ионов, D - собственный коэффициент диффузии уранила.

Кинетика числа фотонов флуоресценции связана с кинетикой возбужденного состояния простым выражением:

$$I(t) = N_3(t)k_r = N\,\xi(t)k_r$$

Таким образом, интенсивность флуоресценции в начальный момент времени равна

$$I^{0} = N \xi^{0} k_{r} = N k_{r} (1 - \exp(-F \sigma \tau_{p}))$$

Для случая малых плотностей потока возбуждающего излучения кинетика флуоресценции примет вид

$$I(t) = N F \sigma \tau_p \exp(-t/\tau) k_r$$

Если учесть, тот факт, что различные комплексы присутствуют в растворе одновременно, уравнения, входящие в систему кинетических уравнений, описывающих процессы возбуждения и релаксации, будут иметь вид аналогичный уравнению (2), однако они усложнятся перекрестными слагаемыми, учитывающими столкновения различных комплексов.

При этом это не изменит оценок, сделанных выше: для малых потоков возбуждающих фотонов кинетики релаксации будут иметь экспоненциальный вид, а для времен, малых по сравнению с τ_i , $\gamma_i^{-1} \sim (D n R)^{-1}$ изменениями населенностей после возбуждающего импульса можно пренебречь.

2.2 Наблюдение эффекта аннигиляции возбужденных состояний

В большинстве работ, посвящённых исследованию кинетики затухания флуоресценции урана и его комплексов в воде, для возбуждения используются импульсы лазерного излучения со следующими характерными параметрами: длина волны 266 нм, длительность импульса порядка 10 нс, энергия в импульсе 1-4 мДж. Взяв сечение поглощение равным, согласно [21-22], $\sigma = 0.8 \cdot 10^{-18}$ см², получим, что показатель экспоненты в (5) равен 1 в случае диаметра сечения лазерного пучка порядка 1 мм. Далее, положив *R* в (8) равным по порядку величины 3 Å – характерному значению удвоенного радиуса комплекса урана(VI) [63] – получим при [UO₂²⁺] = 10^{-4} М значение $\gamma \sim 10^5$ с⁻¹. Проведенные оценки показывают, что при характерных для эксперимента параметрах интенсивности возбуждающего излучения и концентрации урана вкладом второго слагаемого в (6) нельзя пренебречь, и диффузионно-обусловленная аннигиляция возбужденных состояний существенным образом влияет на вид кинетики затухания флуоресценции на ее начальном участке, определяемом условием $\gamma \tau \xi^0 \ge 1$ (см. выражение 7).

Задачей данного исследования являлось экспериментальное обнаружение и исследование описанного процесса для образцов, содержащих комплексы уранила.

2.2.1 Экспериментальная установка

В данном эксперименте для возбуждения флуоресценции комплексов уранила использовалась лазерное излучение со следующими параметрами: длина волны 266 нм (четвертая гармоника излучения лазера на ИАГ:Nd), длительность импульса 10 нс, энергия в импульсе 2 мДж, частота следования импульсов 10 Гц. Излучение

лазера фокусировалось внутрь кварцевой кюветы с образцом размером 1x1x4 см через ее дно кварцевой линзой с фокусным расстоянием 10 см (Рис 4). Мощность лазерного излучения контролировалась термоэлектрическим датчиком (Ophir, Israel). Сигнал флуоресценции, распространяющейся под углом 90 градусов (в некотором телесном угле), собирался световодом с диаметром 600 мкм и регистрировался ССD-камерой с усилителем яркости (Дельтатех, Россия), присоединенной к полихроматору (Азовский оптомеханический завод, Россия), позволявшей измерять спектры флуоресценции с временным разрешением.



Рис. 4. Схема лазерного флуориметра, использовавшегося для измерения кинетик флуоресценции комплексов урана(VI) (слева) и блока фокусировки излучения и светосбора (справа).

При измерении кинетик затухания флуоресценции длительность стробирующего импульса составляла 2.5 мкс, а точность установки задержки его относительно лазерного импульса составляла 50 нс. Для измерения сигнала комбинационного рассеяния воды, использовавшегося в качестве референсного сигнала, интенсивность которого пропорциональна энергии лазерного излучения, ширина стробирующего импульса выставлялась равной 100 нс, а момент начала регистрации совпадал с приходом лазерного импульса.

Кинетики затухания флуоресценции комплексов урана измерялись при разных положениях перетяжки лазерного луча относительно приёмного световода, таким образом интенсивность возбуждающего излучения в объеме, из которого детектировалась флуоресценция, варьировалась в диапазоне 10^5-10^9 BT/cm². Точность установки положения перетяжки относительно световода была не хуже 0.2 мм.

Ширина перетяжки в области световода измерялась путем фотографирования кюветы с флуоресцирующим образцом СМОЅ камерой с точностью не хуже 10%.

2.2.2 Материалы и образцы

Для приготовления образцов использовалась деионизованная вода Millipore, был приготовлен основной раствор урана(VI), содержащий 0.1 М уранила и 1 М HClO₄. Аликвота данного раствора добавлялась в 15 мл раствора с ионной силой 0.1 и различными концентрациям NaF. Для поддержания ионной силы раствора использовался некомплексующий фоновый электролит NaClO₄. Для иллюстрации эффекта аннигиляции был выбран раствор с концентрациями [NaF] = $2 \, 10^{-3}$ и [UO₂²⁺] = 10^{-4} М. В растворе с указанными концентрациями компонентов доминирующим видом является (UO₂F₂)_{ад}.

2.2.3 Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис 5 приведены кривые затухания флуоресценции образца, измеренные при разном расстоянии Δ между перетяжкой и приёмным световодом, и, следовательно, при разной интенсивности возбуждающего излучения в объеме детектирования сигнала. Каждая точка приведенных кинетических кривых была получена интегрированием соответствующего спектра флуоресценции по длине волны. Отметим, что сдвиг положений максимумов спектров, полученных при задержках 0.5 мкс и 200 мкс относительно возбуждающего импульса при одном значении интенсивности не превосходил 0.5 нм, а форма спектров, снятых при задержке 0.5 мкс для различных интенсивностей, не различалась. Данный факт свидетельствует о доминирующем флуоресцентном вкладе одного и того же комплекса во всех измеренных спектрах.



Рис. 5. Кинетики затухания флуоресценции образца, полученные при разном расстоянии Δ между перетяжкой и приёмным оптоволокном. Все кривые нормированы на интенсивность в первой точке, измеренной при задержке 0.5 мкс относительно возбуждающего импульса.

Как видно, на начальном участке (от 0.5 мкс до 50 мкс) наклон кривых и, следовательно, скорость дезактивации возбужденного состояния отличается заметным образом для разных значений расстояния Δ , соответствующих разным значениям интенсивности лазерного излучения в объёме, из которого регистрируется флуоресценция. Так, при $\Delta \geq 19.5$ мм нормированные на интенсивность в первой точке кривые совпадают и могут быть аппроксимированы выражением

$$I = \sum_{i=1}^{M} A_i e^{-t/\tau_i}$$

с числом компонент M = 1 и значением $\tau = 112.3\pm1.3$ мкс, тогда как для $\Delta = 4.5$ мм кривая не является моноэкспоненциальной и аппроксимация тем же выражением для M = 2 дает значения $\tau_I = 13.4 \pm 0.6$ мкс, $\tau_2 = 97.0 \pm 1.5$ мкс. Появление при увеличении интенсивности накачки I на начальном участке кривой затухания флуоресценции компоненты с большей скоростью релаксации может быть объяснено в рамках эффекта аннигиляции возбужденных состояний. При малых значениях I доля возбужденных комплексов после окончания лазерного импульса ξ^0 мала, соответственно, мало и второе слагаемое в (6), поэтому кривые при $\Delta \ge 19.5$ мм совпадают. При увеличении I величина ξ^0 растет, среднее расстояние между возбужденными комплексами уменьшается и, в результате, увеличивается вероятность их диффузионного сближения с последующим тушением, вызванным переносом энергии между возбужденными комплексами – аннигиляцией. На рис. 5 отсутствует кривая затухания флуоресценции для $\Delta = 0$. Обнаруженная нами особенность для $\Delta = 0$ будет обсуждена ниже.

Обработка экспериментальных зависимостей проводилась следующим образом. Кинетика, снятая для $\Delta = 39.5$ мм, т.е. при минимальной интенсивности возбуждающего излучения $I = 2 \cdot 10^5$ BT/cm² в регистрируемом объёме была аппроксимирована моноэкспоненциальным затуханием с временем $\tau^0 = 112.3 \pm 1.3$ мкс. Для остальных кривых производилась аппроксимация формулой (7) (см. рис. 2), при этом время жизни возбуждённого состояния в отсутствие эффекта аннигиляции τ фиксировалось равным τ^0 , а восстанавливался параметр $\gamma \xi^0$. Одновременно, производилась оценка доли возбужденных комплексов ξ^0 по формуле (5). Полученные в результате аппроксимации по формуле (7) значения $\gamma \xi^0$ и значения ξ^0 , рассчитанные по (5), приведены в таблице 1 для трех положений перетяжки Δ . Параметр γ получен делением восстановленных параметров $\gamma \xi^0$ на соответствующие рассчитанные значения ξ^0 .

Таблица 1. Параметры, полученные путем расчета по формуле (5) и при аппроксимации кривых затухания флуоресценции по формуле (7); *S* и I – площадь и интенсивность лазерного пучка в области светосбора.

Δ , mm	$S, 10^{-2} \text{ cm}^2$	$I, 10^6 \mathrm{Bt/cm}^2$	ξ^{0} (5)	$\gamma\xi^0 \tau^0$ (7)	$\gamma, 10^4 c^{-1}$
9.5	1.65	3.6	0.18	0.88	4.6
7.0	0.88	6.8	0.31	1.29	3.8
4.5	0.34	17.6	0.61	2.22	3.3

Смысл произведения $\gamma \xi^0 \tau^0$, входящего в (7), – отношение скорости дезактивации возбуждённого состояния в отсутствие аннигиляции и скорости, обусловленной аннигиляцией. Усреднение приведенных в Таблице 1 значений параметра γ дает $\langle \gamma \rangle = (3.9 \pm 0.6) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$, а соответствующее ему значение радиуса столкновительного (обменного) взаимодействия получается, согласно (8), равным $\tilde{r} = (1.3 \pm 0.2)$ Å. Полученный результат меньше, чем радиус комплексов уранила [63], что может указывать на тот факт, что перенос энергии происходит не при каждом столкновении.

На рис 6 приведены зависимости восстановленного из кривых затухания флуоресценции параметра $\gamma \xi^0 \tau^0$ и интенсивности флуоресценции в первой точке кинетической кривой A_0 (при задержке 0.5 мкс) от расстояния Δ между перетяжкой лазерного луча и световодом. Отметим, что приведенная на рис 6 зависимость интенсивности флуоресценции нормирована на референс – сигнал комбинационного рассеяния (КР) воды. Данная процедура выполнялась с целью исключения трудноконтролируемых факторов, влияющих на интенсивность сигнала. Интенсивность сигнала КР I_{RS} при неизменности энергии лазерного излучения в объеме светосбора для всех положений перетяжки должна была быть постоянной, однако в эксперименте данное предположение выполнялось не всегда, в частности, наблюдалось падение сигнала в области $\Delta < 9.5$. Этот факт будет подробно рассмотрен ниже.



Рис 6. Зависимость параметра $\gamma \xi^0 \tau^0$ и нормированная на сигнал КР воды интенсивность в первой точке кривых затухания флуоресценции $A_0/I_{\rm RS}$ (при задержке 0.5 мкс относительно возбуждающего импульса) от положения перетяжки Δ .

Симметрия рис 6 относительно перетяжки имеет место в силу симметрии схемы светосбора. В представленной на рис 6 зависимости наблюдается следующая картина: сначала, по мере приближения перетяжки к приёмному световоду, происходит рост скорости дезактивации возбужденных состояний и величины A_0/I_{RS} . Первый факт согласуется с процессом аннигиляции, а падение амплитуды можно отчасти объяснить, пользуясь формулой (5). В случае малых значений ξ^0 величина

амплитуды регистрируемого сигнала не должна зависеть от Δ : уменьшение объема, из которого производится сбор сигнала, компенсируется ростом ξ^0 . Если же в системе есть насыщение, связанное с обеднением основного состояния ($\xi^0 \sim 1$), то амплитуда должна падать по мере приближения к перетяжке, так как при этом уменьшается и объем сбора сигнала. Отметим, что падение амплитуды не может быть объяснено наличием в системе аннигиляции, так как она не успевает проявиться на масштабах порядка 1 мкс: для характерных для данной работы значениях параметров $\tau \sim 100$ мкс, $\gamma^{-1} \sim 10$ мкс вторым и третьим слагаемыми в правой части (2) можно пренебречь.

В области перетяжки ($|\Delta| < 2$ мм), где интенсивность возбуждающего излучения максимальна ($I \sim 10^9$ Вт/см²), наблюдается резкое падение скорости дезактивации возбужденного состояния на начальном участке кинетики $\gamma \xi^0$, и кривые затухания флуоресценции принимают вид, близкий к виду кривых, снятых при больших Δ и, соответственно, малых ξ^0 . Мы объясняем этот факт появлением в системе дополнительного процесса – двухфотонной ионизации воды, которая может приводить к оптическому пробою и образованию плазмы.

На рис 7 приведена зависимость энергии лазерного излучения, прошедшего через кювету с образцом, в зависимости от положения перетяжки Δ.



Рис. 7. Зависимость энергии лазерного излучения, прошедшего через кювету, от положения перетяжки Δ.

Как видно, в случае, когда перетяжка располагается внутри объема образца, наблюдается падение прошедшей энергии примерно в два раза в сравнении со случаем, когда перетяжка находится над поверхностью воды. Наблюдаемую зависимость можно объяснить затратой энергии на ионизацию воды и рассеянием лазерного излучения на образующейся плазме. Переходная область в районе значений $\Delta \sim -10$ мм соответствует прохождению области лазерного излучения со значениями интенсивности, достаточными для ионизации воды, через поверхность мениска.

Одновременно с падением скорости дезактивации возбужденных состояний при $|\Delta| < 2$ мм (рис 6) наблюдалось увеличение интенсивности рассеяния на несмещенной частоте (266 нм) не менее, чем на два порядка. Основываясь на вышеприведенных фактах, можно предположить, что падение значений $\gamma \xi^0$ и нормированной на сигнал КР амплитуды кинетики затухания флуоресценции $A_0/I_{\rm RS}$ в области перетяжки связано с ионизацией воды и сопутствующими ей процессами, как то падение интенсивности накачки, экранировка флуоресценции из области с высокой концентрацией сгенерированных электронов и, возможно, фотохимические процессы с участием комплексов урана.

Отметим, что в рассматриваемом эксперименте могли иметь место и другие многофотонные процессы, а именно процессы, протекающие с ионами уранила. Вполне возможно, что в наших экспериментах имело место двухфотонное или последовательное двухфотонное (резонансное) поглощение, однако в нашем представлении уранил, возбужденный в высокие энергетические состояния, релаксирует в первое возбужденное (флуоресцентное) состояние на временных промежутках, значительно меньших, чем время жизни флуоресценции или временного масштаба, соответствующего процессу аннигиляции. Такой процесс не мог принципиально сказаться на виде флуоресцентной кривой.

2.3 Исследование концентрационной зависимости скорости аннигиляции

2.3.1 Постановка эксперимента

Для подтверждения природы наблюдаемого эффекта диффузионноограниченной бимолекулярной аннигиляции в рамках данной работы были проведены эксперименты, устанавливающие зависимость скорости данного процесса от полной концентрации уранила в растворе. По сравнению с первым экспериментом по наблюдению процесса аннигиляции, нами были внесены изменения в состав исследуемых образцов и схему светосбора люминесцентного отклика раствора.

Проведение исследования зависимости скорости аннигиляции для фторидных растворов затруднено тем фактом, что при увеличении концентрации уранила в растворе, имеет месть перераспределение форм комплексов, а именно уменьшение доли комплекса UO_2F_{2aq} и увеличение доли UO_2F^+ . Данный эффект можно было бы

компенсировать увеличением доли фтора в растворе, добиваясь при этом того, чтобы концентрация двухфторидного комплекса была максимальной в сравнении с другими формами, однако нами был выбран более простой способ с точки зрения приготовления растворов.

Идея данного метода проста и состоит в насыщении первой координационной сферы лигандами, то есть полной замене молекул воды в ней на анионы лиганда. При выбранных значениях концентрации уранила (более 10^{-4} M), которые обуславливались чувствительностью схемы регистрации люминесценции образца, такой подход невозможен для комплексов уранила со фтором, поскольку при добавлении концентрации фторида натрия на уровне предела растворимости, в растворе по-прежнему присутствуют комплексы уранила в первой координационной сфере которых, имеются молекулы воды. Эту проблему можно решить выбрав более "сильный" лиганд, например, сульфат. Оказывается, что при концентрации сульфата в растворе, равной 1 М, в широком диапазоне концентраций уранила доминирующей формой является трехсульфатный комплекс UO₂(SO₄)₃.

Для исследования зависимости скорости аннигиляции возбужденных состояний уранила от концентрации были выбраны сульфатные комплексы уранила. Из литературы известно, что для комплекса уранила $UO_2(SO_4)_3^{2-}$ время жизни возбужденного состояния составляет 18.1 ± 0.8 мкс. Также известно, что при увеличении количества анионов сульфатов в первой координационной сфере, происходит рост времени жизни возбужденного состояния.

При низкой интенсивности возбуждающего излучения, наблюдаемые времена жизни исследуемых образцов, совпадали со значением известным из литературы, а также незначительно отличались друг от друга, из чего мы сделали вывод о том, что в растворе в основном представлен один и тот же комплекс.

Известно, что сульфатные комплексы уранила обладают временем жизни возбужденного состояния на порядок меньшим, чем комплексы уранила со фтором, таким образом при одинаковой концентрации комплексов уранила эффект аннигиляции возбужденных состояний будет менее выраженным в случае комплексов с сульфатами. В этой связи значение минимальной концентрации уранила в растворе было выбрано на порядок большим, чем в первоначальном эксперименте с фторидом.

Наблюдение эффекта аннигиляции в растворе с комплексом уранила с другим лигандом одновременно позволил подтвердить то, что эффект, определяющий отличие вида кинетик дезактивации возбужденного состояния при высокой и низкой интенсивности возбуждающего излучения не является частным свойством комплекса, выбранного для первоначального эксперимента.

2.3.2 Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки, использованной в данном эксперименте в основном повторяет схему эксперимента по наблюдению эффекта аннигиляции возбужденных состояний В растворе, содержащем комплекс UO_2F_{2aq} . К существенным отличиям можно отнести следующие. Во-первых, для возбуждения люминесценции уранила использование излучения третьей гармоники Nd:YAG лазера с длиной волны возбуждения 355 нм. Данная длина волны соответствует минимуму в спектре поглощения уранила, что позволяет проводить измерения при высоких концентрациях уранила в отсутствии эффекта ослабления накачки за счет поглощения раствором. Во-вторых, для увеличения пространственного разрешения системы светосбора, была использована схема, приведенная на рисунке 8.



Рис. 8. Схема светосбора в эксперименте по наблюдению аннигиляции возбужденных состояний сульфатных комплексов уранила.

Как видно из схемы, люминесцирующий объем образца в кювете (слева на рисунке) с помощью линзы с фокусным расстоянием 2 см, расположенным на расстоянии двух фокусных расстояний от оси луча возбуждающего излучения, проецировался на торец собирающего световода (справа на рисунке). В результате чего светосбор осуществлялся из объема высотой около 1 мм, в котором изменение интенсивности возбуждающего излучения за счет фокусировки было мало.

2.3.3 Материалы и экспериментальные образцы

Для определения зависимости скорости дезактивации возбужденного состояния уранила от его полной концентрации в растворе был приготовлены пять образцов с изменяющейся концентрацией уранила в диапазоне $10^{-3} - 10^{-2}$ M с постоянными значениями концентрации сульфата [SO₄²⁻] = 0.9 M, pH 2, ионной силой раствора 2 M.

2.3.4 Результаты и обсуждение

В ходе эксперимента аналогично параграфу выше, были произведены измерения кинетик люминесценции данных растворов в диапазоне временных задержек 0-20 мкс относительно возбуждающего импульса. Аналогично эксперименту, была проведена аппроксимация экспериментальных кривых, в результате получены значения параметров τ^0 , $\gamma \xi^0 \tau^0$.

При минимальной интенсивности возбуждающего излучения кинетические кривые имеют моноэкспоненциальный вид, причем для всех значений концентрации время дезактивации возбужденного состояния составляет 18 ± 1 мкс, из чего можно Во-первых, значение соответствует сделать следующие выводы. данное литературным данным для времени жизни возбужденного комплекса уранила с тремя анионами-сульфатами. Во-вторых, то, что время жизни возбужденного состояния уранила не зависит от концентрации уранила, указывает на тот факт, что эффективный радиус тушения при взаимодействии возбужденного И невозбужденного состояния уранила мал, иными словами, возбужденное состояние не тушится уранилом в основном состоянии. По измеренным значениям площади поперечного сечения пучка, измеренной энергии возбуждающего импульса и известной длительности лазерного импульса, было рассчитано значение интенсивности возбуждающего излучения в области светосбора, соответствующим разным положениям фокусирующей линзы. В результате были получены зависимости $\gamma \xi^0 \tau^0$ от интенсивности, они представлены на рисунке 9.



Рис. 9. Зависимости параметра $\gamma \xi^0 \tau^0$, описывающего отношение скорости аннигиляции возбужденных состояний к скорости дезактивации в отсутствие парных процессов от интенсивности возбуждающего излучения при различных интенсивностях концентрациях уранила (кружки). Сплошные линии – аппроксимации зависимостей линейной функцией в области интенсивностей ниже интенсивности оптического пробоя воды.

После этого, используя измеренные значения оптической плотности данных растворов и рассчитав значение сечения поглощения, из данных экспериментальных зависимостей были получены значения γ для всех кривых, соответствующих разным полным концентрациям трехсульфатного комплекса уранила в растворе. График зависимости γ от полной концентрации *n* приведен на рисунке



Рис. 10. График зависимости скорости бимолекулярной дезактивации γ от полной концентрации комплекса уранила в растворе n

Видно, что полученная зависимость линейна, что подтверждает гипотезу, объясняющую отклонение кинетик от экспоненциального вида при интенсивном лазерном возбуждении механизмом аннигиляции возбужденных состояний. Тангенс угла наклона данного графика, равный $4\pi DR$ (см. выражение 8) позволяет оценить радиус взаимодействия, приводящего к парной дезактивации. В качестве значения коэффициента диффузии комплекса уранила было выбрано значение 7.6 см²/с [64]. Полученная таким образом оценка радиуса взаимодействия составляет величину R = 2.51 ± 0.07 A, что сопоставимо с масштабом размера комплекса уранила и свидетельствует в пользу столкновительного обменного механизма дезактивации возбужденного состояния.

2.4 Выводы к главе 2

В результате проведенных исследований процесса дезактивации возбужденных состояний комплексов уранила при интенсивном лазерном излучении, можно сделать следующие выводы:

- 1. При возбуждении образцов водных растворов, содержащих комплексы уранила в концентрациях выше 5 10⁻⁴ М при возбуждении лазерными импульсами на длинах длина волн 266 и 355 нм в диапазоне интенсивностей возбуждающего излучения 10⁶-10⁸ Вт/см² в кинетике затухания люминесценции (и, следовательно, кинетике дезактивации возбужденного состояния) наблюдается изменение по сравнению с кинетическими кривыми, получаемыми при более низких интенсивностях возбуждающего излучения.
- Данные наблюдения могут быть объяснены реакцией диффузионноограниченной парной дезактивации возбужденных состояний уранила – аннигиляцией возбужденных состояний уранила.
- 3. Скорость аннигиляции пропорциональна концентрации урана(VI) в растворе, что подтверждается экспериментальными наблюдениями для трехсульфатных комплексов уранила UO₂(SO₄)₃²⁻ в диапазоне концентраций уранила 10⁻³- 10⁻² М. Это позволяет развить безэталонный флуоресцентный метод определения концентрации урана.
- 4. Полученная из концентрационной зависимости скорости аннигиляции возбужденных состояний сульфатных комплексов образом оценка радиуса взаимодействия составляет величину R = 2.51 ± 0.07 A, которая сопоставима с масштабом размера комплекса уранила и свидетельствует в пользу столкновительного обменного механизма дезактивации возбужденного состояния.

Глава 3. Исследование фотофизических процессов в координационных соединениях лантаноидов

3.1 Формулировка задач

Как уже упоминалось выше, комплексы редкоземельных элементов встречаются в широком кругу важных процессов, а изучение особенностей процесса комплексообразования представляют собой интересную и важную задачу.

В рамках данной работы можно выделить следующие направления исследований:

- определение стехиометрии комплексов, образующихся в различных процессах
- определение констант комплексообразования
- влияние средних (макроскопических) свойств раствора на процесс комплексообразования

В связи с указанными направлениями исследования были рассмотрены следующие задачи:

- исследование комплексообразования РЗЭ с лигандами позволяющими их использования для разработки радиофармпрепаратов
- исследование процесса комплексообразования РЗЭ с компонентами плазмы крови
- исследование процессов комплексообразования РЗЭ в процессе жидкостной экстракции
- исследования влияния свойств раствора на РЗЭ, проявляющего в процессе жидкостной экстракции

Указанные задачи будут подробнее объяснены в следующих параграфах.

3.2 Исследование комплексообразования РЗЭ с лигандами радиофармпрепаратов

Как уже упоминалось выше, для применения в составе радиофармпрепаратов короткоживущих изотопов, требуется сократить время связывания по сравнению с лигандом, являющимся стандартным в радиофармпрепаратах – DOTA. Для этого требуется поиск альтернативных лигандов. В рамках данной работы исследовались комплексы бензо-диаза-краун дикарбоновой кислоты H_2L и Eu^{3+} как представителя методами стационарной И время-разрешённой лазерной лантаноидов флуоресцентной спектроскопии. Результаты наших экспериментов сопоставлялись с результатами экспериментов ПО спектроскопии рентгеновского поглощения (EXAFS) и квантово-химического моделирования.

Структурно выбранный лиганд H_2L отличает то, что в нем присутствует меньшее количество СООН групп (см. Рис. 11), удерживающих катион в области центра гетероцикла, чем в DOTA, что, как ожидалось, приведет к уменьшению времени образования комплекса с одновременным уменьшением константы комплексообразования.



Рис 11. Структура исследуемого лиганда Н₂L

3.2.1 Материалы и образцы

Для определения константы комплексообразования и характеризации координации комплекса металла РЗ с выбранным лигандом были приготовлен ряд растворов с постоянными значениями концентрации европия 5 10^{-5} M, pH 6, ионной силы 0.1 M и отличающимися концентрациями лигнада **H**₂L в диапазоне $10^{-5} - 10^{-3}$ M, а также раствор без лиганда.

3.2.2 Стационарная флуориметрия

Флуоресценция указанные образцов измерялась с использованием лампового флуориметра при длине волны возбуждающего излучения 394 нм и значениях ширины спектральных щелей систем возбуждения и регистрации, равных 5 нм, с шагом 1 нм и накоплением сигнала в каждой точке 0.1 с.

Поскольку лиганд обладает собственной люминесценцией, для работы со спектрами люминесценции европия, из измеренный спектров с помощью интерполяции вычиталась люминесценция лиганда. В результате были получены спектры люминесценции европия, представленные на рис. 12.



Рис. 12. Спектры люминесценции растворов комплексов европия с лигандом

Видно, что в соответствии с литературными данными, можно выделить два интенсивных пика, соответствующих переходам ${}^{5}D_{0} - {}^{7}F_{1}$ (590 нм), ${}^{5}D_{0} - {}^{7}F_{2}$ (615 нм). Действительно, интенсивность линии, соответствующей второму переходу, существенно меняется при изменении концентрации лиганда, то есть при образовании комплекса. Для построения зависимости интенсивности пиков от концентрации, мы аппроксимировали данные спектры суммой двух гауссовых пиков. В результате были получены следующие кривые.

Зависимость амплитуды пика A₂ от концентрации лиганда является суммой зависимостей амплитуд пика свободного европия и связанной формы, каждая из которых является произведением доли данной формы и амплитуды пика в случае, если данная форма - единственная в растворе:

$$A_{2}([L]_{tot}) = \alpha A_{2}^{Eu} + (1 - \alpha) A_{2}^{EuL}$$
$$\alpha = \frac{[Eu]}{[Eu]_{tot}} = \alpha([L]_{total}, K_{ML}),$$

где $A_2^{\rm Eu}$ – интенсивность второго пика для раствора чистого европия в растворе с выбранной концентрацией европия, $A_2^{\rm EuL}$ – интенсивность второго пика комплекса европия в растворе, в котором весь европий находится в комплексе, α - доля свободного катиона европия в растворе.

Для определения константы комплексообразования методом наименьших минимизация невязки квадратов производилась модельной зависимости и наблюдаемых эксперименте значений, зависящей В OT константы комплексообразования K И с учетом выражения для α , следующего из решения системы

$$\begin{cases} K = \frac{[ML]}{[M][L]} \\ [M] + [ML] = [M]_t \\ [L] + [ML] = [L]_t \end{cases}$$

Таким образом, было получено значения константы экстракции, соответствующее величине $\log K = 7.1 \pm 0.1$

Результат проведенной аппроксимации приведен на рисунке 13.



Рис.13. Экспериментальная зависимость интенсивности второго пика в зависимости от концентрации лиганда в образце и ее аппроксимация

Для определения масштаба скорости образования был комплекса следующий эксперимент: которой дополнительно поставлен В кювету, В содержалось 500 раствора европия добавлялся малый объем МКЛ концентрированного раствора лиганда таким образом, чтобы итоговая концентрация лиганда соответствовала максимальной В описанном выше эксперименте, одновременно начинались повторяющиеся измерения спектров люминесценции раствора с периодом повторения в несколько секунд.

Результатом данного эксперимента является значение времени связывания при комнатной температуре, по порядку равное значению периода измерения - меньше или порядка 10 секунд. Таким образом, данный лиганд действительно образует комплексы за время существенно меньшее, чем для лигандов DOTA и его производных.

3.2.3 Кинетическая флуориметрия

Для определения дополнительной структурной характеристики – количества молекул воды в первой координационой сфере комплекса – нами были проведены эксперименты по наблюдению кинетик люминесценции тех же растворов. Отметим, что в этих экспериментах для возбуждения люминесценции использовалось излучение третей гармоники Nd: YAG лазера с длиной волны 355 нм. Известно, что при данной длине волны возбуждения европий не обладает собственной люминесценцией, однако в нашем эксперименте наблюдалась ярко выраженная люминесценция комплекса. Было предположено, что она возбуждается за счет поглощения излучения лигандом комплекса и переносом энергии возбуждения на ион металла в комплексе. Для подтверждения данных соображений, нами была спектры стационарной люминесценции растворов нулевой и измерены С максимальной концентрацией лиганда при различных длинах волн возбуждения. Из спектра комплекса вычиталась интерполированная интенсивность каждого люминесценции лиганда, после чего были построены графики зависимости интенсивность пика ${}^{5}D_{0}$ - ${}^{7}F_{2}$ от длины волны, которые приведены на рисунке 14.



Рис.14. Спектры возбуждения европия в водном растворе (черная кривая) и комплекса (в диапазоне 350 – 400 нм)

Видно, что комплекс обладает большей люминесценцией при длине волны возбуждения 394 нм за счет уменьшения переноса энергии возбуждения на воду и широким крылом в УФ, аналогичным спектру возбуждения собственной люминесценции лиганда.

Таким образом, в спектрах, регистрируемых на установке с лазерным возбуждением, проявляется только люминесценция комплекса. Для измерения кинетик из ранее приготовленной серии были выбран образец с максимальной концентрацией комплекса. Измеренные кинетики затухания люминесценции приведены на рисунке.



Рис.15. Графический результат аппроксимации кинетики люминесценции раствора с комплексом европия и **H**₂**L** биэкспоненциальной зависимостью

Полученная кинетика отличается от экспоненциальной, что наблюдалось в экспериментах других групп и может быть объяснено наличием двух форм или процессом с переносом заряда.

отсутствия точной модели, описывающий данный процесс для Из-за определения времени жизни возбужденного состояния, проводили ΜЫ аппроксимацию измеренных кинетик суммой двух экспонент, а для определения количества молекул воды в первой координационной сфере выбирали большее значение, соответствующее хвосту кинетики. Таким образом, были получены времена, соответствующие показателям экспонент, $\tau_1 = 64 \pm 20$ мкс и $\tau_2 = 423 \pm 15$ мкс и значение числа молекул воды в первой координационной сфере, равное $n = 2.0 \pm 0.4$, что свидетельствует о частичной экранировке иона металла в комплексе от молекул воды раствора.

3.2.4 Обсуждение результатов

Для лиганда, возможность применения которого в радиофармпрепаратах исследовалась впервые, были получено значения константы комплексообразования. Была определена стехиометрия комплекса, то есть количество ионов европия, связанного каждым лигандом. Данное значение равно единице, и было подтверждено параллельно проведенным исследованием методом радиометрии.

Полученное значение логарифма константы комплексообразования log K = 7.1 \pm 0.1 близко к значению log K = 7,6 \pm 0,2, параллельно полученному методом радиометрии нашими коллегами с кафедры радиохимии химического факультета МГУ.

Следует отметить, что значение логарифма константы комплексообразования весьма низко по сравнению со стандартным лигандом DOTA, а именно меньше на 15-20 порядков, что, естественно, делает лиганд H₂L не таким привлекательным для практического использования. С другой стороны, как и ожидалось, данное уменьшение константы комплексообразования, по-видимому, обусловленное ростом скорости распада комплекса, происходит вместе с (менее существенным) ростом скорости образования комплекса из свободного катиона метала и молекулы лиганда. При этом время образования комплекса с H_2L составляет значения менее 10 с по сравнению с десятками минут при повышенной температуре для DOTA. Отметим, что с практической точки зрения, нет существенной разницы между временами связывания, равными 10 с и 0.1 с, что обусловлено другими лимитирующими стадиями фармакологического действия радиоактивного препарата, а именно его подготовкой (смешиванием) и доставкой в организме. Таким образом, данный лиганд можно охарактеризовать как быстрый.

Из структуры комплекса, полученной нашими коллегами методом квантовомеханического моделирования, следует, что в комплексе он может предоставить

максимум донорных связывания. Оставшиеся 7 атомов для места В координационной сфере катиона европия аналогичных системах В С полиазаполикарбоксилатами традиционно заняты молекулами воды. Катион Eu³⁺ характеризуется координационным числом 9, ввиду чего логичным представляется наличие именно 2 молекул воды в его окружении, что согласуется с результатами биэкспоненциальной аппроксимации.

3.3 Исследования процесса комплексообразования РЗ с белком плазмы крови

Как было сказано в обзоре литературы, помимо методов определения структуры комплекса по люминесцентным параметрам металла, существуют способы характеризации процесса комплексообразования по люминесцентным свойствам лиганда. Из литературы известно, что результаты, получаемые из кривых тушения флуоресценции лигандов в логарифмическом масштабе – а именно, значение числа сайтов на одну белковую молекулу n = 1 - отличаются от значений, полученных из флуоресценции европия и общих представлений о связывании ионов металла белком. Как было указано в обзоре литературы, наблюдаемая картина типична для экспериментов, в которых характеристики связывания определяются методом тушения собственной флуоресценции белка.

чтобы более полно Лля того рассмотреть причины неадекватности логарифмического выражения Штерна-Фольмера для определения числа сайтов связывания, в мы рассмотрели связь между процессом комплексообразования и кривыми тушения флуоресценции из «первых принципов». Имея модель комплексообразования, можно получить зависимости концентрации комплексов белок-металл от концентрации лиганда, а затем, используя набор значений квантового выхода флуоресценции, рассчитать кривые тушения и определить их наклон в логарифмическом масштабе. Ниже мы приведем результаты такого

моделирования для случая независимых сайтов и ступенчатого присоединения лигандов и их анализ.

3.3.1 Модели комплексообразования: независимые сайты и ступенчатое присоединение лигандов.

В методе Штерна-Фольмера (МШФ) обычно рассматривается последовательное присоединение лигандов, описываемое следующим уравнением:

$$PQ_i + Q \leftrightarrow PQ_{i+1}$$

Вторая модель, которая описывает процесс комплексообразования, принимает все сайты независимыми, а вероятность присоединения лигандов к ним равновероятной. Таким образом, в реакции комплексообразования рассматриваются не отдельные молекулы белка Р, а сайты S, концентрация которых в растворе выше, чем концентрация белка в число раз, равное количеству сайтов, приходящихся на один белок. Уравнение реакции в данном случае может быть записано следующим образом

$$S + Q \leftrightarrow SQ$$

Именно модель независимых сайтов лежит в основе метода Скэтчарда, а также используется для критики МШФ [65]. Данная модель более адекватно описывает связывание белков и металлов, поэтому ниже будет рассмотрена именно эта модель.

3.3.2 Распределение комплексов белок-лиганд

Для чтобы того, показать причины, по которым аппроксимация модифицированным уравнением Штерна-Фольмера приводит к одинаковому значению *n*, не согласующемуся со значениями, полученными другими методами, применимости самосогласованности ΜЫ рассмотрим условия И такой аппроксимации более подробно. Основной акцент будет сделан на анализе выражения (1) (см. п. 1.2.4).

67

Равновесные концентрации белка, металла и комплекса определяются значениями полных концентраций компонент в растворе и значением константы комплексообразования в соответствии со следующим выражением:

$$[SQ] = K[S][Q]$$

Для того, чтобы получить значения концентраций компонент комплексов белка с различным числом связанных металлов, в силу независимости сайтов белка можно воспользоваться соотношением для вероятности группировки *k* занятых сайтов в одной молекуле с *n* сайтами:

$$[PQ_k] = \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k} [P]_T, \qquad (9)$$

где [P]_т - полная концентрация белка в растворе, *p* – вероятность того, что сайт белка занят металлом:

$$p = \frac{[SQ]}{n[P]_{T}} = \frac{K[Q]}{1 + K[Q]}$$
(10)

Ясно, что в растворе не могут одновременно доминировать компоненты белковых комплексов, в которых число занятых сайтов велико и мало. Данный факт также может быть продемонстрирован графически с помощью численного моделирования. Для этого был проведен расчет распределения комплексов в зависимости от полной концентрации металла в растворе при значениях параметров n = 5 и log K = 4. Результаты расчета приведены на рисунке 16



Рис. 16. Распределение комплексов в модели раствора белка с европием при n = 5, log K = 4; [P]_T = 1·10⁻⁵ M.

Как видно, в диапазоне $[Q] >> K^{-1}$ белок, не связанный с металлом, практически отсутствует.

3.3.3 Анализ вида кривых тушения люминесценции

Рассмотрим, какой вид будут иметь зависимости, исследование которых проводится при использовании модифицированного уравнения Штерна-Фольмера, в разных диапазонах концентраций для различных моделей связывания и изменения квантового выхода люминесценции при комплексообразовании.

Статическое тушение

Напомним, что под статическим тушением подразумевается случай, в котором при образовании комплекса белка с металлом, белок перестает люминесцировать.

Тогда в случае статического тушения, для интенсивности люминесценции белка *F* имеет место соотношение

$$\log \frac{F_0 - F}{F} = \log \frac{[P]_T - [P]}{[P]}$$

В случае *малой концентрации* металла, такой что *K*[Q] « 1, из уравнения (10) следует

$$p \simeq K[Q]$$

Тогда из уравнения (9) для значения концентрации свободного белка (то есть в случае k = 0), можно получить

$$[PQ_n] = (1 - p)^n [P]_T \simeq (1 - np) [P]_T$$

Подставляя данное выражение в выражение, определяющее логарифмическую кривую Штерна-Фольмера (1), раскладывая дробь под логарифмом по степеням р и удерживая только члены первого порядка, получаем соотношение

$$\log \frac{F_0 - F}{F} \simeq \log nK + \log[Q]$$

Таким образом, в данном случае коэффициент пропорциональности между $\log \frac{F_0 - F}{F}$ и $\log[Q]$ равен единице и не зависит от числа сайтов, приходящихся на одну белковую молекулу

В случае *большой концентрации* металла-тушителя ($K[Q] \gg 1$) значение вероятности заселенности отдельного сайта велико и близко к единице, из уравнения (10) можно получить

$$p\simeq 1-\frac{1}{K[Q]}$$

Таким образом, из выражения (9) получаем

 $[PQ_n] = (1 - p)^n [P]_T \simeq (K[Q])^{-n} [P]_T,$

а для логарифма, входящего в модифицированное выражение Штерна-Фольмера,

$$\log \frac{[P]_T - [P]}{[P]} \simeq \log[P]_T / [P] = n \log K + n \log [Q]$$

Данное выражение аналогично классическому выражению ДЛЯ логарифмического выражения Штерна-Фольмера. В реальных экспериментах данный случай обыкновенно не реализуется, по-видимому, из-за малой пригодности предположения о статическом тушении, при котором случае большой В концентрации тушителя и большой доли связанных сайтов, должно наблюдаться уменьшение интенсивности люминесценции на несколько порядков, при том что наблюдаемые значения изменения интенсивности люминесценции составляют, как правило, величину около десятков процентов.



Рис. 17: Логарифмические кривые Штерна-Фольмера, полученные для модели белка, состоящего из n независимых сайтов связывания для случая статического тушения при значениях параметров n = 1, 3, 5, 7 и log K = 4.

В качестве иллюстрации описанных выше наблюдений приведем график логарифмических кривых Штерна-Фольмера, полученных численным расчетом тушения люминесценции для приведенных моделей и значений параметров n = 1, 3, 5, 7 и log K = 4. Результаты аппроксимации кривых в областях низких (менее 10⁻⁵ M) и высоких концентраций (более 10⁻³ M) приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значения тангенсов угла наклона кривых, полученных в результате расчета модели белка с различным числом независимых сайтов связывания n, случая статического тушения люминесценции белка при комплексообразовании в диапазоне низких (n_{low}) и высоких (n_{high}) концентраций.

n	n _{low}	n _{high}
1	1.0028 ± 0.0025	1.003 ± 0.003
3	1.03 ± 0.03	2.92 ± 0.07
5	1.06 ± 0.05	4.90 ± 0.09
7	1.07 ± 0.07	6.91 ± 0.10

Графики и результаты аппроксимации кривых, выбранных в качестве примера, подтверждают описанные выше закономерности. В области малых концентраций коэффициент наклона кривых не зависит от числа сайтов и равен единице, в случае больших концентраций значение коэффициента наклона кривых равно числу сайтов связывания, при этом логарифм величины, характеризующей степень тушения люминесценции, составляет величину больше или порядка единицы.

Динамическое тушение

Под динамическим тушением мы будем понимать образование комплекса, у которого сохраняется остаточная люминесценция. В случае динамического тушения,

в люминесцентный отклик раствора, состоящего из смеси свободного белка и комплексов белка с металлом, дают вклад все компоненты раствора, интенсивность является суммой интенсивностей каждого компонента. Таким образом,

$$F = \sum_{i} \alpha_{i} [PQ_{i}]$$

Рассмотрим зависимости, получающиеся для логарифмического показателя тушения интенсивности люминесценции белка для малых и больших концентраций.

Малые концентрации металла

Как и в случае статического тушения, имеет место соотношение

$$[P] \simeq (1 - np)[P]_T, [PQ] \simeq np[P]_T$$

Таким образом, для интенсивности флуоресценции в отсутствие тушителя и при добавлении тушителя имеют место соотношения.

$$F_0 = \alpha_0 [P]_T$$
$$F \approx \alpha_0 (1 - np) [P]_T + \alpha_1 np [P]_T$$

Процедурой, аналогичной описанной выше, можно получить:

$$\log \frac{F_0 - F}{F} \approx \log \frac{\alpha_0 - \alpha_1}{\alpha_0} nK + \log[Q]$$

Таким образом, для данной модели тушения и модели независимых сайтов в качестве модели комплексообразования наклон зависимости логарифма тушения от концентрации тушителя не зависит от числа сайтов.

Высокие концентрации тушителя

В этом случае
$$[PQ_k] = \binom{n}{k} (K[Q])^{k-n} [P]_T$$

Таким образом, концентрация комплексов с большим числом занятых сайтов оказывается много большей, чем концентрация белков, у которых занято меньшее число сайтов $[PQ_k] \gg [PQ_{k-1}]$, поскольку преимущественно все сайты в данном случае оказываются связанными. Если квантовый выход комплексов белка с любым количеством присоединившихся металлов не равен нулю $\alpha_i \neq 0$ для i = 0 ... n.

$$F = \sum_{i=0}^{n} \alpha_i [PQ_i] \approx \alpha_{n-1} [PQ_{n-1}] + \alpha_n [PQ_n] \approx$$
$$\alpha_{n-1} \frac{[P]_T}{K[Q]} + \alpha_n [P]_T \left(1 - \frac{1}{K[Q]}\right)$$

Таким образом, интенсивность люминесценции раствора в данном случае асимптотически (как гипербола) выходит на некоторый постоянный уровень, аналогично будет вести себя и зависимость $\log \frac{F_0 - F}{F}$.

В качестве примера приведем графики зависимостей, полученные в результате расчета данной модели для случая, аналогичного рассмотренному в предыдущем параграфе. Выберем несколько значений числа сайтов, приходящихся на одну молекулу белка: n = 1, 3, 5, 7, логарифм константы комплексообразования металла с сайтом белка log K = 4. В качестве модели изменения квантового выхода при образовании комплексов рассмотрим следующую: будем считать, что квантовый выход чистого белка α_0 равен единице, а квантовый выход при присоединении одного металла уменьшается на 0.05. Результаты расчета приведены на рисунке 17



Рис. 18: Логарифмический график Штерна-Фольмера для модели белка с независимыми сайтами с числом сайтов n = 1, 3, 5, 7, логарифмом константы комплексообразования log K = 4 для случая динамического тушения, где квантовый выход комплекса с k металлами равен 1 - 0.05k

Видно, что поведение графика соответствует описанному аналитически: тангенс угла наклон при малых концентрациях равен единице и не зависит от числа сайтов, при больших концентрациях вне зависимости от количества сайтов, приходящихся на одну белковую молекулу, модифицированные зависимости Штерна-Фольмера выходят на плато.

Предложенное описание показывает, что модифицированное выражение Штерна-Фольмера, описывающее зависимость интенсивности люминесценции лиганда от концентрации добавленного металла в экспериментах по наблюдению тушения люминесценции лиганда может быть использовано для определения стехиометрии образующегося комплекса лишь в одном случае, а именно, если при образовании комплекса происходит статическое тушение люминесценции органической молекулы. Это обычно не наблюдается на практике: в данном случае интенсивность люминесценции должна резко падать на несколько порядков с добавлением необходимой концентрации тушителя, при этом типичное изменение интенсивности люминесценции органического лиганда в экспериментах составляет несколько десятков процентов.

3.4 Исследование фотофизики РЗ в комплексах, образующихся в процессе экстракции

Запишем уравнение реакции, протекающей в процессе жидкостной экстракции водного раствора тербия лигандом HL, растворенным в органической фазе:

$$\text{Tb}^{3+} + n\text{HL} + NO_3^- \leftrightarrow \text{TbH}(\text{L})_n \text{NO}_3 + n\text{H}^+,$$

где *n* - количество молекул лиганда, с которыми связывается тербий в процессе экстракции, определяющее координацию тербия.

Используя данное уравнение химической реакции, можно получить выражение, позволяющее определять значение *n* из экспериментальных данных. Введем константу разделения *K*_d, которая определяется отношением концентраций тербия в органической и водной фазах:

$$K_d = \frac{[TbH(L)_n NO_3]}{[Tb^{3+}]}$$

Выразим константу экстракции через константу разделения:

$$K_{ex} = \frac{[TbH(L)_n NO_3][H^+]^n}{[Tb^{3+}][HL]^n [NO_3^-]} = \frac{K_d [H^+]^n}{[HL]^n [NO_3^-]}$$

Далее возьмем логарифм от обеих частей и найдем зависимость коэффициента *K*_d от pH и концентрации лиганда:

$$\log K_{ex} = \log K_d + n \cdot \log[H^+] - n \cdot \log[HL] - \log[NO_3^-]$$

$$\log K_d = \log K_{ex} + n \cdot pH + n \cdot \log[HL] + \log[NO_3^-]$$
(11)

Отсюда получим, что логарифм K_d зависит линейно от pH и логарифма концентрации лиганда. Значит, измеряя долю экстрагированного тербия для различных значений pH и/или концентрации лиганда (при фиксированных значения других слагаемых), по этой зависимости мы можем определить n, тем самым сможем определить структуру образующихся объектов.

3.4.1 Материалы и образцы

Для приготовления образцов для измерений методами люминесцентной спектроскопии проводилась экстракция индивидуального компонента $Tb(NO_3)_3$ в концентрации 10^{-3} M из водных азотнокислых растворов с различными значениями рН в раствор различных лигандов в толуоле. В качестве фонового электролита для поддержания постоянной ионной силы использовали 1 M NaNO₃. Экстракционная система представляла собой двухфазную систему, соотношение объемов 1:1 (2мл:2мл).

Экстракция проводилась путем встряхивания образцов на шейкере при комнатной температуре. Время контакта фаз составляло 15 минут. Структуры основных использованных лигандов приведены ниже:

Таблица 3. Структурные формулы и номенклатурные названия кислот, использованных при исследованиях жидкостной экстракции тербия.



3.4.2 Стационарная люминесцентная спектроскопия

Измерения флуоресценции тербия спектров проводились на спектрофлуориментре FluoroMax-4 компании Horiba, Jobin Yvon. Он имеет типичную подобных приборов для схему компонентов. Длина волны возбуждающего излучения была равна 368 нм, что соответствует максимуму

возбуждения флуоресценции тербия, спектральные ширины щелей в системах возбуждения и регистрации были равны 5 нм, накопление сигнала осуществлялось в течение 0,1 с, шаг измерений спектра составлял 1 нм.



Рисунок 19. Типичные спектры флуоресценции комплексов тербия в водной (синяя кривая) и органической фазе (зеленая кривая), измеряенные в работе.

Типичный спектр флуоресценции тербия в водном растворе показан на рисунке 19.

3.4.3 Кинетическая спектроскопия

Измерения кинетик флуоресценции также проводились для двух фаз (органической и водной) после проведения экстракции. Типичные получаемые кинетики водной И органической фаз представлены на рисунке 20 В полулогарифмическом масштабе. Данные зависимости аппроксимировались одной экспонентой, в результате чего были определены значения времени дезактивации возбужденного состояния тербия для каждого раствора. Измерения проводились для обеих фаз после экстракции тербия с двумя лигандами – D2 и PC.

Получившиеся значения времени жизни возбужденного состояния комплексов тербия для растворов с лигандом PC - 423 ± 15 мкс и 4210 ± 120 мкс для водной и органической фаз, соответственно. Для растворов с лигандом D2 - 463 ± 20 мкс и 4850 ± 210 мкс, соответственно. Чтобы рассчитать количество молекул воды в образующихся комплексах, данные значения подставлялись в формулу, следующую из линейной зависимости нерадиационной скорости затухания от числа молекул воды в первой координационной сфере [66]:

$$n_{\rm H_2O} = 4.03 \cdot 10^{-3} \tau^{-1} - 0.87$$

Для соединений в органической фазе это значение получилось равным нулю, то есть в органической фазе после экстракции соединения являются безводными. Для водных фаз мы получаем, что для лиганда PC количество молекул воды в первой координационной сфере равно 9.0 ± 0.5 , для D2 – 8.0 ± 0.5 . Таким образом, с точностью до экспериментальной погрешности в водных растворах присутствуют аквакомплексы тербия, что свидетельствует о низкой растворимости исследуемых лигандов в водной фазе, а в комплексах, получаемых при экстракции в органической фазе, отсутствуют молекулы воды.



Рисунок 20. Кинетики флуоресценции растворов с водной и органической фазой тербия, полученных в процессе экстракции с двумя лигандами.

3.4.4 Обсуждение результатов

Для определения координации редкоземельных элементов (РЗЭ) были проведены измерения зависимость константы экстракции от pH при фиксированной концентрация лиганда. Полученные значения интенсивности люминесценции образцов пропорциональны концентрации комплексов, образующихся в растворах, поэтому полученные значения интенсивностей были аппроксимированы прямой (уравнение (11)). Таким образом, были определены значения *n* (количество лигандов, с которыми связывается один ион металла) и логарифм константы экстракции для тербия с данным лигандом.

Из-за особенностей реакции экстракции, в которой протоны отделяются от лиганда и переходят в водную фазу и на их место встраивается тербий, при экстракции значение pH водного раствора до и после экстракции сильно меняется. Установившееся значение является равновесным и фигурирует в формуле (11). Поэтому для аппроксимации с использованием формулы (11) измерялось значение pH, установившееся в водной фазе после экстракции.

Для определения тербия концентрации растворе качестве В В характеристического пика В спектре люминесценции использовался ПИК люминесценции на длине волны 545 нм. По отношению интенсивности данных пиков в водном растворе после экстракции и в растворе референсного образца с известной концентрацией определялась концентрация тербия в водной фазе при измеренном значении рН. По известной концентрации тербия в водной фазе определялась концентрация тербия в органической фазе как разница общей концентрации металла и его концентрации в водной фазе. Таким образом, были определены значения константы разделения K_d при данном pH. Полученные зависимости для различных лигандов изображены на рисунке 21.



Рисунок 21. Зависимость логарифма константы разделения K_d от pH для некоторых лигандов и аппроксимации полученных зависимостей.

Как видно из рисунка 21, полученные зависимости хорошо аппроксимируются прямой. Результаты аппроксимации для исследуемых лигандов приведены в таблице 4.

Таблица 4. Параметры комплексообразования исследованных лигандов при жидкостной экстракции тербия.

Лиганд	n	log Kex
PC3	3.10 ± 0.06	1.53 ± 0.03
PC4	2.10 ± 0.10	1.64 ± 0.07
D2	2.09 ± 0.08	-0.94 ± 0.03

Видно, что коэффициент пропорциональности, равный числу молекул лиганда, приходящихся на один ион тербия, для каждой из трех прямых близок к целочисленному значению.

Рассмотрим теперь полученную зависимость константы экстракции тербия от параметров использовавшегося лиганда, а именно от модуля суммы заряда на атомах кислорода депротонируемой части лиганда. Значения зарядов были получены коллегами с химического факультета МГУ в результате квантовохимического моделирования данных лигандов. Данная зависимость представлена на рисунке 22. Также на рисунке представлена аналогичная зависимость для двух других металлов - иттрия и церия, которая была получена нашими коллегами с Химического факультета МГУ методом радиоактивных меток.



Рисунок 22. Зависимость нормированной константы экстракции для различных металлов от заряда на атомах кислородов лиганда, входящего в состав комплекса

Как видно из рисунка 22, при малых значениях заряда на атомах кислорода лиганда величина параметра logK_{ex} ожидаемо растет из-за увеличения электростатического взаимодействия металла с лигандом. Этот эффект наблюдается для всех трех металлов. Однако при больших значениях рассчитанного заряда величина параметра logK_{ex} начинает убывать. Одним из возможных объяснений этого эффекта может служить то, что помимо реакции металла с лигандом существует конкурирующий процесс – процесс экстракции протонов, приводящий к отщеплению металла от лиганда и присоединение протона.

3.5 Исследование влияния сторонних солей на процесс экстракции

Как уже было упомянуто в обзоре литературы, эффективность процесса экстракции можно увеличить, добавив в раствор с экстрагируемым металлом соль другого металла. Такой эффект носит название высаливания. Одной из гипотез о механизме, стоящем за данным процессом, является гипотеза об изменении координационной сферы металла лантаноида, а именно уменьшение числа молекул воды в гидратной оболочке за счет образования комплекса с нитратом или за счет оттягивания молекул воды на катионы других металлов в растворе. Основной задачей данного исследования стала проверка данной гипотезы методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии.

3.5.1 Материалы и образцы

Исследуемые растворы содержали фиксированную концентрацию нитрата тербия Tb(NO₃)₃ 0.01 М. Было приготовлено несколько групп растворов с различными концентрациями различных высаливателей – нитратов металлов Me(NO₃)_n, а также азотной кислоты HNO₃.

Для данных растворов были измерены спектры поглощения в диапазоне 300 -800 нм на спектрофотометре со спектральной шириной щели 1 нм, спектры люминесценции при возбуждении на длине волны 385 нм, соответствующей максиму поглощения тербия, а также кинетики затухания люминесценции тербия при импульсном возбуждении тербия на длине волны 355 нм, соответствующей третьей гармонике Nd:YAG лазера.

3.5.2 Кинетическая спектроскопия

Зависимость времени жизни возбужденного состояния от концентрации добавленной соли оказалась неожиданно слабой (Рис. 23). Для большой части добавляемых катионов вместо ожидаемого вместе с дегидратацией роста времени жизни наблюдалось небольшое уменьшение времени жизни. Заметный рост времени жизни (соответствующий уменьшению количества аква-лигандов) наблюдался для HNO₃ и для Al(NO₃)₃. Данный рост соответствует уменьшению числа молекул до 7.





Сопоставляя данные наблюдения с известным фактом об увеличении констант экстракции при добавлении любой нитратной соли металлов 1, 2, 3 группы, был сделан вывод о том, что дегидратация как изменение числа молекул в первой координационной сфере экстрагируемого металла не может служить основным механизмом увеличения константы экстракции. Для того, чтобы установить возможные механизмы влияния высаливания на эффективность экстракции, были приняты во внимание изменения других оптических свойств тербия, наблюдавшихся в экспериментах и описанные ниже.

Несмотря на слабую зависимость времени жизни возбужденного состояния от концентрации солей, в данной серии экспериментов имели место изменения спектров люминесценции, наблюдаемые в кинетических экспериментах. На рис. 24

представлены изменения спектров люминесценции тербия, наблюдаемые в эксперименте при добавлении в раствор нитрата алюминия.



Рис. 24. Регистрируемые при нулевой задержке относительно лазерного импульса спектры люминесценции тербия для различных концентраций высаливателя Al(NO₃)₃.

Одновременно с изменением формы спектра при увеличении концентрации различных нитратов, возрастала и амплитуда кинетики, то есть интенсивность спектра, регистрируемая при нулевой задержке. Данные концентрационные зависимости приведены на рисунке 25.



Рис. 25. Зависимость интенсивности люминесценции растворов тербия при изменяющейся концентрации примесных солей нитратов натрия (синие точки), калия (зеленые точки), рубидия (красные точки), лития (голубые точки).

3.5.3 Обсуждение результатов

Первым результатом данного эксперимент является опровержение того факта, что увеличение экстракции при высаливании обусловлено дегидратацией аквакомплексов тербия. Корреляция константы экстракции при высаливании солями различных металлов с энтальпией дегидратации катионов металлов в соли, повидимому, указывают на влияние катионов на промежуточные стадии реакции образования комплекса тербия с лигандом.

Известно, что спектр люминесценции тербия обусловлен переходами, запрещенными по четности. Изменения отношений интенсивности пиков, а также увеличение интенсивности люминесценции пиков с ростом концентрации ионов в растворе свидетельствует об изменении вероятностей переходов и частичном снятии данного запрета.

3.6 Выводы к главе 3

По результатам исследований, проведенных для различных систем с комплексами лантаноидов можно сделать следующие выводы

- 1. С применением метода люминесцентной спектроскопии исследован процесс комплексообразования лиганда бензо-диаза-краун эфира с представителем группы лантаноидов – тербием, определены основные параметры структуры комплекса: константы комплексообразования и стехиометрии комплекса для характеризации свойств лиганда при использовании в составе радиофармпрепаратов. Для лиганда бензоэфира определенный методом диаза-краун люминесцентной логарифм комплексообразования с спектроскопии константы тербием(III) составляет 7.1 ± 0.1. Число молекул воды в первой комплекса тербия(III) сфере гидратационной с бензо-диаза-краун эфиром, определенное с применением метода лазерной кинетической спектроскопии, составляет 2.0 ± 0.4 .
- 2. С применением метода люминесцентной спектроскопии исследован процесс комплексообразования лантаноидов с рядом фосфатных, фосфоновых и карбоксильных лигандов при органической экстракции лантаноидов. Определены основные структурные характеристики образующихся комплексов, выявлена закономерность, определяющая зависимость данных параметров от структурных характеристик лигандов. Константы экстракции тербия(III), определенные с помощью люминесцентной спектроскопии для лигандов PC3, PC4, HDEPA, составляют значения 1.53 ± 0.03 , 1.64 ± 0.07 , -0.94 ± 0.03 и увеличиваются с ростом модуля суммы зарядов на атомах кислорода кислотной группы в диапазоне зарядов 1.42-1.50.

- 3. С применением метода люминесцентной спектроскопии исследованы процессы, проходящие с аквакомплексами лантаноидов при добавлении сторонних солей, приводящих к существенному изменению параметров комплексообразования при органической экстракции лантаноидов. Результаты экспериментальных исследований, проведенных в рамках данной работы, указывают, что гипотеза дегидратации как механизма увеличения экстракционной способности лигандов при высаливании является неверной.
- 4. Показано, что с ростом концентрации высаливателя имеет место рост радиационной скорости дезактивации возбужденного состояния тербия(III), который связан с частичным снятием запрета на переход ⁵D-⁷F и изменением электронной структуры тербия. Данный факт может служить причиной изменения параметров экстракции тербия при добавлении высаливателей.

Заключение

Исследования, проведенные в рамках данной диссертационной работы, относятся к экспериментальному изучению вопроса о влиянии структуры комплексов актиноидов и лантаноидов на наблюдаемые фотофизические параметры. Изучены особенности люминесцентного отклика комплексов уранила на возбуждение, интенсивное импульсное лазерное проведены исследования комплексов лантаноидов в различных практически значимых системах, исследован вопрос о влиянии металлов на люминесцентные свойства лигандов. В работе получены следующие основные результаты:

1. Проведены экспериментальные исследования зависимости вида кинетики дезактивации возбужденного состояния водных растворов комплексов уранила с фторидами и сульфатами при лазерном возбуждении в диапазоне 10^{6} - 10^{8} Вт / см². При концентрациях комплексов в растворе выше 10^{-4} М в кинетике затухания люминесценции проявляется дополнительный процесс дезактивации возбуждённого состояния со скоростью выше или порядка возбуждённого скорости дезактивации состояния комплексов при низкоинтенсивном возбуждении. Предложено описание данного процесса как обусловленного диффузно процесса, ограниченной аннигиляции возбужденных состояний. Показано, что в рамках данной модели характерное возбужденных расстояние взаимодействия комплексов, приводящее К масштабу дезактивации, соответствует размера комплекса И ЛЛЯ трехсульфатного комплекса уранила составляет 2.51 ± 0.07 А. Показано, что скорость данного процесса зависит линейно от полной концентрации комплекса уранила, что соответствует предложенной модели. Предложен основанный на данном эффекте безэталонный флуоресцентный метод определения концентрации урана в растворе.

- 2. Методами стационарной и кинтеической люминесцентной спектроскопии проведены исследования параметров комплексообразования ионов тербия с азакраунсодержащим лигандом с 2-мя карбоксильными группами, определены константа комплексообразования, стехиометрия комплекса и количество молекул воды в первой координационной сфере тербия. Значения логарифма константы комплексообразования составляет 7.1 ± 0.1. Число молекул воды в первой гидратационной сфере комплекса тербия(III) в данном комплексе составляет 2.0 ± 0.4. Данный лиганд потенциально может применяться в составе радиофармпрепарата.
- 3. Исследована возможность определения параметров комплексообразования в системах металл – органический лиганд. Показано, что при характерных условиях эксперимента зависимость люминесценции лиганда от концентрации металла не позволяет определить количество сайтов связывания или стехиометрию комплекса. Данный результат является дополнением к критике экспериментальных работ, в которых некорректно применяется описываемая модель тушения люминесценции лиганда.
- 4. Методами стационарной и кинетической люминесцентной спектроскопии проведены исследования комплексов тербия в комплексах, образующихся при его органической экстракции серией лигандов. Определены основные параметры комплексообразования в рассматриваемых системах, получена зависимость данных параметров от структурного параметра лиганда – заряда на атомах кислорода, определяющих кислотные свойства лиганда. Константы экстракции для лигандов РСЗ, РС4, НDEPA составляют значения 1.53 ± 0.03, 1.64 ± 0.07, -0.94 ± 0.03 и увеличиваются с ростом модуля суммы зарядов на атомах кислорода кислотной группы в диапазоне зарядов 1.42-1.50. Значения количества лигандов в комплексе, приходящихся на один ион тербия, составляют 3.1 ± 0.1, 2.1 ± 0.1, 2.1 ± 0.1, соответственно.

5. Методами стационарной и кинетической люминесцентной спектроскопии проведены исследования зависимости фотофизических параметров водных растворов тербиях при добавлении сторонних солей. Показано, что количество молекул воды в первой координационной сфере не зависит от концентрации сторонних солей. Таким образом, исключена возможность частичной дегидратации лантаноидов, приводящей к росту коэффициента экстракции.

Список литературы

[1] Langmuir D. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1978. – Vol. 42. – No. 6. – Pp. 547-569.

[2] G. Bernhard, G. Geipel, V. Brendler, H. Nitsche. Uranium speciation in waters of different uranium mining areas. // Journal of Alloys and Compounds. – 1998, - Vol. 271. – P. 201

[3] Sutton J. Configuration of the uranyl ion. // Nature. -1952. - vol. 169 - Pp.235 - 236

[4] Bühl M., Diss R., Wipff G. Coordination environment of aqueous uranyl (VI) ion //Journal of the American Chemical Society. – 2005. – T. 127. – №. 39. – C. 13506-13507.

[5] Neuefeind J., Soderholm L., Skanthakumar S. Experimental coordination environment of uranyl (VI) in aqueous solution //The Journal of Physical Chemistry A. – 2004. – T. 108. – №. 14. – C. 2733-2739.

[6] Gaillard C. et al. Uranyl complexation in fluorinated acids (HF, HBF4, HPF6, HTf2N): A combined experimental and theoretical study //Inorganic chemistry. $-2005. - T. 44. - N_{\odot}. 4. - C. 852-861.$

[7] Vercouter T. et al. Stoichiometries and thermodynamic stabilities for aqueous sulfate complexes of U (VI) //Inorganic chemistry. $-2008. - T. 47. - N_{\odot}. 6. - C. 2180-2189.$

[8] Mathur J. N. Complexation and thermodynamics of the uranyl ion with phosphate //Polyhedron. $-1991. - T. 10. - N_{\odot}. 1. - C. 47-53.$

[9] Havel J., Soto-Guerrero J., Lubal P. Spectrophotometric study of uranyl–oxalate complexation in solution //Polyhedron. – 2002. – T. 21. – №. 14. – C. 1411-1420.

[10] Tian G., Rao L. Effect of temperature on the complexation of Uranium (VI) with fluoride in aqueous solutions //Inorganic chemistry. $-2009. - T. 48. - N_{\odot}. 14. - C.$ 6748-6754.

[11] Brachmann A. et al. Study of uranyl (VI) malonate complexation by time resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS) //Radiochimica Acta. $-2002. - T. 90. - N_{\odot}. 3/2002. - C. 147-153.$

[12] Geipel G. et al. Uranium (VI) sulfate complexation studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS) //Radiochimica Acta. – 1996. – T. 75. – N_{\odot} . 4. – C. 199-204.

[13] Czerwinski K. R. et al. Complexation of the uranyl ion with aquatic humic acid //Radiochimica Acta. – 1994. – T. 65. – №. 2. – C. 111-120.

[14] Szabó Z., Glaser J., Grenthe I. Kinetics of ligand exchange reactions for uranyl
(2+) fluoride complexes in aqueous solution //Inorganic Chemistry. – 1996. – T. 35. – №.
7. – C. 2036-2044.

[15] Ikeda Y. et al. Nuclear magnetic resonance study of the kinetics of the water exchange process in the equatorial positions of uranyl complexes //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1979. – T. 41. – No. 9. – C. 1333-1337.

[16] Moriyasu M., Yokoyama Y., Ikeda S. Anion coordination to uranyl ion and the luminescence lifetime of the uranyl complex //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. $-1977. - T. 39. - N_{\odot}. 12. - C. 2199-2203.$

[17] Fazekas Z., Yamamura T., Tomiyasu H. Deactivation and luminescence lifetimes of excited uranyl ion and its fluoro complexes //Journal of alloys and compounds. – 1998. – T. 271. – C. 756-759.

[18] Kasha M. Vibrational Fine Structure in the Absorption Spectra of Uranyl and Plutonyl Ions in Aqueous Solution //The Journal of Chemical Physics. $-1949. - T. 17. - N_{\odot}. 3. - C. 349-349.$

[19] Dieke G. H., Duncan A. B. F. Spectroscopic properties of uranium compounds. – 1949.

[20] Formosinho S. J. et al. Deactivation processes of the lowest excited state of [UO 2 (H 2 O) 5] 2+ in aqueous solution //Photochemical & Photobiological Sciences. – 2003. – T. 2. – No. 5. – C. 569-575.

[21] McGlynn S. P., Smith J. K. The electronic structure, spectra, and magnetic properties of actinyl ions: Part I. The uranyl ion //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1961. – T. 6. – C. 164-187.

[22] Bell J. T., Biggers R. E. The absorption spectrum of the uranyl ion in perchlorate media: Part I. Mathematical resolution of the overlapping band structure and studies of the environmental effects //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1965. – T. 18. – N_{\odot} . 3. – C. 247-275.

[23] Görller-Walrand C., De Jaegere S. Correlation between the vibronic spectra of the uranyl ion and the geometry of its coordination //Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. $-1972. - T. 28. - N_{\odot}. 2. - C. 257-268.$

[24] Brint P., McCaffery A. J. The electronic spectra and magnetic circular dichroism of the uranyl ion //Molecular Physics. $-1973. - T. 25. - N_{\odot}. 2. - C. 311-322.$

[25] Reisfeld R., Eyal M., Jørgensen C. K. Spectroscopy of uranyl ions in a fluoride glass //Chemical physics letters. – 1986. – T. 132. – №. 3. – C. 252-255.

[26] G. C. Joshi, H. B. Tripathi and D. D. Pant, Deuterium effect on lifetime of uranyl complexes in solutions // Curr. Sci. (India). – 1975. – T. 44. – C. 185–187.

[27] Moriyasu M., Yokoyama Y., Ikeda S. Quenching of uranyl luminescence by water molecule //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1977. – T. 39. – №. 12. – C. 2211-2214.

[28] Hill R. J. et al. Absorption spectrum, lifetime and photoreactivity towards alcohols of the excited state of the aqueous uranyl ion (UO 2+2) //Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1974. – T. 70. – C. 847-857.

[29] Allsopp S. R. et al. Inorganic photophysics in solution. Part 2.—Temperature activation of decay processes in the luminescence of uranyl [UO 2+2] ion //Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1979. – T. 75. – C. 342-352.

[30] Yokoyama Y., Moriyasu M., Ikeda S. Electron transfer mechanism in quenching of uranyl luminescence by halide ions //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. $-1976. - T. 38. - N_{\odot}. 7. - C. 1329-1333.$

[31] Burrows H. D. et al. Quenching of the luminescent state of the uranyl ion (UO 2+2) by metal ions. Evidence for an electron transfer mechanism //Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1976. – T. 72. – C. 163-171.

[32] Denning R. G., Morrison I. D. The electronic structure of actinyl ions: the excited-state absorption spectrum of Cs 2 UO 2 Cl 4 //Chemical physics letters. -1991. -T. 180. $- N_{\odot}$. 1. - C. 101-104

[33] Dexter D. L. A theory of sensitized luminescence in solids //The Journal of Chemical Physics. $-1953. - T. 21. - N_{\odot}. 5. - C. 836-850.$

[34] Маслов Д. В., Остроумов Е. Е., Фадеев В. В. Флуориметрия насыщения сложных органических соединений с высокой локальной концентрацией флуорофоров (на примере фитопланктона) //Квантовая электроника. – 2006. – Т. 36. – №. 2. – С. 163-168.

[35] Cossy C. et al. The hydration of Dy3+ and Yb3+ in aqueous solution: A neutron scattering first order difference study //The Journal of Chemical Physics. – 1989. – T. 90. – N_{2} . 6. – C. 3254-3260.

[36] Helm, L. and Merbach, A.E. Structure and dynamics of lanthanide (III) ions in solution: a neutron scattering contribution. // European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry. – 1991. – T. 28(Suppl). – C. 245-250.

[37] Jia Y. Q. Crystal radii and effective ionic radii of the rare earth ions //Journal of Solid State Chemistry. – 1991. – T. 95. – №. 1. – C. 184-187.

[38] Richardson F. S. Terbium (III) and europium (III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems //Chemical Reviews. $-1982. - T. 82. - N_{\odot}. 5. - C.$ 541-552.

[39] Clarkson I. M. et al. Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states //Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2. – 1999. – No. 3. – C. 493-504.

[40] Liu S., Edwards D. S. Bifunctional chelators for therapeutic lanthanide radiopharmaceuticals //Bioconjugate chemistry. $-2001. - T. 12. - N_{\odot}. 1. - C. 7-34.$

[41] Price E. W., Orvig C. Matching chelators to radiometals for radiopharmaceuticals //Chemical Society Reviews. $-2014. - T. 43. - N_{\odot}. 1. - C. 260-290.$

[42] Chelate ring size and metal ion selection. The basis of selectivity for metal ions in open-chain ligands and macrocycles //Journal of chemical education. $-1992. - T. 69. - N_{\odot}. 8. - C. 615.$

[43] Price E. W., Orvig C. Matching chelators to radiometals for radiopharmaceuticals //Chemical Society Reviews. $-2014. - T. 43. - N_{\odot}. 1. - C. 260-290.$

[44] Young R. C., Meyer T. J., Whitten D. G. Electron transfer quenching of excited states of metal complexes //Journal of the American Chemical Society. $-1976. - T. 98. - N_{\odot}. 1. - C. 286-287.$

[45] Otto Stern, Max Volmer. Über die Abklingungszeit der Fluoreszenz. // Physikalische Zeitschrift. – 1919. – T. 20. – C. 183-188

[46] Shen H. et al. In vitro study on the binding of gemcitabine to bovine serum albumin //Journal of pharmaceutical and biomedical analysis. – 2013. – T. 75. – C. 86-93.

[47] Hegde A. H., Sandhya B., Seetharamappa J. Evaluation of binding and thermodynamic characteristics of interactions between a citrus flavonoid hesperitin with protein and effects of metal ions on binding //Molecular biology reports. $-2011. - T. 38. - N_{\odot}$. 8. - C. 4921-4929.

[48] Göl C., Durmuş M. Investigation of photophysical, photochemical and bovine serum albumin binding properties of novel water-soluble zwitterionic zinc phthalocyanine complexes //Synthetic Metals. – 2012. – T. 162. – No. 7. – C. 605-613.

[49] Roy A. S. et al. The influence of common metal ions on the interactions of the isoflavone genistein with bovine serum albumin //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. -2013. - T. 102. - C. 393-402.

[50] Xiao J. et al. ZnO-ZnS QDs interfacial heterostructure for drug and food delivery application: enhancement of the binding affinities of flavonoid aglycones to bovine serum albumin //Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. $-2011. - T. 7. - N_{\odot}. 6. - C. 850-858.$

[51] Van de Weert M., Stella L. Fluorescence quenching and ligand binding: a critical discussion of a popular methodology //Journal of Molecular Structure. -2011. - T. 998. $- N_{\odot}$. 1. - C. 144-150.

[52] Billard I., Ouadi A., Gaillard C. Liquid–liquid extraction of actinides, lanthanides, and fission products by use of ionic liquids: from discovery to understanding //Analytical and bioanalytical chemistry. $-2011. - T. 400. - N_{\odot}. 6. - C. 1555-1566.$

[53] Gallego M., Silva M., Valcarcel M. Indirect atomic absorption determination of anionic surfactants in wastewaters by flow injection continuous liquid-liquid extraction //Analytical Chemistry. $-1986. - T. 58. - N_{\odot}. 11. - C. 2265-2269.$

[54] Fricker S. P. The therapeutic application of lanthanides //Chemical Society Reviews. – 2006. – T. 35. – №. 6. – C. 524-533.

[55] Hemmilä I., Laitala V. Progress in lanthanides as luminescent probes //Journal of Fluorescence. – 2005. – T. 15. – №. 4. – C. 529-542.

[56] Kilbourn B. T. Metallurgical applications of yttrium and the lanthanides //JOM. $-1988. - T. 40. - N_{\odot}. 5. - C. 22-25.$

[57] Yaftian M. R. et al. Rare-earth metal-ion separation using a supported liquid membrane mediated by a narrow rim phosphorylated calix [4] arene //Journal of membrane science. -1998. - T. 144. - No. 1. - C. 57-64.

[58] Yaftian M. R. et al. Solvent extraction of the rare-earth metal ions by a coneshaped caldc [4] arene substituted at the lower rtm by four-CH₂P (O) PH₂ ligands //Solvent extraction and ion exchange. – 1997. – T. 15. – N_{2} . 6. – C. 975-989.

[59] Lo T. C., Baird M. H. I., Hanson C. (ed.). Handbook of solvent extraction. – Krieger, 1991.

[60] Majdan M. The influence of different salting-out agents on the extraction of Ce, Eu, Gd, Tb using tri-n-butyl phosphate //Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly. – 1988. – T. 119. – No. 6-7. – C. 693-698.

[61] Дж. Эмсли. Элементы. – 1993. – Москва. – Мир. – С. 256.

[62] Awakura Y. et al. The measurement of the diffusion coefficient of U (VI) in aqueous uranyl sulfate solutions //Metallurgical Transactions B. $-1987. - T. 18. - N_{\odot}. 1. - C. 19-23.$

[63] Szabó Z. et al. Solution coordination chemistry of actinides: Thermodynamics, structure and reaction mechanisms //Coordination chemistry reviews. $-2006. - T. 250. - N_{\odot}$. 7. - C. 784-815.

[64] Marx G. and Bischoff H. Transport processes of actinides in electrolyte solutions. I. Determination of ionic mobilities of uranium in aqueous solutions at 25 C by the radioisotope method. // J. Radioanal. Chem. -1976. - T. 30. - C. 567-581.

[65] Lissi E., Calderón C., Campos A. Evaluation of the number of binding sites in proteins from their intrinsic fluorescence: limitations and pitfalls //Photochemistry and photobiology. $-2013. - T. 89. - N_{\odot}. 6. - C. 1413-1416.$

[66] Kimura T., Kato Y. Luminescence study on hydration states of lanthanide(III)– polyaminopolycarboxylate complexes in aqueous solution // Journal of Alloys and Compounds. – 1998. – T. 275–277. – C. 806-810