

Спектры люминесценции супрамолекулярного комплекса уранила и звездообразного полимера на основе каликс[8]арена

© М.Е. Компан, И.Г. Аксянов, А.В. Теньковцев*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

* Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kompan@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 18 июня 2009 г.)

Получены спектры люминесценции супрамолекулярного комплекса уранил-иона и кольцеобразного полимера каликс[8]арена. Обнаружено, что в области температур 130–180 К происходит существенная перестройка излучающих уровней. Высказано предположение о том, что наблюдающиеся особенности связаны с передачей возбуждений между уранил-ионом и комплексообразующим полимером.

Обращение к исследованию и технологическому освоению наноразмерных форм вещества — одна из преобладающих тенденций современной науки. В типичном случае создаваемые нанообъекты — это малые кластеры известных веществ, например, полупроводников, оксидов. Супрамолекулярные комплексы — сложно организованные единицы вещества с иерархической системой взаимодействий. В отличие от более просто организованных полимеров, являющихся повторением простых одинаковых звеньев, состав, структура и свойства таких комплексов могут формироваться на пространственных масштабах порядка нанометров. Тем самым супрамолекулярные комплексы достигают нанометрового диапазона как бы „снизу“, за счет усложнения переходя из масштаба молекул к масштабу нанообъектов. Это обуславливает сложность и возможное разнообразие свойств этих объектов. В настоящей работе получены спектры люминесценции супрамолекулярного комплекса уранил-иона со звездообразным полимером на основе каликс[8]арена.

Катион уранила (UO_2)²⁺ в составе неорганических стекол и солей за счет не полностью заполненной *f*-оболочки аналогично ионам редкоземельных элементов [1] имеет характерный спектр люминесценции (см., например, [2]). Эта особенность в комбинации с комплементарностью размеров уранил-катиона и внутренней полости каликс[8]арена явилась определяющим фактором при выборе объекта исследования.

Каликс[*n*]арены представляют собой циклические олигомеры. Число *n* обуславливает количество фенольных колец в кольцеобразных молекулах [3], характерная особенность которых — чашеобразная форма — определяет склонность подобных структур к образованию комплексов как с ионами металлов, так и с незаряженными органическими соединениями [4]. Такие комплексы функционально могут играть ту же роль, что и эндоэдральные фуллерены [5].

Образование комплексов между подобными „молекулярными контейнерами“ и фотоактивными молекулами и ионами с большой вероятностью должно приводить к

изменению спектральных характеристик системы. Можно полагать, что варьирование состава, размера и стехиометрии такой наноразмерной системы будет влиять на ее электронные и оптические свойства. Сложность структуры оставляет значительные возможности для такого конструирования. Например, целенаправленно контролировать процесс формирования надмолекулярных образований можно, варьируя число, длину и полярность лучей в звездообразных супрамолекулярных комплексах.

В настоящей работе исследованы особенности люминесценции супрамолекулярного комплекса уранил-катиона (UO_2)²⁺ с окта(н-гексадецилоксидекаэтиленгликолевым)эфиром 5,11,17,23,29,35,41,47 — окта-трет-бутил-9,50,51,52,53,54,55,56-октакис(карбоксиметокси)каликс[8]арена, синтез которого описан нами ранее [6]. Структурная формула одного звена кольцевой полимерной молекулы приведена на рис. 1, *a*. Стехиометрия полученного комплекса в целом была определена так называемым методом изолярических серий (метод Джоба) [7]. Предположительный вид комплекса UO_2^+ со звездообразным полимером показан на рис. 1, *b*.

В качестве объекта для сравнения были зарегистрированы спектры уранил-иона в составе уранил-нитрата и спектры люминесценции комплексообразующего полимера.

Для возбуждения люминесценции использовался импульсный лазер с длиной волны 337.1 nm, исследования проводились в диапазоне температур 77–300 К.

Основным результатом настоящей работы явилось обнаружение люминесценции и регистрация спектров нового супрамолекулярного комплекса. Основой для такого утверждения является то, что зарегистрированные спектры обладают специфическими чертами и не могут быть описаны суперпозицией спектров собственно полимера и уранил-иона.

На рис. 2 приведены спектры люминесценции соли уранил-нитрата в твердом состоянии (кривая 1) и комплексообразующего полимера (кривая 2). Спектр уранил-нитрата подобен опубликованным во многих других работах спектрам уранила (см., например, [2])

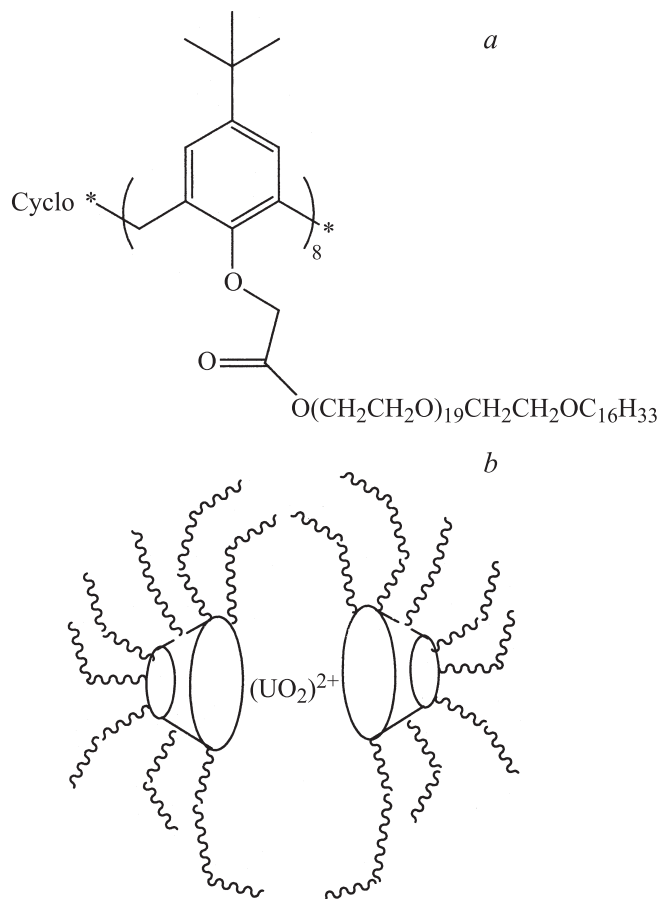


Рис. 1. *a*) Структурная формула одного звена кольцевой полимерной молекулы. Атомы водорода не показаны, а излом линии обозначает положение атома углерода. *b*) Предположительный вид уранил-полимерного комплекса. Катион уранила находится в центре между двумя корзинкообразными кольцевыми полимерными молекулами. Концевые функциональные группы, закрепленные на кольцевой молекуле, показаны свободными, однако степень их участия в комплексообразовании не выяснена.

и состоит из нескольких хорошо разрешенных линий. Положение линий в спектре уранила слабо зависит от температуры. Спектр полимера также слабо зависит от температуры, однако имеет совершенно иной характер — при температурах, для которых проводилось исследование, это сплошная полоса треугольной формы со следами наличия слабо разрешенных компонент (в спектре 2 на рис. 2 явно выделяются компоненты 536 и 564 nm).

Спектр люминесценции комплекса с уранилом сильно зависит от температуры. При комнатной температуре спектр комплекса близок к спектру люминесценции полимера (рис. 3). При охлаждении до температуры жидкого азота комплекс демонстрирует люминесценцию, спектры которой содержат как широкую полосу полимера, так и узкие полосы, характерные для катиона уранила. Положения линий $(UO_2)^{2+}$ в составе комплекса

отличаются от положения линий в составе нитрата. Для наиболее интенсивных линий сдвиг одинаков; длины волн мультиплета, наблюдающегося в спектре комплекса, больше приблизительно на 7 nm. Однако наиболее интересна эволюция спектра в промежуточной области температур.

При повышении температуры образца от температуры жидкого азота возрастает интенсивность широкого максимума (плеча) в области 425–475 nm, примерно совпадающего по положению с максимумом в спектре полимера, и появляется дополнительный широкий

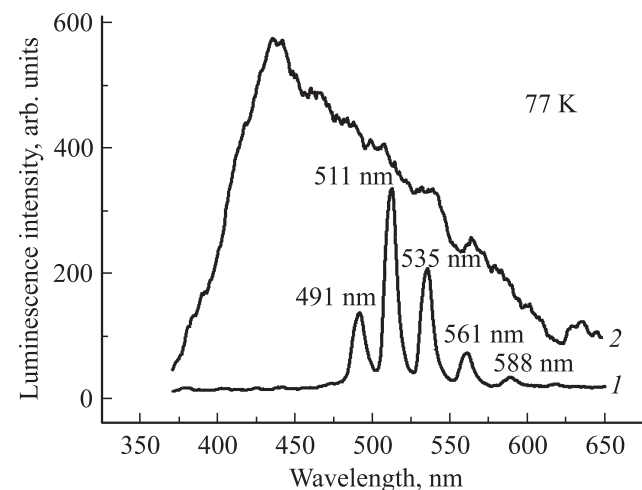


Рис. 2. Спектры люминесценции уранил-катиона в уранил-нитрате (кривая 1 — серия узких полос) и спектр люминесценции комплексообразующего полимера (кривая 2 — треугольная полоса). На кривой 1 указаны положения пяти наиболее интенсивных полос уранила. Обращает на себя внимание близкое совпадение максимумов двух спектров вблизи 536 и 564 nm.

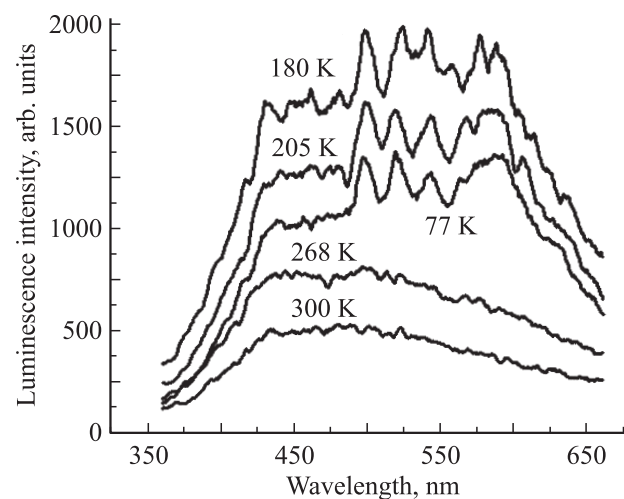


Рис. 3. Спектры люминесценции супрамолекулярного комплекса катиона уранила со звездообразным полимером при нескольких температурах. Около кривых указаны температуры, при которых регистрировались спектры.

максимум в области 560–590 nm, где спектр полимера максимума не имеет. Более того, на приведенных спектрах видно, что одна из узких полос, принадлежащая спектру уранила и находящаяся близко к дополнительной полосе, в области 560–570 nm, также нетривиально ведет себя с изменением температуры. Там, где есть возможность проследить за положением этой полосы, в области температур 77–205 К, полоса сдвигается на 5 nm. Заметим, что при этом положения остальных линий уранила практически не зависят от температуры. В области температур примерно 130–180 К люминесценция максимальна по интенсивности, далее при нагреве ее интенсивность падает. В области температур выше 180 К положения полос трудно отследить из-за сильных изменений в спектре.

Столь сильная и резкая зависимость от температуры положения только части полос мультиплета нетривиальна. Естественно связать эту аномалию с другой, наблюдавшейся в нашем объекте в этой же области температур, — с появлением широкой полосы в области 580–590 nm. Можно предположить, что комплекс аномалий связан с обменом возбуждениями между орбиталями уранила и π -орбиталями ароматических групп комплекса или неподеленными парами электронов атомов кислорода, содержащихся в лучах комплексообразующего полимера. В подтверждение этой мысли заметим, что на спектрах на рис. 2 можно увидеть достаточно хорошее совпадение положений линий уранила и локальных максимумов полосы люминесценции полимера на длинах волн вблизи 536 и 564 nm.

Более детальные предположения о причинах наблюдаемых эффектов также возможны, однако пока доказать или опровергнуть одно из этих предположений не представляется возможным. Так, например, нам кажется маловероятным, что обмен возбуждениями проходит за счет оптического механизма типа взаимного репоглощения. Для этого возникающая дополнительная полоса слишком резко зависит от температуры. В принципе зависимость линий от температуры может возникнуть в том случае, если переход исходно запрещен правилами отбора, которые оказываются нарушенными при участии фотонов. Но такого предположения самого по себе недостаточно, так как при более высоких температурах (порядка комнатной) новая полоса не проявляется. Наиболее интересным, на наш взгляд, является вопрос о том, является ли дополнительная полоса результатом гибридизации орбиталей комплекса в возбужденном или основном состоянии; также представляет интерес относительный вклад в гибридизацию π -электронов ароматических групп и неподеленных пар атомов кислорода лучей полимера. Очевидно, что этот вопрос может быть решен варьированием химического строения лучей звездообразного полимера и размера макроцикла.

Таким образом, в работе исследованы спектры нового супрамолекулярного комплекса звездообразного полимера с центральным каликс[8]ареновым фрагментом и ионом уранила. Характер спектров дает основание

утверждать, что комплексное соединение существует как в растворе, так и в твердой фазе. При этом обнаружены некоторые нетривиальные проявления в спектрах при изменении температуры и сделаны предположения относительно механизма их возникновения.

Список литературы

- [1] М.А. Ельяшевич. Спектры редких земель. ГИТТЛ, М. (1953). 456 с.; R. Riesfield, C.K. Jorgenson. *Lasers and excited states of rare earths*. Springer, Berlin (1977). 266 p.
- [2] Guang Wang, Yi Su, D.L. Monts. *J. Phys. Chem. A* **12**, 10 502 (2008).
- [3] C.D. Gutsche, B. Dhawan, K.H. Na, R. Muthukrishnan. *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 13, 3782 (1981).
- [4] Jianshe Wang, D.C. Gutsche. *J. Org. Chem.* **67**, 13, 4423 (2002).
- [5] D.S. Bethune, R.D. Johnson, J.R. Salem. *Nature* **366**, 123 (1993).
- [6] A.V. Tenkovtsev, M.M. Dudkina, V. Aseyev, H. Tenhu. *Abstracts MACRO2008. Int. Symp. Macromolecules. Taipei, Taiwan (2008)*. P. 320.
- [7] М.И. Булатов, И.П. Калинин. *Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа*. Химия, Л. (1972). 408 с.