

Spektroskopische Untersuchungen zur  
Wechselwirkung zwischen Uranyl(VI) und den  
Cellulose-Abbauprodukten  $\alpha$ -Isosaccharinsäure und  
Acetat

## **DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat)

vorgelegt

dem Bereich Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Dresden

von

M. Sc. Hannes Brinkmann

geboren am 30.06.1989 in Merseburg

Eingereicht am 27.02.2020

Verteidigt am 13.07.2020

Die Dissertation wurde in der Zeit von Juli 2015 bis Mai 2019 am Institut für  
Ressourcenökologie des Helmholtz-Zentrums Dresden-Rossendorf angefertigt.



Gutachter

Prof. Dr. Thorsten Stumpf

Prof. Dr. Alexander Eychmüller



Es könnten doch noch vielleicht  
eine Reihe seltsamer Zufälle  
unsere Ergebnisse vorgetäuscht haben.

*- aus Hahn und Strassmann (1939):  
Über den Nachweis und das Verhalten  
der bei der Bestrahlung des Urans mittels  
Neutronen entstehenden Erdalkalimetalle -*



## Danksagung

Ein großer Dank gilt dem Institutsdirektor Prof. Dr. Thorsten Stumpf für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit am Institut für Ressourcenökologie anzufertigen sowie für wichtige Anmerkungen und Diskussionen, nicht nur im Rahmen des alljährlichen Doktorandenseminars in Scheffau.

Ein besonderer Dank gilt zudem meinem Betreuer Dr. Henry Moll für die stete Diskussionsbreitschaft und die Möglichkeit meinen eigenen Ideen und Interessen im Rahmen des Projektes nachgehen zu können sowie die Unterstützung bei Aufgaben und Angelegenheiten abseits des Labors.

Ich danke Dr. Michael Patzschke für die uneingeschränkte Geduld mir bei meinen Theorien und Überlegungen zuzuhören sowie diese zu diskutieren und ganz besonders für die vielen motivierenden Worte.

Für die Bereitstellung der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Stammlösungen danke ich Stephan Weiß. Ich danke Dr. Peter Kaden für die Unterstützung bei NMR-Messungen, Dr. Michael Patzschke sowie Roger Kloditz für die theoretischen Berechnungen, Manuel Raiwa für die Unterstützung bei ESI-MS-Messungen, Dr. André Rossberg für die Unterstützung bei EXAFS-Messung und Karsten Heim für die Durchführung der ATR-FTIR-Messungen. Ich danke auch allen anderen Mitarbeitern des Instituts für Ressourcenökologie, die auf verschiedene Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke der finanziellen Förderung des MIND-Projektes durch das *Euratom research and training programme 2014-2018* (grant agreement No. 661880).

Ich danke allen Mitgliedern des Happy-Thursday-Clubs für lustige Momente und die Ablenkung vom Laboralltag. Ein besonderer Dank geht in diesem Sinne an Thimo, Jan, Konrad, Diana, Natalia, Salim und Manu. Meinen Freunden, ganz besonders André, Nicole und Felix, Alex und André, Romy und Chris, danke ich für ihre Unterstützung und die schönen Momente neben der Promotion.

Ich bedanke mich von ganzem Herzen bei meinen Eltern, meinen Schwiegereltern und meiner Oma für die Motivation und die unaufhörliche Unterstützung in vielerlei Hinsicht. Ihr habt wesentlich dazu beigetragen, dass ich an diesen Punkt gekommen bin. Meinen beiden Kindern Max und Hannah danke ich vor allem für die Ablenkung von der Arbeit. Der Gedanke an euch beide macht mich glücklich und hat mir geholfen die Motivation hochzuhalten.

Der allergrößte Dank gilt meiner Frau. Du hast einen unvorstellbaren Beitrag zu dieser Arbeit geleistet. Du hast mich motiviert, mich aufgebaut, mich abgelenkt, mir meine Erfolge vor Augen gehalten, mich nie das Ziel aus den Augen verlieren lassen, mir den Rücken freigehalten, wenn scheinbar unendlich viele Sachen zu tun waren, und noch so viel mehr. Ohne dich hätte ich das nicht geschafft.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung</b>	<b>I</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>IV</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>VI</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>VII</b>
<b>1 Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2 Hintergrund und Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1 Cellulose in einem Endlager für radioaktive Abfälle . . . . .	4
2.1.1 Abbau von Cellulose . . . . .	4
2.2 Isosaccharinsäure . . . . .	7
2.2.1 Chemische Eigenschaften der $\alpha$ -Isosaccharinsäure . . . . .	7
2.2.2 Wechselwirkung von $\alpha$ -Isosaccharinsäure mit Actiniden und anderen Metallen . . . . .	8
2.3 Uran . . . . .	9
2.4 Uranyl(VI) . . . . .	14
2.4.1 Komplexbildung mit $\text{UO}_2^{2+}$ als Zentralkation . . . . .	15
2.4.2 Spektroskopische Untersuchungen in Uranyl(VI)-Systemen . . . . .	18
<b>3 Material und Methoden</b>	<b>25</b>
3.1 Generelle Probenpräparation . . . . .	25
3.2 Herstellung von NaISA . . . . .	25
3.3 Spektroskopische und strukturanalytische Methoden . . . . .	26
3.3.1 UV/VIS-Spektroskopie . . . . .	26
3.3.2 Zeitaufgelöste Laser-induzierte Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS)	27
3.3.3 Infrarotspektroskopie (ATR-FTIR) . . . . .	28
3.3.4 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) . . . . .	29
3.3.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie . . . . .	30
3.3.6 Elektrospray-Ionisation-Massenspektrometrie (ESI-MS) . . . . .	31
3.4 Iterative target transformation factor analysis (ITFA) . . . . .	32
3.5 Theoretische Berechnungen zur Strukturoptimierung . . . . .	32
<b>4 Speziationsanalyse im <math>\text{UO}_2^{2+}</math>-Acetat-System</b>	<b>34</b>
4.1 Spektroskopische Charakterisierung der $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -Spezies . . . . .	34
4.1.1 Lumineszenzeigenschaften und Quenching-Mechanismus . . . . .	34
4.1.2 UV/VIS-Messungen zur Bestimmung der Speziation . . . . .	46
4.2 Potentiometrische Messungen zur Bestimmung der Speziation . . . . .	53

---

4.3	Schlussbemerkung und Ausblick . . . . .	58
<b>5</b>	<b>Die Wechselwirkung zwischen <math>\text{UO}_2^{2+}</math> und <math>\alpha</math>-Isosaccharinsäure</b>	<b>60</b>
5.1	Präparation von ISA und Generierung von Referenzdaten . . . . .	61
5.1.1	NMR-Spektroskopie . . . . .	61
5.1.2	ESI-MS . . . . .	63
5.1.3	ATR-FTIR-Spektroskopie . . . . .	64
5.2	Einfluss von $\text{UO}_2^{2+}$ auf die Bildung von ISL . . . . .	66
5.2.1	Charakterisierung der Lactonbildung mittels NMR-Spektroskopie	66
5.2.2	Einfluss von $\text{UO}_2^{2+}$ auf den Lacton-Bildungsmechanismus . . . .	70
5.3	Anzahl und Stöchiometrie der dominierenden $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Spezies . . .	72
5.3.1	Bestimmung der Anzahl mittels UV/VIS-Spektroskopie . . . . .	72
5.3.2	Bestimmung der Stöchiometrie . . . . .	74
5.4	Strukturelle Eigenschaften der $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Komplexe . . . . .	76
5.4.1	Identifizierung von dominanten Bindungsstellen . . . . .	77
5.4.2	Identifizierung von Spezies mit ähnlichen strukturellen Eigen- schaften mittels EXAFS- und UV/VIS-Spektroskopie . . . . .	82
5.4.3	Ableitung von dominanten Struktureinheiten . . . . .	85
5.5	Ableitung von Bildungsmechanismen der $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Komplexe . . . . .	87
5.6	Vergleich und Auseinandersetzung mit Literaturdaten . . . . .	91
5.7	Schlussbemerkung und Ausblick . . . . .	93
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>97</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>100</b>
	<b>Anhang</b>	<b>113</b>
	<b>Publikationsliste</b>	<b>i</b>
	<b>Versicherung</b>	<b>iii</b>
	<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>iii</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der Wechselwirkung von Actiniden mit der Geosphäre . . . . .	2
2.1	Struktur eines Cellulose-Moleküls . . . . .	4
2.2	Chemische Reaktionen beim Abbau von Cellulose unter alkalischen Bedingungen . . . . .	5
2.3	Gleichgewichte zwischen der Lacton- (ISL), der protonierten (HISA) und der deprotonierten Form (ISA) der $\alpha$ -Isosaccharinsäure . . . . .	8
2.4	Radiale Verteilung der 4f, 5s, 5p, 5d, 5f, 6s, 6p und 6d Atomorbitale des Urans . . . . .	13
2.5	Energieschema der $\text{UO}_2^{2+}$ -Valenzorbitale. . . . .	14
2.6	Struktur des $\text{UO}_2^{2+}$ -Aquoions und Veränderung der Elektronendichte .	16
2.7	Aktivierung von Carbonylverbindungen durch $\text{UO}_2^{2+}$ . . . . .	18
2.8	Darstellung wichtiger photophysikalischer Prozesse (Jabłoński-Schema)	19
2.9	Darstellung der verschiedenen $\text{UO}_2^{2+}$ -Schwingungen . . . . .	21
4.1	DFT-optimierte Strukturen der $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -Komplexe . . . . .	35
4.2	Statische $\text{UO}_2^{2+}$ -Lumineszenzspektren in Gegenwart von $\text{AcO}^-$ bei 20 °C	37
4.3	Statisches Lumineszenzspektrum des $[\text{UO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Komplexes und UV/VIS-Spektren von $\text{UO}_2^{2+}$ in Gegenwart verschiedener NaOAc-Konzentrationen bei pH 3 . . . . .	38
4.4	Peakentfaltung statischer $\text{UO}_2^{2+}$ -Lumineszenzspektren in Gegenwart von $\text{AcO}^-$ bei 20 °C . . . . .	39
4.5	Statische $\text{UO}_2^{2+}$ -Lumineszenzspektren in Gegenwart von $\text{AcO}^-$ bei -125 °C	41
4.6	Verschiebung der Elektronendichte im $[\text{UO}_2(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ -Komplex bei dem Übergang vom Grund- in den niedrigsten angeregten Zustand . . .	44
4.7	UV/VIS-Spektren von $\text{UO}_2^{2+}$ in Gegenwart von 100 mM NaOAc zwischen pH 1 und 4,5 . . . . .	46
4.8	UV/VIS-Einzelkomponentenspektren nach der Auswertung mit HypSpec unter Berücksichtigung der $[\text{UO}_2(\text{AcO})_n]^{2-n}$ -Komplexe mit n=1 und 2 .	47
4.9	UV/VIS-Einzelkomponentenspektren nach der Auswertung mit HypSpec unter Berücksichtigung der $[\text{UO}_2(\text{AcO})_n]^{2-n}$ -Komplexe mit n=1-3 . . .	49
4.10	ITFA-Auswertung von UV/VIS-Spektren im $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -System: Darstellung der <i>Scores</i> und <i>Loadings</i> . . . . .	51
4.11	ITFA-Auswertung von UV/VIS-Spektren im $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -System: Reproduktion der UV/VIS-Spektren mit drei Faktoren . . . . .	52
4.12	ITFA-Auswertung von UV/VIS-Spektren im $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -System: Reproduktion der UV/VIS-Spektren mit vier Faktoren . . . . .	53
4.13	Literatur-Korrelationsdiagramm: Identifikation wichtiger Studien zur Speziationsanalyse im $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -System . . . . .	54

4.14	Struktur von 1,4-Hydrochinon und 1,4-Benzochinon . . . . .	55
5.1	Struktur von HISA, ISA und ISL . . . . .	61
5.2	Bestimmung der ATR-FTIR-Einzelkomponentenspektren von ISL, HISA und ISA mittels ITFA . . . . .	65
5.3	Mechanismus der Bildung von ISL aus HISA . . . . .	67
5.4	Einfluss von $\text{UO}_2^{2+}$ auf die Kinetik der Umwandlung von HISA zu ISL	68
5.5	Einfluss der durch $\text{UO}_2^{2+}$ induzierten veränderten Elektronendichte im HISA-Molekül auf den Lacton-Bildungsmechanismus . . . . .	71
5.6	UV/VIS-Spektroskopie zur Ermittlung der Anzahl dominierender $\text{UO}_2^{2+}$ - ISA-Spezies . . . . .	73
5.7	Bestimmung der $\text{UO}_2^{2+}$ :ISA-Stöchiometrie einer UV/VIS-Komponente	75
5.8	Veränderung der Elektronendichteverteilung in einem $[\text{UO}_2(\text{ISA})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ - Komplex . . . . .	77
5.9	$^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum von NaISA in Gegenwart von $\text{UO}_2^{2+}$ . . . . .	78
5.10	ATR-FTIR-Differenzspektren zur Identifizierung von koordinierenden funktionellen Gruppen . . . . .	80
5.11	Identifikation strukturell ähnlicher Komponenten mittels EXAFS und UV/VIS-Spektroskopie . . . . .	83
5.12	U-L <sub>III</sub> EXAFS-Spektren und dazugehörige FT der isolierten Einzelkom- ponenten . . . . .	84
5.13	Abstände von U- zu C- und O-Atomen eines koordinierenden ISA-Moleküls	85
5.14	DFT-optimierte Strukturen der dominanten Bindungsmotive in $\text{UO}_2^{2+}$ - ISA-Komplexen . . . . .	86
5.15	Bildungsmechanismen der $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Komplexe . . . . .	88
5.16	DFT-Optimierte Strukturen der limitierenden $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Spezies . . .	89

Abbildungen im Anhang sind in diesem Verzeichnis nicht aufgeführt.

## Tabellenverzeichnis

2.1	Acidität von Wasser-Liganden in verschiedenen Übergangsmetall-Aquo-komplexen . . . . .	17
2.2	Zeitskalen wichtiger photophysikalischer Prozesse . . . . .	20
3.1	Messparameter für TRLFS-Messungen . . . . .	28
3.2	Liste der ATR-FTIR-Proben . . . . .	29
3.3	Liste der EXAFS-Proben . . . . .	31
4.1	Zusammenfassung der Lumineszenzeigenschaften identifizierter Spezies im $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -System bei $20^\circ\text{C}$ . . . . .	40
4.2	Zusammenfassung der Lumineszenzeigenschaften identifizierter Spezies im $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -System bei $-125^\circ\text{C}$ . . . . .	42
4.3	Vergleich der Ladung einzelner Atome des $[\text{UO}_2(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ -Komplexes im Grund- und niedrigsten angeregten Zustand . . . . .	43
4.4	Vergleich der DIs einzelner Bindungen des $[\text{UO}_2(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ -Komplexes im Grund- und niedrigsten angeregten Zustand . . . . .	44
4.5	Absorptionseigenschaften der identifizierten $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ Spezies . . . . .	48
4.6	Berechnete DIs für Bindungen in Hydrochinon, Essigsäure und Monofluoressigsäure in An- und Abwesenheit von $\text{UO}_2^{2+}$ . . . . .	56
4.7	Einfluss von $K_S$ auf die Berechnung der Anzahl an koordinierenden $\text{AcO}^-$ -Molekülen pro $\text{UO}_2^{2+}$ Einheit ( $\bar{n}$ ) . . . . .	58
5.1	$^{13}\text{C}$ -NMR-Signale einer 50 mM NaISA-Lösung bei pH 2,2, 4,2 und 10 . . . . .	62
5.2	$^1\text{H}$ -NMR-Signale einer 50 mM NaISA-Lösung bei pH 2,2, 4,2 und 10 . . . . .	62
5.3	ESI-MS-Messung der NaISA-Stammlösung . . . . .	64
5.4	Schwingungsbanden von ISL, HISA und ISA . . . . .	66
5.5	Parameter der Umwandlung von HISA zu ISL . . . . .	69
5.6	Identifizierung des Bindungspartners von $\text{UO}_2^{2+}$ hinsichtlich des Einflusses auf die Lactonbildung . . . . .	70
5.7	Mittels ESI-MS gemessene $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Komponenten . . . . .	76
5.8	Verschiebung der $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -Signale von HISA bzw. ISA in Anwesenheit von $\text{UO}_2^{2+}$ . . . . .	79
5.9	EXAFS-basierte Strukturparameter für die isolierten Einzelkomponenten . . . . .	84
5.10	Zuordnung und spektroskopische Eigenschaften der identifizierten $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Spezies . . . . .	91

Tabellen im Anhang sind in diesem Verzeichnis nicht aufgeführt.

# Abkürzungsverzeichnis

**AO** Atomorbital

**ATR** abgeschwächte Totalreflexion, *engl. attenuated total reflectance*

**DI** Delokalisationsindex

**DFT** Dichtefunktionaltheorie

**ESI** Elektrosprayionisation, *engl. electron spray ionization*

**EXAFS** *engl. extended X-ray absorption fine structure*

**FA** Faktoranalyse

**FT** Fourier-Transformation

**HAW** hochradioaktive Abfälle, *engl. highly active waste*

**HISA**  $\alpha$ -Isosaccharinsäure, *Isosaccharinic acid*

**HOMO** höchstes besetztes MO, *engl. highest occupied molecular orbital*

**HSQC** *engl. heteronuclear single quantum coherence*

**IC** innere Umwandlung (*engl. inner conversion*)

**ICP** inductively coupled plasma

**IR** Infrarot

**ISA**  $\alpha$ -Isosaccharinat

**ISC** *engl. intersystem crossing*

**ISL**  $\alpha$ -Isosaccharinolacton

**ITFA** *engl. iterative target factor analysis*

**IUPAC** International Union of Pure and Applied Chemistry

**LAW** schwachradioaktive Abfälle, *engl. low active waste*

**LWCC** *engl. liquid waveguide capillary cell*

**MAW** mittelradioaktive Abfälle

**MO** Molekülorbital

**MS** Massenspektrometrie

**NMR** Kernspinresonanz, *engl. nuclear magnetic resonance*

**PCA** *engl. principle component analysis*

**TMSP** 3-Trimethylsilylpropionat

**TRLFS** *engl. time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy*

**UV** ultraviolettes Licht

**UV/VIS** ultraviolettes und sichtbares Licht, *engl. ultraviolet visible light*

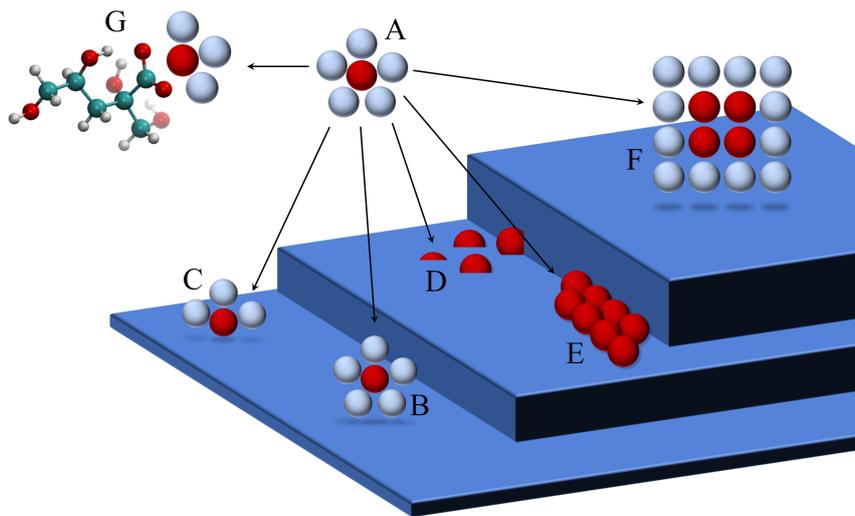
**VR** vibronische Relaxation



# 1 Einleitung und Motivation

Seit der Entdeckung der Kernspaltung im Jahr 1938 durch Lise Meitner, Otto Hahn und Fritz Strassmann, ist sowohl das wissenschaftliche als auch das wirtschaftliche Interesse daran rasant gewachsen. Dies ist unter anderem auf die Nutzung zur Energieproduktion zurückzuführen. In Kernreaktoren werden für diesen Zweck am häufigsten Pellets aus angereichertem Uran von der Größe einer Fingerspitze eingesetzt. Ein Pellet liefert nahezu die gleiche Energie wie eine Tonne Kohle.[1] Die Katastrophen von Tschernobyl (1986) und von Fukushima (2011) offenbarten, welche potentielle Gefahr diesen Weg der Energieproduktion begleitet. Ereignisse wie diese führen zu einer Kontamination der Umwelt mit radioaktivem Material. Doch auch durch voran- und nachgestellte Schritte im Brennstoffkreislauf können radioaktive Stoffe in die Umwelt eingetragen werden. Der Uranabbau, die Aufbereitung und Anreicherung gehen mit der Produktion von schwach- und mittelradioaktiven Abfällen (LAW und MAW) in Form von Tailings (Rückstände der Uranaufbereitung) sowie abgereichertem Uran einher. Weitere Abfälle dieser Kategorien stammen aus der Industrie, Medizin und der Forschung. Abgebrannte Brennelemente enthalten nach ihrem Aufenthalt in einem Kernreaktor neben dem Großteil an  $^{238}\text{U}$  und  $^{235}\text{U}$ , noch kleinere Mengen an Transuranen (Pu, Np, Am und Cm) und hochaktiven Spaltprodukten. Abgebrannte Brennelemente sowie Nebenprodukte der Wiederaufbereitung stellen hochradioaktive Abfälle (HAW) dar. Um sie für einen Zeitraum von einer Million Jahren sicher von der Umwelt zu isolieren, sollen radioaktive Abfälle in tiefen geologischen Formationen gelagert werden. Der Wassereintrich in ein solches Endlager ist ein weiteres mögliches Szenario, durch das radioaktive Substanzen freigesetzt werden können. Ebenso kann der Test und die Anwendung von Atomwaffen zu einer Kontamination der Umwelt führen.[1, 2]

Actiniden in der Umwelt stellen durch ihre Radio- und Chemotoxizität eine Gefahr für die Menschheit dar. Um in diesem Zusammenhang präzise Aussagen hinsichtlich des Verhaltens von Actiniden in der Umwelt zu machen, ist ein genaues Verständnis über auftretende Wechselwirkungen notwendig. Die Umwelt ist jedoch ein komplexes chemisches System mit einer großen Anzahl an reaktiven Komponenten, sodass Untersuchungen zunächst auf einzelne, dominante Komponenten sowie Prozesse fokussiert werden müssen. Die Beschreibung dieser Wechselwirkungen auf molekularer Ebene ist die Grundlage für das Verständnis komplexer Systeme. Für die Verteilung von Actiniden in der Umwelt spielt die Grenzfläche zwischen Wasser als wichtigstes Transportmedium und Mineraloberfläche eine zentrale Rolle. Um gesicherte Vorhersagen machen zu können, sind zwei Dinge unerlässlich: (1) die Charakterisierung der lokalen Bedingungen (Mineral, pH, Eh, Temperatur, Druck, Zusammensetzung des Wassers inkl. Konzentration organischer Liganden) und (2) ein quantitatives Verständnis hinsichtlich der dominanten geochemischen Prozesse.



**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung der Wechselwirkung von Actiniden mit der Geosphäre: (A) Aquoion, (B) *outer-sphere* und (C) *inner-sphere* Sorption, (D) Inkorporation, (E) Präzipitation, (F) Kolloidbildung, (G) Komplexbildung (adaptiert von Manceau *et al.*[3]).

Abbildung 1.1 fasst wichtige Möglichkeiten zur Wechselwirkung von Actiniden an der Wasser-Mineral Grenzfläche zusammen, wobei der Ausgangspunkt die einfachste wässrige Spezies<sup>1</sup> eines Actinids in Lösung, das Aquoion (A), ist. Die Zusammensetzung des Wassers hat dabei einen wesentlichen Einfluss auf die Speziation<sup>2</sup> des Actinids. Wichtig für die Rückhaltung eines Actinids ist die Sorption an die Mineraloberfläche, wobei zwischen *outer-* (B) und *inner-sphere* Sorption (C) unterschieden werden kann. Während bei B die Hydrathülle erhalten bleibt und die Wechselwirkung eher schwach ist, werden bei C Wassermoleküle entfernt und das Metallkation bindet direkt an reaktive Gruppen der Mineraloberfläche.[3, 5] Die *inner-sphere* Sorption kann die Vorstufe zur Inkorporation (D) sowie zur Ausbildung von Schichten bzw. dreidimensionalen Präzipitaten (E) sein, wobei das Sorbens als strukturelle Vorlage dient.[3, 5] In diesem Zusammenhang ist auch der Ionenaustausch als wichtiger Prozess zu nennen. Weiterhin können sich durch die Zusammenlagerung von Actiniden Kolloide bilden (F), welche eine wichtige Rolle beim Transport von Nanopartikeln spielen.[5] Actinide können außerdem Komplexe mit anorganischen oder organischen Liganden bilden (G). Neben den abiotischen Komponenten können Actinide auch mit Mikroorganismen interagieren. Dieser Aspekt gewinnt mehr und mehr an Aufmerksamkeit, da gezeigt wurde, dass die mikrobielle Aktivität einen signifikanten Einfluss auf die Actinid-Speziation haben kann.[6–8]

<sup>1</sup>Die chemische Spezies eines Elements ist dessen spezifische Form, welche hinsichtlich der Isotopenzusammensetzung, des elektronischen Zustandes bzw. der Oxidationszahl, sowie der Komplex- oder molekularen Struktur definiert ist.[4]

<sup>2</sup>Die Speziation ist die Verteilung eines Elements zwischen definierten Spezies innerhalb eines Systems.[4]

Das Wirtsgestein, die geologische Barriere zur Rückhaltung von Radionukliden in einem Endlager für radioaktive Abfälle, stellt eine wichtige feste Phase dar, in der die in Abbildung 1.1 dargestellten Wechselwirkungen ablaufen können. Eine weitere feste Phase, welche eher im Kontakt mit Radionukliden steht, sind Zement-basierte Materialien. Diese werden zur Konditionierung von Teilen des radioaktiven Abfalls sowie zum Verfüllen von Hohlräumen, den bergmännischen Ausbau und für Verschlussbauwerke verwendet. Der Eintritt von Grundwasser in die Poren des Zements führt zur Ausbildung von alkalischen Bedingungen.[9–11] Damit leistet der Zement in erster Linie einen positiven Beitrag zur effektiven Rückhaltung von Radionukliden durch Präzipitation von schwerlöslichen Hydroxiden oder durch die Sorption an bzw. Inkorporation in Zementphasen.[12] Im stark basischen Bereich können sich jedoch auch höhere Hydrolyseprodukte bilden, welche die Löslichkeit wieder erhöhen. Doch nicht nur die Speziation der Radionuklide in den Abfallgebinden wird von den extremen Bedingungen beeinflusst, sondern ebenso der Verbleib der übrigen Abfallbestandteile. So können beispielsweise organische Polymere unter alkalischen Bedingungen zu kleinen wasserlöslichen Verbindungen abgebaut werden, welche als Komplexbildner für Radionuklide agieren können. Während Abbildung 1.1 die an der Mineral-Wasser-Grenzfläche ablaufenden Prozesse getrennt voneinander darstellt, können sich diese in der Realität wechselseitig beeinflussen. So kann beispielsweise die Komplexbildung mit organischen Liganden die Sorption unterdrücken sowie die Löslichkeit erhöhen und damit den Rückhalteprozessen von Radionukliden entgegenwirken.

Ein Verständnis auf molekularer Ebene der Wechselwirkung von organischen Liganden mit Radionukliden und deren Quantifizierung stellt eine wesentliche Grundlage für die Interpretation von experimentellen Ergebnissen in sowie die Entwicklung von sinnvollen Modellen für die Beschreibung von komplexeren Systemen dar. Im Rahmen dieser Arbeit soll eben dieses Verständnis auf molekularer Ebene über die Wechselwirkung von Uran mit organischen Liganden in aquatischen Systemen erweitert werden, wobei der Fokus dieser Arbeit auf Abbauprodukten von cellulosehaltigen Komponenten als Liganden liegt. Dabei sollen verschiedene spektroskopische Methoden angewendet werden, um parallel Informationen von der Metall- (Änderung der Speziation) und der Ligand-Seite (strukturelle Veränderungen) zu erhalten.

## 2 Hintergrund und Grundlagen

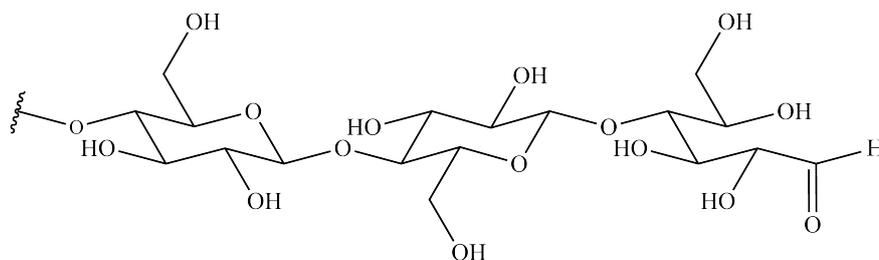
### 2.1 Cellulose in einem Endlager für radioaktive Abfälle

Das in Deutschland bis zum Jahr 2070 anfallende Volumen an schwach- und mittelradioaktiven Abfällen (LAW und MAW), welches für die Einlagerung in einem unterirdischen Endlager vorgesehen ist, wird vom Bundesamt für Strahlenschutz auf ungefähr  $300\,000\text{ m}^3$  geschätzt.[13] Neben Metallen, Zement bzw. Beton, Sand und Bauschutt, tragen organische Polymere wie halogenierte und nicht-halogenierte Kunststoffe, Ionenaustausch-Materialien, Bitumen sowie Cellulose ebenso zu dieser Menge bei. Letztere liegen in Form von Textilien ((Schutz-)Kleidung, Reinigungs- und Wischtücher etc.), Holz und Pappe bzw. Papier sowie Filtermaterialien oder -hilfsmitteln vor. Im Vergleich zu den anderen Komponenten stehen cellulosehaltige Materialien im Kontext der Freisetzung von Radionukliden und damit der Sicherheit eines Endlagers besonders im Fokus. Grund dafür ist deren relativ schneller Abbau unter alkalischen Bedingungen und die damit verbundene Bildung von kleinen wasserlöslichen Molekülen, die als Komplexbildner agieren können.

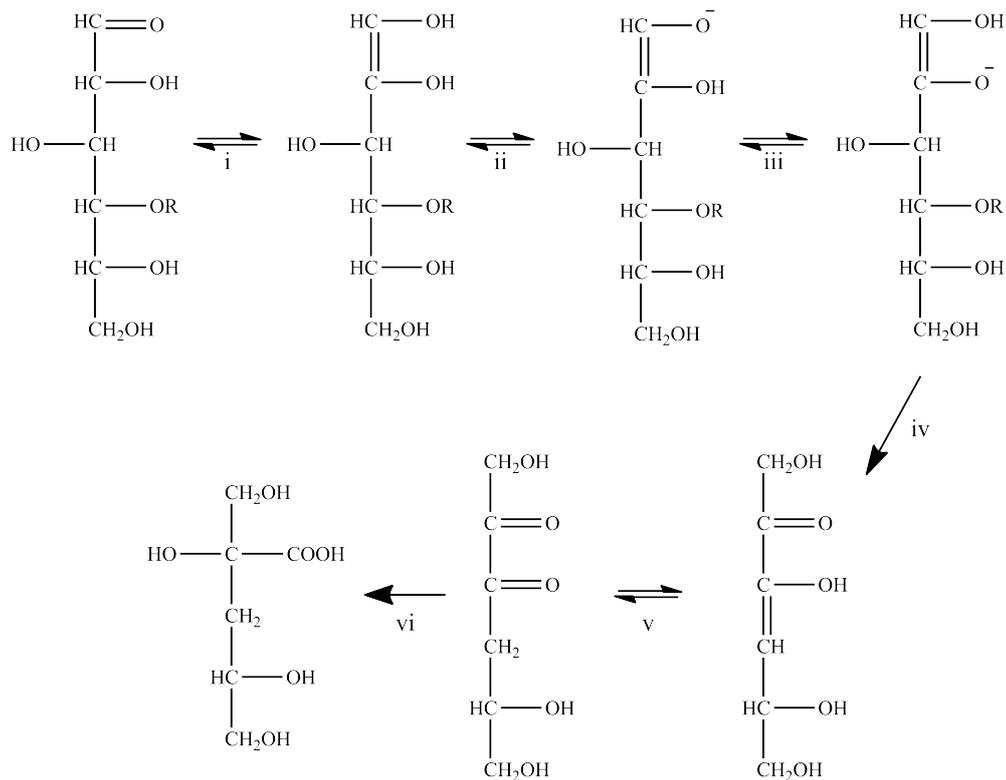
#### 2.1.1 Abbau von Cellulose

Cellulose ist ein Polysaccharid und besteht aus einer Kette sich wiederholender Cellobiose-Einheiten. Cellobiose wiederum ist ein Disaccharid, welches sich aus zwei  $\beta$ -1,4-glycosidisch verknüpften  $\beta$ -D-Glucose-Einheiten zusammensetzt, wobei jedes Glucose-Molekül um  $180^\circ$  im Vergleich zu seinem Nachbarn gedreht ist (Abbildung 2.1). Dieses verdrehte Rückgrat erlaubt die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei verknüpften Glucose-Einheiten. Makroskopisch betrachtet können in Cellulose-Bündeln sowohl ungeordnete amorphe, als auch geordnete kristalline Bereiche auftreten.[14]

Die Hauptprodukte des alkalischen Abbaus von cellulosehaltigen Materialien sind (2S,4S)-2,4,5-Trihydroxy-2-(hydroxymethyl)pentansäure sowie (2R,4S)-2,4,5-Trihydroxy-2-(hydroxymethyl)pentansäure. Diese besser als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isosaccharinsäure bekannten Verbindungen machten in Abbauxperimenten bis zu 80 % des Gesamtkohlenstoff-



**Abbildung 2.1:** Struktur eines Cellulose-Moleküls:  $\beta$ -1,4-glycosidisch verknüpfte  $\beta$ -D-Glucose Einheiten (links und Mitte) sowie das reduzierende Ende (rechts).



**Abbildung 2.2:** Chemische Reaktionen beim Abbau von Cellulose unter alkalischen Bedingungen nach Knill und Kennedy: (i) Keto-Enol-Tautomerie, (ii) Endiol Deprotonierung, (iii) Anion-Isomerisierung, (iv)  $\beta$ -Eliminierung, (v) Keto-Enol-Tautomerie, (vi) Benzilsäure-Umlagerung.[20]

gehalts der Abbauprodukte aus, wobei sie in etwa gleichen Mengen gebildet wurden.[15–19] Neben diesen Polyhydroxycarbonsäuren wurden kurzkettige Carbonsäuren (Essig- und Ameisensäure) sowie  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren (Glycol- und Milchsäure), jedoch mit deutlich kleineren Anteilen, detektiert.[15–17]

Der chemische Abbau unter alkalischen Bedingungen beginnt am reduzierenden Ende eines Cellulosemoleküls (rechte Seite in Abbildung 2.1) und beinhaltet mehrere reversible und irreversible Reaktions- bzw. Umlagerungsschritte. Diese sind in Abbildung 2.2 zusammengefasst und werden in ihrer Gesamtheit als Nef-Isbell Mechanismus bezeichnet.[20] Im ersten Schritt bildet sich durch Keto-Enol-Tautomerie ein Endiol, welches anschließend durch Hydroxidionen deprotoniert wird. Dies zeigt warum diese Reaktion unter alkalischen Bedingungen abläuft. Im darauffolgenden Schritt wandert das Proton des Endiols, was einer Anion-Isomerisierung entspricht. Der Rest des Cellulose-Moleküls, welcher über das O-Atom in  $\beta$ -Position zum negativ geladenen O-Atom gebunden ist, wird eliminiert. Dieser irreversible Schritt führt zur Bildung einer Ketogruppe in  $\alpha$ -Position zum Enol. Durch erneute Keto-Enol-Tautomerie bildet sich das entsprechende vicinale Diketon. Im finalen Schritt findet die irreversible Benzilsäure-Umlagerung statt, bei der das  $\alpha$ -Diketon in eine  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure

umgewandelt wird.[14, 20] Dieser Schritt wird ebenfalls durch ein Hydroxidion initiiert und die Umlagerung wird außerdem durch  $\text{Ca}^{2+}$  und andere Metallkationen katalysiert.[20, 21] Kürzere Carbonsäuren und Aldehyde können durch eine Hydroxid-initiierte Spaltung nach der  $\beta$ -Eliminierung gebildet werden.[20]

Während der  $\beta$ -Eliminierung wird zum einen eine Glucose-Einheit vom Cellulose-Molekül abgespalten sowie hauptsächlich Isosaccharinsäure gebildet. Zum anderen wird eine weitere deprotonierte Endgruppe generiert. An dieser können die beschriebenen Schritte erneut ablaufen. Dieser schrittweise Abbau der Cellulose wird auch als *Peeling*-Reaktion bezeichnet und ist für einen zunächst schnellen Abbau der Cellulose und damit rapiden Anstieg der Isosaccharinsäurekonzentration verantwortlich.[14, 18–20, 22] Da die *Peeling*-Reaktion ausschließlich am reduzierenden Ende stattfindet, spielt der Polymerisationsgrad und die damit verbundene Anzahl an reduzierenden Gruppen des cellulosehaltigen Materials eine essentielle Rolle bei der Geschwindigkeit des Abbaus.[16, 22] Nach der initialen, schnellen Abbauphase schließt sich ein deutlich verlangsamter Abbau an. Dies ist auf zwei verschiedene Faktoren zurückzuführen. Nähert sich das reduzierende Ende einem kristallinen Bereich, verlangsamt sich die Reaktion durch die zunehmende Unzugänglichkeit des reduzierenden Endes für  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen.[19, 20, 22] Dieser Prozess wird auch als physikalischer Abbruch bezeichnet. Als chemischer Abbruch wird hingegen die Bildung von Metasaccharinsäure bezeichnet. Die  $\beta$ -Eliminierung kann bereits vor der Anion-Isomerisierung erfolgen, wobei dann statt dem Rest des Cellulose-Moleküls lediglich eine Hydroxygruppe abgespalten werden würde. Durch anschließende Keto-Enol-Tautomerie sowie irreversibler Benzilsäure-Umlagerung würde eine Abspaltung der Glucose-Einheit und gleichzeitig die Bildung eines neuen reduzierenden Endes verhindert werden.[14, 20] Da die Aktivierungsenergie für die Abbruchreaktion höher liegt, erfolgt jedoch bevorzugt die Bildung von Isosaccharinsäure.[20, 23]

Reduzierende Enden für die Abbaureaktion können sich neben der *Peeling*-Reaktion auch durch die Hydrolyse der glykosidischen Bindungen bilden (*alkaline scission*). Diese erfolgt nicht an einer definierten, sondern einer zufälligen Stelle im Cellulose-Molekül.[20] Des Weiteren können zufällige Bindungsbrüche in einem Cellulose-Strang durch die Absorption ionisierender Strahlung, ausgehend vom radioaktiven Abfall, erzeugt werden. Dies kann ebenso zur Ausbildung neuer reduzierender Enden führen, an denen die *Peeling*-Reaktion ablaufen kann.[14]

Neben dem chemischen Abbau, der im wesentlichen zur Bildung von Isosaccharinsäure beiträgt, und dem radiolytischen Abbau, kann Cellulose auch durch Mikroorganismen abgebaut werden.[24] Kürzlich konnte gezeigt werden, dass Mikroorganismen auch bei sehr hohen pH-Werten in den Cellulose-Abbau involviert sind, wobei hier ein deutlicher Einfluss auf die gebildete Acetat-Konzentration festgestellt werden konnte.[25] Dieser Anstieg kann jedoch auch auf den Abbau der über den abiotischen Weg generierten Isosaccharinsäure zurückgeführt werden.[26] Die mikrobielle Aktivität wird

durch diverse Umweltfaktoren limitiert. Dabei stellen die Bedingungen in einem Endlager wie hohe pH-Werte, limitiertes Nahrungs-, Wasser- und Platzangebot (Porengröße), ionisierende Strahlung und erhöhte Schwermetallkonzentrationen sowie hohe Ionenstärken zunächst keinen optimalen Ausgangspunkt für mikrobielles Wachstum dar. Des Weiteren ist die mikrobielle Diversität nach dem Verschluss eines Endlagers zunächst heterogen und es ist daher anzunehmen, dass die Anpassung an die gegebenen Bedingungen einen längeren Zeitraum in Anspruch nehmen wird.

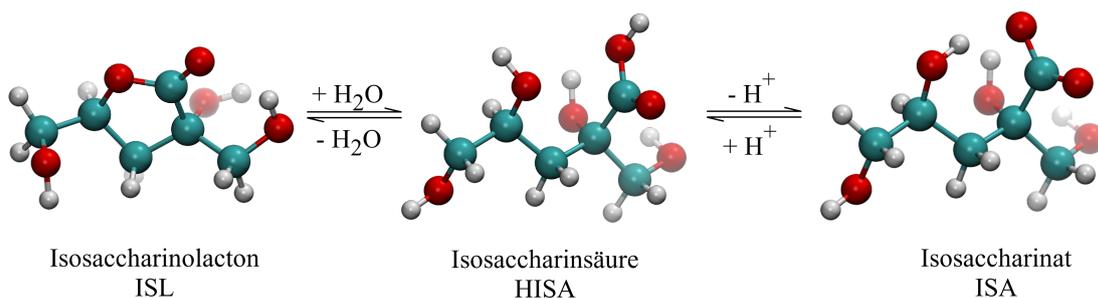
## 2.2 Isosaccharinsäure

Wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurde, bilden sich die Hauptabbau-  
produkte  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isosaccharinsäure beim alkalischen Abbau von Cellulose in gleichen Mengen. Im weiteren Verlauf steht aus verschiedenen Gründen ausschließlich die  $\alpha$ -Form im Fokus dieser Arbeit. Für diese Form gibt es in der Literatur etablierte Synthesevorschriften, die es erlauben, den Liganden in ausreichender Quantität und hoher Qualität herzustellen (vgl. Abschnitt 3.2). Des Weiteren konnte experimentell für bestimmte Metallkationen gezeigt werden, dass die  $\alpha$ -Form eine höhere Affinität zur Komplexbildung besitzt.[27] Die Mehrzahl der Studien zur Wechselwirkung von Isosaccharinsäure mit Actiniden und anderen Metallen verwendeten aus eben diesen Gründen  $\alpha$ -Isosaccharinsäure, sodass dahingehend ein Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit vorangegangenen Untersuchungen besser möglich ist.

### 2.2.1 Chemische Eigenschaften der $\alpha$ -Isosaccharinsäure

$\alpha$ -Isosaccharinsäure ist eine Polyhydroxycarbonsäure mit einer Carboxy- sowie vier Hydroxygruppen. Die Carboxygruppe hat einen  $pK_S$ -Wert von 3,27 und zählt damit zu den starken Säuren.[28] Abbildung 2.3 zeigt die Struktur der protonierten (HISA, Mitte) und der deprotonierten Form (ISA, rechts). Die Deprotonierung der Hydroxygruppen in  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Position zur Carboxygruppe ist erst bei sehr hohen pH-Werten ( $>12$ ) zu erwarten.[29–31] Die Acidität dieser funktionellen Gruppen kann jedoch durch die Wechselwirkung mit Lewis-sauren Metallzentren erhöht werden.[29, 32]

Eine Besonderheit dieses Liganden ist die Bildung eines Lactons unter sauren Bedingungen. Abbildung 2.3 (links) zeigt die Struktur des  $\gamma$ -Lactons (ISL). Der Ringschluss erfolgt unter Abspaltung von Wasser zwischen dem O-Atom der  $\gamma$ -Hydroxygruppe und dem Carboxyl-C-Atom. Es handelt sich bei der Umwandlung von HISA zu ISL um eine langsame, Protonen-katalysierte Reaktion.[33, 34]



**Abbildung 2.3:** Gleichgewichte zwischen der Lacton- (ISL), der protonierten (HISA) und der deprotonierten Form (ISA) der  $\alpha$ -Isosaccharinsäure.

### 2.2.2 Wechselwirkung von $\alpha$ -Isosaccharinsäure mit Actiniden und anderen Metallen

Untersuchungen zur Wechselwirkung von ISA mit Metallen im Kontext eines Endlagers für nuklearen Abfall fokussierten sich maßgeblich auf Veränderungen hinsichtlich der Löslichkeit und Sorption. Wie eingangs beschrieben, sind dies Rückhaltemechanismen für Radionuklide und andere Schwermetalle. Unter alkalischen Bedingungen wurde experimentell eine Erhöhung der Löslichkeit bzw. eine verringerte Sorption für  $\text{Ca}^{2+}$  [27],  $\text{Eu}^{3+}$  (Analogon für trivalente Actinide) [27, 30, 35–40],  $\text{Th}^{4+}$  [27, 30, 35, 36, 40–45],  $\text{Am}^{3+}$  [35],  $\text{Np}^{4+}$  [29, 46],  $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$  [47–51],  $\text{U}^{4+}/\text{UO}_2^{2+}$  [52–54],  $\text{Ni}^{2+}$  [27, 32, 36] und anderen Metallen ( $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Tc}^{4+}$ ) [37, 51, 54–56] bestimmt.

Die Effekte wurden auf die Bildung von Metall-ISA-Komplexen zurückgeführt, wobei das Metall-zu-ISA-Verhältnis der Komplexe generell 1:1 oder 1:2 war. Protonen, welche bei der Bildung von Komplexen frei wurden, können zum einen von der Deprotonierung der Hydroxygruppen im ISA-Molekül oder von der Hydrolyse koordinierender Wassermoleküle stammen. Löslichkeits- und Sorptionsversuche geben darüber keinen Aufschluss, jedoch hat der Ursprung der Protonen keinen Effekt auf die ermittelten thermodynamischen Daten. In der Literatur herrscht jedoch Einigkeit darüber, dass neben der Carboxygruppe auch die Hydroxygruppen in die Koordination der Metallzentren involviert sind. Trotz des sehr hohen  $pK_S$ -Wertes der Hydroxygruppen, ist eine Deprotonierung bei niedrigeren pH-Werten durch die Wechselwirkung mit Lewis-sauren Metallzentren nicht ausgeschlossen.

Strukturelle Eigenschaften der gebildeten Komplexe können durch Sorptions- bzw. Löslichkeitsuntersuchungen nicht bestimmt werden. Verfügbare experimentelle Daten beschränken sich auf einfache<sup>3</sup> Metallzentren. Basierend auf NMR-Messungen konnte gezeigt werden, dass  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$ , neben der Carboxygruppe, auch von der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Hydroxygruppe koordiniert werden. Damit sitzen die Metallkationen in einem Nest von koordinierenden O-Atomen, was im Einklang mit den theoretischen Berechnungen von Tasi *et al.* für Pu-ISA-Komplexe ist.[47] Strukturelle Parameter für Actinylionen

<sup>3</sup>Der Begriff *einfach* bezieht sich hier auf die sterisch weniger anspruchsvolle Struktur im Vergleich zu den linearen Actinylionen. Eine genauere Beschreibung erfolgt in Abschnitt 2.4.

konnten in der Literatur nicht gefunden werden. Birjkumar *et al.* führten theoretische Berechnungen für das  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-System durch, wobei die Stabilität verschiedener Bindungsmotive bei unterschiedlichen pH-Werten im Mittelpunkt stand.[57] Die Berechnungen ergaben, dass die Koexistenz verschiedener Bindungsmotive in Lösung nicht auszuschließen ist.

Experimentelle Untersuchungen im  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-System wurden von Rao *et al.* und Warwick *et al.* durchgeführt. Erstere verwendeten Potentiometrie zur Bestimmung der Anzahl an gebildeten Komplexen bzw. der Anzahl koordinierender ISA-Moleküle pro  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit. Die potentiometrischen Daten wurden mit der Bildung von Komplexen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{UO}_2(\text{ISA})_n]^{2-n}$  mit  $n = 1 - 3$  interpretiert.[58] Die strukturellen Eigenschaften des Uranylions werden im kommenden Kapitel zwar detailliert beschrieben, jedoch soll an dieser Stelle kurz erwähnt werden, dass es sich um ein lineares Molekül mit einem U-Atom im Zentrum und zwei gebundenen O-Atomen handelt. Die Koordination von Liganden ist daher auf die äquatoriale Ebene beschränkt. Wie zu Beginn dieses Abschnitts erwähnt, ergaben Sorptions- und Löslichkeitsuntersuchungen Metall:Ligand-Verhältnisse von 1:1 oder 1:2, wobei es sich fast ausschließlich um einfache Metallzentren handelte. Demnach ist es überraschend, dass im Fall des sterisch anspruchsvollen  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ions ein drittes ISA-Molekül koordinieren sollte. Warwick *et al.* verwendeten unter anderem Leitfähigkeitsmessungen zur Bestimmung des Metall:Ligand-Verhältnisses und postulierten die Bildung eines 1:1  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Komplexes unter neutralen und alkalischen Bedingungen.[54] Neueste Löslichkeitsuntersuchungen von Kobayashi *et al.* suggerieren hingegen die Bildung von 1:2  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Komplexen.[52]

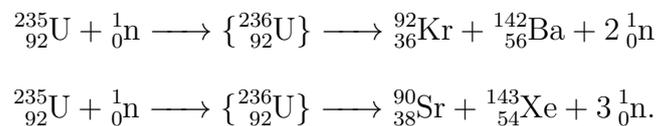
Die offensichtliche Diskrepanz hinsichtlich der Stöchiometrie der gebildeten Komplexe in diesem System sowie die fehlenden strukturellen Informationen für ISA-Komplexe mit sterisch anspruchsvolleren Koordinationszentren, unterstreichen die Wichtigkeit einer detaillierten Charakterisierung des  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Systems. Aufgrund der linearen Struktur des Metallzentrums sind strukturelle Unterschiede in den gebildeten Komplexen im Vergleich zu einfachen Zentren zu erwarten. Gleichzeitig stellt  $\text{UO}_2^{2+}$  ein Modell für andere Actinylionen dar.

## 2.3 Uran

Nach der Entdeckung des Urans 1789 durch Martin H. Klaproth in einem aus Pechblende isolierten Oxid verging mehr als ein Jahrhundert, bis die besonderen Eigenschaften dieses Elements Aufmerksamkeit erlangten. 1896 beobachtete der französische Forscher Henri Becquerel die Schwärzung fotografischer Platten durch verschiedene Uranverbindungen und legte damit den Grundstein für die Entdeckung der Radioaktivität. Dieser Begriff wurde in den darauffolgenden Jahren durch die Zusammenarbeit mit Pierre und Marie Curie geprägt.[59, 60]

Als Radioaktivität wird die Eigenschaft instabiler Atomkerne bezeichnet, spontan ionisierende Strahlung zu emittieren. Dies kann im Falle des natürlichen radioaktiven Zerfalls zum einen durch die Umwandlung eines Nuklids in ein anderes ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Zerfall) oder zum anderen durch den Übergang eines Kerns von einem energetisch höheren in einen niedrigeren Zustand ( $\gamma$ -Zerfall) geschehen.[4, 60] Die Entdeckung der neutroneninduzierten Kernspaltung von Uran durch Lise Meitner und Otto R. Frisch, basierend auf den Erkenntnissen von Otto Hahn und Fritz Strassmann, führten zu einem großen wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Interesse an der Chemie des Urans.[61–63]

Die Spaltung von  $^{235}\text{U}$  durch den Beschuss mit thermischen Neutronen geht mit einer Wärmeentwicklung sowie der Freisetzung von zwei bis drei Neutronen einher. Die folgenden Gleichungen zeigen beispielhaft die Entstehung zweier unterschiedlich großer Bruchstücke bei dieser Kernreaktion, wobei die Kernladungssumme stets 92 beträgt:



Die Spaltung von  $^{235}\text{U}$  liefert eine Energie von  $2 \times 10^7 \text{ kWh kg}^{-1}$ , was 200 MeV pro Spaltung entspricht.[59] Durch den Überschuss an gebildeten Neutronen kann unter geeigneten Bedingungen die selbstständige Fortsetzung der Uranspaltung als Kettenreaktion realisiert werden. In einem Kernreaktor kann die hohe Zerfallsenergie nutzbar gemacht werden.[60] In Deutschland nimmt der Anteil an über Kernspaltung produzierter Energie stetig ab, jedoch liefern die verbleibenden Kernkraftwerke dennoch einen signifikanten Beitrag. Lag der Anteil an Kernenergie bei der Elektrizitätserzeugung im Jahr 1990 noch bei 32,7 %, sank er im Jahr 2017 auf 16,5 %.[64, 65] Dieser signifikante Rückgang hängt mit dem Ausstiegsbeschluss aus der Kernenergie durch die Novellierung des Atomgesetzes (AtG) im Jahr 2002 zusammen.[66] Bis zum Jahr 2022 sollen die sechs sich noch im Betrieb befindlichen Atomkraftwerke abgeschaltet werden.[67]

Die Nutzung von Kernenergie hat und wird auch in Zukunft zur Produktion von radioaktiven Abfällen führen. Diese gilt es sicher von der Umwelt isoliert zu verwahren, sodass von ihnen keine Gefahr für die Menschheit ausgeht. Es ist vorgesehen, radioaktive Abfälle in tiefen geologischen Formationen einzulagern, wobei das Zusammenspiel aus technischen, geotechnischen und geologischen Barrieren die Rückhaltung von Radionukliden gewährleisten soll. In diesem Zusammenhang wurde 2013 ein Gesetz zur Suche und Auswahl eines Standortes für ein Endlager für wärmeentwickelnde radioaktive Abfälle und zur Änderung anderer Gesetze (Standortauswahlgesetz - StandAG) verabschiedet, welches 2017 novelliert wurde.[68, 69] Ziel ist es, „in einem wissenschaftsbasierten und transparenten Verfahren für die im Inland verursachten, insbesondere hochradioaktiven Abfälle den Standort für eine Anlage zur Endlagerung nach § 9a

Absatz 3 Satz 1 des Atomgesetzes in der Bundesrepublik Deutschland zu finden, der die bestmögliche Sicherheit für einen Zeitraum von einer Million Jahren gewährleistet“. [68] Zu den hochradioaktiven Abfällen (HAW) zählen Spaltproduktkonzentrate, Hülsen und Strukturelemente und der Feedklärschlamm aus der Wiederaufbereitung von abgebrannten Brennelementen sowie die abgebrannten Brennelemente selbst, sofern diese nicht aufgearbeitet werden. [70] Die Wärmeentwicklung dieser Abfälle stellt besondere technische Anforderungen an ein zukünftiges Endlager, weshalb sie getrennt von schwach- und mittelradioaktiven Abfällen (MAW und LAW) gelagert werden sollen, bei denen die Wärmeentwicklung vernachlässigbar ist.

Neben der hohen Radiotoxizität des HAW, ist der Unterschied hinsichtlich der erwarteten anfallenden Mengen ein weiterer Grund für die Separierung. Während bei HAW mit 30 000 m<sup>3</sup> gerechnet wird, sind es bei MAW und LAW 303 000 m<sup>3</sup>. [13] Mit dieser enormen Menge an MAW und LAW ist die Kapazität des Endlagers Schacht Konrad in Salzgitter, welches im Mai 2027 in Betrieb genommen werden soll (Stand 2017), bereits ausgeschöpft. [71] Bei der Prognose für MAW und LAW wurden die ca. 100 000 m<sup>3</sup> Abfallstoffe aus der Urananreicherung sowie potentielle 175 000 bis 220 000 m<sup>3</sup> rückgeholte Altlasten aus der Schachanlage Asse nicht berücksichtigt. [13] Somit sind Mengen zu erwarten, welche die Kapazität des Schachts Konrad bei weitem überschreiten und für die noch keine Lösung zur sicheren Endlagerung vorhanden sind.

Um die Sicherheit eines Endlagers bewerten zu können, muss das Verhalten von Uran und anderen radioaktiven Elementen mit den umgebenden Materialien genau untersucht werden. Ein Einbruch von Wasser in ein Endlager ist das Worst-Case-Szenario, da dies zum Abbau der Barrieren und letztendlich zur Freisetzung von Radionukliden in die Umwelt führen könnte. Neben diesem gibt es weitere potentielle Eintragungspfade für Uran in die Umwelt. Im Speziellen sind hier der bergmännische Abbau sowie die Aufbereitung von Uranerzen oder anderen Erzen mit Uran als Begleitung, der Betrieb von Kernreaktoren und das damit verbundene Gefahrenpotential eines Unfalls und der Test sowie die Anwendung von Waffen mit nuklearem Sprengstoff zu nennen. Außerdem wird abgereichertes Uran aufgrund der hohen Dichte als panzerbrechende Munition verwendet. Des Weiteren zählen der Abbau und das Verbrennen von Braunkohle sowie die landwirtschaftliche Nutzung von Phosphatdüngern zu den Ursachen für den Eintrag von Uran in die Umwelt. [72, 73]

Die von Uran ausgehende Gefahr kann in zwei Kategorien eingeteilt werden. Die ionisierende Strahlung ist eine der Risiken, da diese mit der umgebenden Geo- und Biosphäre wechselwirkt. In lebenden Organismen kann dies zur Beeinträchtigung bzw. Inaktivierung von Biomolekülen oder zur dauerhaften Veränderung des Erbguts führen. Neben dieser Radiotoxizität, welche maßgeblich von der Art und Energie der Strahlung bestimmt wird, geht ein weiteres Risiko von der Chemotoxizität aus. Diese ist losgelöst von der Radioaktivität und beruht auf den Schwermetalleigenschaften. Die Inkorporation von Uran kann unter anderem zur Inaktivierung von Biomolekülen, Einlagerung

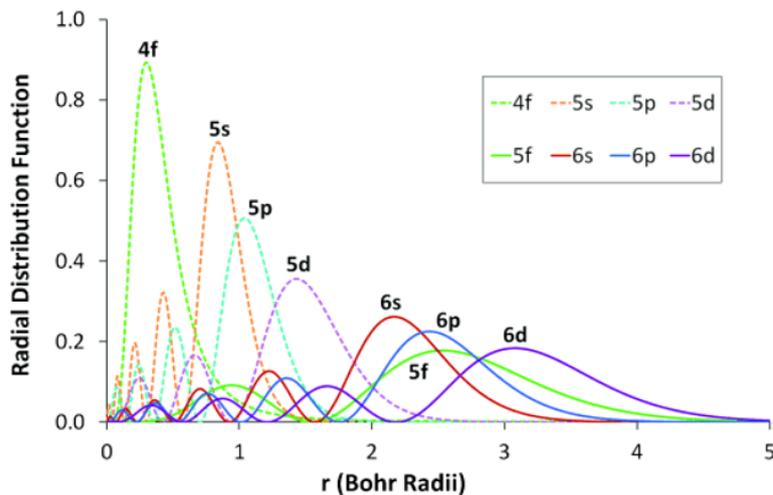
in Knochen sowie zur Schädigung der Nieren führen.[74–77] Die Art des umgebenden Mediums bestimmt hierbei die Art der Wechselwirkung ebenso wie die komplexen chemischen Eigenschaften des Urans.

Elementares Uran hat die Ordnungszahl 92 und ist ein Schwermetall der 7. Periode mit silbrigem Glanz und einer Dichte von  $19,16 \text{ g cm}^{-3}$ . Es gehört zu den Actiniden und hat die Elektronenkonfiguration  $[\text{Rn}]5f^36d^17s^2$ . Bei den in der Natur vorkommenden Uran-Isotopen  $^{238}\text{U}$  (99,275 %),  $^{235}\text{U}$  (0,720 %) und  $^{234}\text{U}$  (0,005 %) handelt es sich um  $\alpha$ -Strahler mit Halbwertszeiten von  $4,5 \cdot 10^9$ ,  $7,0 \cdot 10^8$  und  $2,4 \cdot 10^5$  Jahren.[60] Zu den wichtigsten Uranmineralien gehört Uranpecherz (Uraninit, Pechblende), wobei es eine Vielzahl weiterer natürlich vorkommender uranhaltiger Mineralphasen gibt. Uran ist ein stark elektropositives Element, wodurch die Darstellung elementaren Urans eine noch stärkere Lewis-Säure wie Lithium, Natrium, Magnesium, Calcium oder Barium erfordert (siehe nachstehende Gleichungen).[75] Durch die Reduktion von Urantetrachlorid mit Kalium gelang es Eugène-Melchior Péligot 1841 erstmals metallisches Uran zu gewinnen.[60]



Uran kommt in der Natur hauptsächlich in den Oxidationsstufen +4 und +6 vor. Verbindungen mit tetravalentem Uran sind vorrangig unlöslich, wohingegen jene, die hexavalentes Uran enthalten eher, löslich sind.[59] Dies wiederum beeinflusst die Mobilität des Urans maßgeblich. Bedingungen, unter denen das Uran oxidiert werden kann, sind bei der oberirdischen Zwischenlagerung, Abbaustätten sowie im Fernfeld eines Endlagers zu erwarten. Aufgrund der hohen Löslichkeit und Mobilität des sechswertigen Urans ist die Kenntnis über das chemische Verhalten und damit auch die Speziation für die Bewertung des Risikos einer Kontamination für Mensch und Umwelt von großer Bedeutung.[5] Dies schließt die Wechselwirkung mit organischen Liganden ein, da diese das Sorptionsverhalten und die Löslichkeit und damit die Mobilität wesentlich beeinflussen können.

Das Auftreten in verschiedenen Oxidationsstufen, beruht auf der relativ leichten Ionisierbarkeit der Valenzelektronen. An dieser Stelle spielen skalar-relativistische Effekte eine zentrale Rolle. Direkte Effekte resultieren dabei aus der enorm hohen Geschwindigkeit von Elektronen in Kernnähe, demzufolge in s- und p-Orbitalen. Dies führt zu einer relativistischen Erhöhung der s- und p-Elektronen-Massen und in Folge dessen zu einer Abnahme des Elektronen-Kern-Abstandes. Dies wird als relativistische s- und p-Orbitalkontraktion bezeichnet. Als Erklärungsgrundlage für diese Besonderheit dient Einsteins Relativitätstheorie (Gleichung 2.1). Diese beschreibt den Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie und der Masse von Teilchen, deren Geschwindigkeit sich



**Abbildung 2.4:** Radiale Verteilung der 4f, 5s, 5p, 5d, 5f, 6s, 6p und 6d Atomorbitale des Urans.[78] Die relativistische s- und p-Orbitalkontraktion führt zu einer zusätzlichen Abschirmung der d- und f-Atomorbitale. Dadurch erstrecken sich die 5f-Orbitale von Uran bis in die Valenzregion.

der des Lichts annähert.[60, 78]

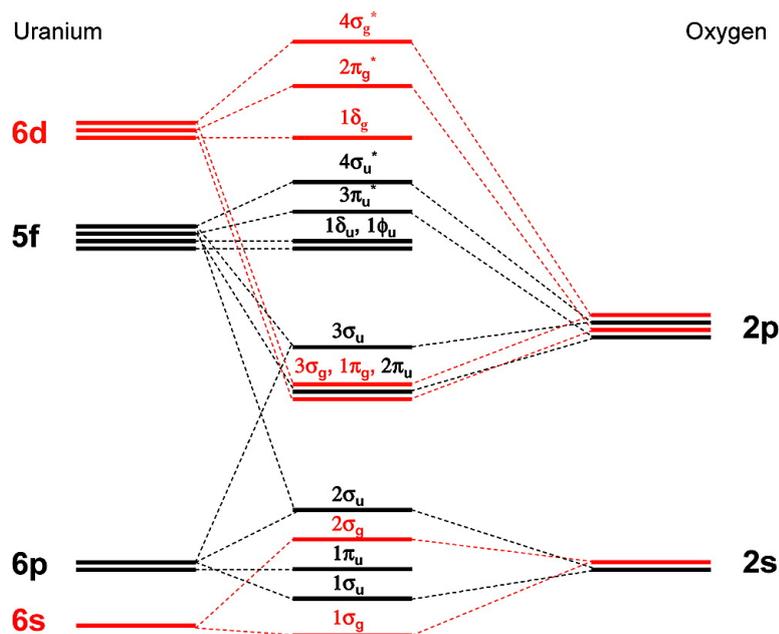
$$E = m \cdot c^2 \quad 2.1$$

mit

$$m = \frac{m_o}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad 2.2$$

$m_0$  = Ruhemasse,  $v$  = Geschwindigkeit,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit

Gleichung 2.2 spiegelt die Zunahme der Masse mit zunehmender Teilchengeschwindigkeit wider. Die relativistische Kontraktion der d- und f-Atomorbitale ist weitaus weniger ausgeprägt, da sich die entsprechenden Elektronen in größerer Entfernung zum Kern aufhalten. Dieser Effekt wird durch die relativistische s- und p-Orbitalkontraktion verstärkt. Bei schweren Elementen fällt der Abschirmungseffekt stärker aus als die d- und f-Orbitalkontraktion. Als indirekte Folge ist eine relativistische d- und f-Orbitalexpansion zu beobachten.[60] Abbildung 2.4 veranschaulicht diesen Sachverhalt und zeigt, dass die 5f-Orbitale des Urans unter Berücksichtigung relativistischer Effekte bis in die Valenzregion reichen, wobei die 6d- und 7s-Orbitale weitaus diffuser sind.[78] Damit verbunden ist die bereits angesprochene relativ leichte Ionisierbarkeit der Valenzelektronen.



**Abbildung 2.5:** Energieschema der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Valenzorbitale und Beitrag der U- und O-Atomorbitale (übernommen von Denning [81]).

## 2.4 Uranyl(VI)

In seiner hexavalenten Form liegt das Uran meist als Uranylion ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) vor. Im Gegensatz zu anderen Dioxiden von d-Übergangsmetallen, liegt es als lineare Einheit vor. Die Endung „yl“ steht der IUPAC-Nomenklatur zufolge für Radikale oder Substituenten, welche durch die Abspaltung von Protonen gebildet wurden. Die unsystematische Nutzung dieser Endung für mehratomige sauerstoffhaltige Metallkationen wie Uranyl für Dioxidouranium(2+) ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), welche 1970 vorgeschlagen wurde, sollte nicht weiter verwendet werden.[79, 80] Nichtsdestotrotz hat sich diese Bezeichnung für die Oxidionen der Actinide, den Actinylionen (Uranyl, Neptunyl, Plutonyl), durchgesetzt.

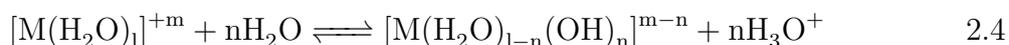
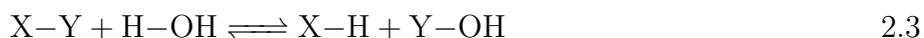
Um die Wechselwirkung des Uranylions mit organischen Liganden auf molekularer Ebene verstehen sowie richtige Schlüsse aus spektroskopischen Daten ziehen zu können, ist ein Grundverständnis der komplexen elektronischen Struktur dieses Moleküls unbedingt notwendig. Abbildung 2.5 zeigt die Valenzorbitale, welche wesentlich an der relativ starken, linearen Uran-Sauerstoff-Bindung ( $\text{U}-\text{O}_{\text{yl}}$ ) beteiligt sind.[81]

Bei den beiden niedrigsten, nicht besetzten Molekülorbitalen  $1\delta_u$  und  $1\phi_u$  handelt es sich um  $5f_\delta$  sowie  $5f_\phi$  Komponenten des Urans, welche aus Symmetriegründen nicht an der  $\text{U}-\text{O}_{\text{yl}}$ -Bindung beteiligt sind. Die vier höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMOs)  $3\sigma_g$ ,  $1\pi_g$ ,  $2\pi_u$  und  $3\sigma_u$  tragen wesentlich zur Stärke der Bindung bei und weisen einen signifikanten Beitrag der O2p-Atomorbitale (AO) auf, wobei diese mit den U5f- sowie U6d-AO mischen. Dabei fällt auf, dass das  $3\sigma_u$ , welches einen zusätzlichen Beitrag der U6p-AO aufweist, deutlich über den anderen drei HOMOs liegt. Der  $\text{U}5f_\sigma$ -Überlapp mit dem  $\text{O}2p_\sigma$ -AO liefert einen bindenden Beitrag zur  $\text{U}-\text{O}_{\text{yl}}$ -Bindung.

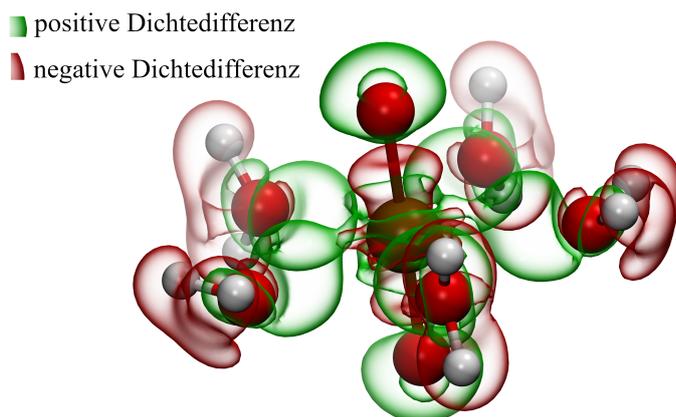
Im Gegensatz dazu rührt ein antibindender Beitrag von der  $U6p_{\sigma}$ - $O2p_{\sigma}$  Wechselwirkung her, welcher die Bindung destabilisiert. Diese Anhebung eines  $U6p$ -AO wird als „*pushing from below*“-Mechanismus bezeichnet und sorgt für eine Destabilisierung des  $3\sigma_u$ -MO.[78, 81, 82] Durch die Anhebung des  $U6p$ -AO und das Mischen mit  $U5f$ -AO kann Elektronendichte auf letztere übertragen werden. Dies hat zur Folge, dass sich ein Elektronendefizit in trans-Richtung ausbildet, wodurch sich die axialen Sauerstoffliganden gegenseitig stärken. Dieses als inversen trans-Effekt (ITI, *engl. inverse trans influence*) bezeichnete Phänomen liefert eine Erklärung für die strikte Linearität der Uranyl-Einheit.[78, 81, 83]

### 2.4.1 Komplexbildung mit $UO_2^{2+}$ als Zentralkation

Bei der Bildung einer Metall-Komplex- bzw. Koordinationsverbindung mit der allgemeinen Formel  $[MX_aL_b]$  binden eine definierte Anzahl  $(a+b)$  an anionischen (X) oder neutralen (L) Liganden an ein zentrales Metallatom oder Metallkation (M). Die Wechselwirkung zwischen Ligand und Metallzentrum kann dabei von unterschiedlicher Natur sein. Beispielsweise können sowohl das Metall als auch der Ligand ein Elektron beisteuern, sodass eine polare kovalente Bindung vorliegt. Des Weiteren kann eine Metall-Ligand-Bindung aus der Überlappung eines freien Elektronenpaares des Liganden mit einem leeren Orbital am Metallzentrum gebildet werden. Diese Donor-Akzeptor Wechselwirkung zwischen einer Lewis-Base und Lewis-Säure wird auch als koordinative Bindung bezeichnet. Die Koordination eines Liganden an ein Metallzentrum beeinflusst sowohl die elektronische Situation am Metallzentrum als auch am Liganden selbst. Verglichen mit den einzelnen Komponenten hat diese Umverteilung der Elektronendichte eine Änderung der Eigenschaften und chemischen Reaktivitäten zur Folge. Ein einfaches Beispiel ist die Hydrolyse, welche eine Spaltung einer chemischen Bindung durch den Einfluss von Wasser darstellt (Gleichung 2.3).[4, 84]



In wässriger Lösung bilden sich zwischen Wassermolekülen und positiv geladenen Metallionen Aquokomplexe (Gleichung 2.4). Im Fall von  $UO_2^{2+}$  koordinieren unter sauren Bedingungen und in Abwesenheit von Komplexbildnern fünf Wassermoleküle in der äquatorialen Ebene, d.h. senkrecht zur  $U-O_{ax}$ -Bindung (Abbildung 2.6). Die experimentell bestimmten Abstände zwischen Uran und Sauerstoff liegen bei  $1,76 \text{ \AA}$  für  $U-O_{ax}$  und  $2,40 \text{ \AA}$  für  $U-O_{eq}$ . [85] Im Rahmen dieser Arbeit wurde für  $U-O_{ax}$  eine Bindungsordnung von 2,17 sowie eine Ladung von 2,99 für das U- und jeweils -0,49 für die  $O_{ax}$ -Atome berechnet (PBE0 Funktional und TZVPP Basissatz, vgl. Abschnitt 3.5).



**Abbildung 2.6:** Struktur des  $\text{UO}_2^{2+}$ -Aquoions ( $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ) und Veränderung der Elektronendichte im Vergleich zu den Einzelkomponenten ( $\text{UO}_2^{2+}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ). Das zentrale  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ion wird unter sauren Bedingungen und in Abwesenheit von Komplexbildnern von fünf Wassermolekülen in der äquatorialen Ebene koordiniert. Die Optimierung der Struktur sowie die Berechnung der Elektronendichtedifferenz wurde wie in Abschnitt 3.5 beschrieben durchgeführt. Rote Bereiche spiegeln eine niedrigere und grüne eine erhöhte Elektronendichte wieder.

Die Aquokomplexe in Gleichung 2.4 sind Kationensäuren und protolysieren leicht zu den konjugierten Basen, da der Aqualigand durch das Metallzentrum polarisiert und damit der  $pK_S$ -Wert gegenüber  $\text{H}_2\text{O}$  deutlich verringert wird. Dies ist in Tabelle 2.1 für verschiedene Aquokomplexe exemplarisch dargestellt. Die gebildeten Hydroxospezies der Metalle (Basen) stellen gleichzeitig eine besondere Form der Speziation dar, welche pH-abhängig ist sowie ausschließlich Wasser und Hydroxidionen als Liganden enthält. Abbildung 2.6 zeigt die Veränderung der Elektronendichte als Folge der Koordination von Wassermolekülen an das  $\text{UO}_2^{2+}$ -Zentrum. Die Elektronendichte wird von den koordinierenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen hin zum Uran-Zentrum gezogen, was durch die grünen Bereiche zwischen U- und den koordinierenden O-Atomen deutlich wird. Gleichzeitig verringert sich die Elektronendichte zwischen den O–H-Bindungen in den Wassermolekülen. Da diese Bindung geschwächt wird, sind die Protonen acider. Dies steht im Einklang mit der eben diskutierten Veränderung der Reaktivität von Liganden sowie den in Tabelle 2.1 aufgeführten  $pK_S$ -Werten für  $\text{UO}_2^{2+}$ .

Das Uranylion wird nach dem Prinzip der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB) den starken Lewis-Säuren zugeordnet.[89, 90] Per Definition ist eine Lewis-Säure eine molekulare Einheit, welche ein Elektronenpaarakzeptor ist und dementsprechend mit einer Lewis-Base reagieren und ein Addukt bilden kann. Dabei liefert letztere das Elektronenpaar.[4] Dem HSAB-Prinzip entsprechend ist eine bevorzugte Koordination von harten Basen an das Uranylion zu erwarten. Beispiele dafür sind sauerstoffhaltige Anionen wie  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{ROH}$  sowie  $\text{F}^-$  und  $\text{Cl}^-$ . [89] Da die Bildung von Komplexen jedoch nicht ausschließlich von der Härte abhängt, sind

**Tabelle 2.1:** Acidität von Wasser-Liganden in verschiedenen Übergangsmetall-Aquokomplexen im Vergleich zu (Monofluor-)Essigsäure und Wasser. Die Polarisierung der Wassermoleküle durch die Metallzentren führt zu einer erhöhten Acidität.

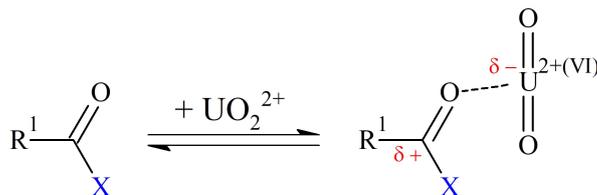
Säure	Base	$pK_S$
$\text{CH}_2\text{FCOOH}$	$\text{CH}_2\text{FCOO}^-$	2,57 [86]
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	3,3 [84]
$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})]^+$	3,9 [87] <sup>a</sup>
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	4,29 [84]
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	4,75 [84]
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$	6,74 [84]
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$	8,96 [84]
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{OH}^-$	14,0 [84]

<sup>a</sup> In der NEA-TDB wird der Wert 5,25 angegeben [88]

auch Wechselwirkungen mit anderen Liganden möglich.[91, 92]

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben wurde, sind die U5f-, U6p-, U6d- und U7s-Orbitale weit ausgedehnt, sodass sie gut mit Valenzorbitalen der Liganden wechselwirken können. Aufgrund der sehr stabilen U–O<sub>yl</sub>-Bindungen ist die Koordination von zusätzlichen Liganden aus sterische Gründen in den meisten Fällen auf die äquatoriale Ebene beschränkt. Die Koordinationszahl liegt zwischen vier und sechs. Beispiele hierfür sind die  $[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ - und  $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]^-$ -Komplexe. Die Lewis-Acidität des Uranyliions spielt jedoch nicht nur eine wesentliche Rolle bei der Komplexbildung mit Umwelt- bzw. Endlager-relevanten Liganden. Die stark elektronenziehende Wirkung sowie die lineare Anordnung der Uranyl-Einheit haben in den vergangenen Jahren hinsichtlich der Katalyse von chemischen Reaktionen kontinuierlich an Bedeutung gewonnen. Dabei beruht die katalytische Wirkung im wesentlichen auf der Aktivierung von kleinen organischen Molekülen durch die Koordination von Carbonyl- oder anderen Elektronendonoren-Gruppen an das Uran. Die damit verbundene Verschiebung der Elektronendichte führt zu einer veränderten Reaktivität, welche für bestimmte Reaktionen von Vorteil sein kann. Dazu zählen die Dehydrierung von Aminen zur Bildung von Nitrilen[93], die nukleophile Additions-[94–98], Diels-Alder-[99] sowie Ringöffnungs-Polymerisationsreaktionen[100–102]. Die Aktivierung eines Carbonyl-Kohlenstoffs durch das Uranylion für einen nukleophilen Angriff ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

Die Funktionalisierung oder gar der Austausch der axialen O-Atome erfordert sehr starke und sterisch anspruchsvolle Liganden in der äquatorialen Ebene.[103–105] Da dies jedoch nicht im Fokus dieser Arbeit steht, wird auf eine weitere Ausführung verzichtet. Jedoch sollte beachtet werden, dass die Koordination des Uranyliions in äquatorialer



**Abbildung 2.7:** Aktivierung von Carbonylverbindungen durch  $\text{UO}_2^{2+}$ . Die elektronenziehende Wirkung von  $\text{UO}_2^{2+}$  führt zu einer Umverteilung der Elektronendichte und damit zu einer erhöhten positiven Partialladung am Carbonylkohlenstoff.

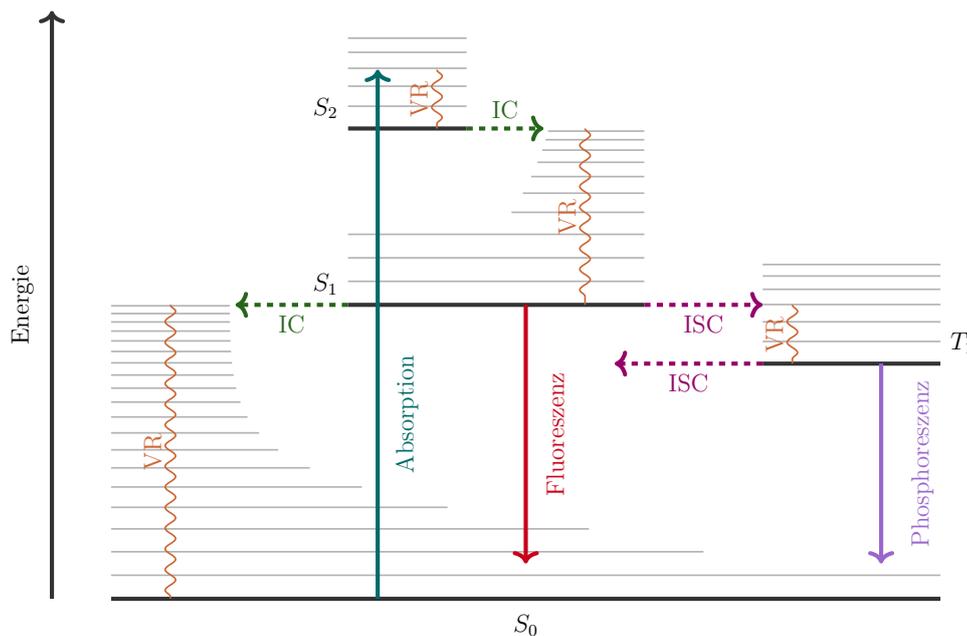
Ebene zu einer Schwächung der  $\text{U}-\text{O}_{\text{yl}}$ -Bindung führt, was sich in einer Vergrößerung des Abstandes zwischen beiden Atomen widerspiegelt. Je stärker der Elektronenschub aus der äquatorialen Ebene ist, desto weniger Elektronendichte wird durch das hexavalente Uran von den axialen O-Atomen gezogen. Dementsprechend wird ihre Elektronendichte und damit ihre Lewis-Basizität erhöht. Experimentell konnte dieses Verhalten durch die Bindung einer Lewis-Säure an die axialen Sauerstoffatome nachgewiesen werden.[106, 107] Dieser synergistische Effekt der Elektronenumverteilung bei der Bildung von Komplexen innerhalb des Uranylions, aber auch hinsichtlich des Liganden, sollte bei der Untersuchung entsprechender Systeme nicht aus den Augen verloren werden.

## 2.4.2 Spektroskopische Untersuchungen in Uranyl(VI)-Systemen

### 2.4.2.1 Grundlegende photophysikalische Prozesse

Die Absorptions- und Emissionseigenschaften eines Moleküls werden maßgeblich von den Valenzelektronen bestimmt. Bevor dies im Detail für das Uranylion erörtert wird, sollen die generellen Prozesse, welche bei der Absorptions- und Lumineszenzspektroskopie eine Rolle spielen, anhand des in Abbildung 2.8 dargestellten Jabłoński-Schemas erläutert werden. Generell können die Vorgänge in strahlende und strahlungslose Prozesse gruppiert werden. In diesem Diagramm werden nicht die Energien der MO selbst, sondern die Energiedifferenz individueller elektronischer Übergänge zwischen diesen dargestellt und gekennzeichnet.

Da ein Molekül in der Lage ist zu Schwingen, weisen die verschiedenen elektronische Zustände zusätzliche Schwingungszustände auf. Ist die Energie eines eingestrahelten Photons groß genug, so kann ein Elektron aus seinem Grundzustand ( $S_0$ ) durch Absorption dieser Energie in energetisch höhere Zustände ( $S_1, S_2, \dots$ ) sowie deren angeregte Schwingungsniveaus angehoben werden. Ein Teil der aufgenommenen Energie kann dann strahlungslos durch Schwingungen sowie über Stöße mit der Umgebung abgegeben werden (VR). Des Weiteren kann das Elektron strahlungslos in einen anderen elektronischen Zustand übergehen. Bei einer inneren Umwandlung (IC) geschieht dies ohne Änderung der Multiplizität, d.h. ohne Spinumkehr. Dadurch kann das Elektron in den Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten elektronischen Zustand ( $S_1$ ) gelangen. Ist die Umgebung nicht in der Lage den dennoch großen Energiebetrag auf-



**Abbildung 2.8:** Darstellung wichtiger photophysikalischer Prozesse (Jablonski-Schema) (die Abbildung wurde von <http://www.texample.net/tikz/examples/the-perrin-jablonski-diagram/> (G. Salvato-Vallverdu, Zugriff am 04.02.2019) übernommen und modifiziert; ISC: intersystem crossing, IC: inner conversion, VR: vibronische Relaxation, S: Singulett-Zustand, T: Triplett-Zustand).

zunehmen, kann dieser durch die spontane Emission eines Photons abgegeben werden, was allgemein als Lumineszenz bezeichnet wird. Der Übergang zwischen Zuständen gleicher Multiplizität ( $S_0 \leftarrow S_1$ ) unter Emission eines Photons wird als Fluoreszenz bezeichnet. Kommt es vorher jedoch bei dem sogenannten Intersystem Crossing (ISC) zur Umkehr des Spins und damit einer Änderung der Multiplizität ( $T_1 \leftarrow S_1$ ), kann zunächst ein weiterer Teil der Energie strahlungslos durch VR abgegeben werden. Der Übergang vom Schwingungsgrundzustand des Triplett-Zustands ( $T_1$ ) zum Singulett-Grundzustand ( $S_0$ ) unter Emission eines Photons wird als Phosphoreszenz bezeichnet. Da dieser Vorgang jedoch spinverboten ist, verläuft die Deaktivierung auf diesem Weg deutlich langsamer als der spinerlaubte Übergang bei der Fluoreszenz. Tabelle 2.2 fasst die Zeitskalen der beschriebenen photophysikalischen Prozesse zusammen.

### 2.4.2.2 UV/VIS-Spektroskopie

Wie bereits in Abschnitt 2.4 beschrieben wurde, handelt es sich bei dem zweifach besetzten  $3\sigma_u$ -MO des Uranylions um das HOMO (Abbildung 2.5). Bei der Anregung mit Photonen, welche Energien im Bereich des nahen UV sowie sichtbaren Lichts besitzen, wird eines der Elektronen aus dem  $3\sigma_u$ -MO in eines der beiden nichtbindenden U5f-Orbitale ( $1\delta_u$  oder  $1\phi_u$  in Abbildung 2.5) angehoben. Da die Anregung von einem am Sauerstoff lokalisierten in ein am Uran lokalisiertes MO stattfindet, kann dies als

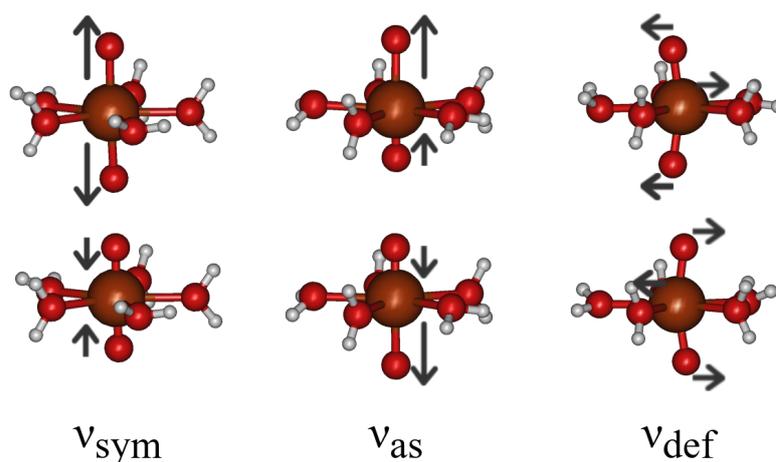
**Tabelle 2.2:** Zeitskala wichtiger photophysikalischer Prozesse.[108, 109]

Prozess	Zeit / s
Absorption	$10^{-16}$ - $10^{-15}$
Innere Umwandlung (IC)	$10^{-12}$ - $10^{-6}$
Intersystem Crossing ( $S \longrightarrow T$ )	$10^{-12}$ - $10^{-6}$
Intersystem Crossing ( $T \longrightarrow S$ )	$10^{-9}$ - $10^1$
Vibronische Relaxation	$10^{-13}$ - $10^{-12}$
Fluoreszenz	$10^{-12}$ - $10^{-6}$
Phosphoreszenz	$10^{-6}$ - $10^{-1}$

Ligand-zu-Metall-Charge-Transfer-Übergang aufgefasst (LMCT) werden.[110–115] Bei den angeregten Zuständen handelt es sich sowohl um Singulett- als auch Triplettzustände. Die beiden niedrigsten sind jedoch Triplettzustände ( $^3\Delta_g$  und  $^3\Phi_g$ ).[110, 116] Bei den Übergängen  $1\delta_u \leftarrow 3\sigma_u$  und  $1\phi_u \leftarrow 3\sigma_u$  ändert sich die Parität nicht, weshalb sie generell nach der Laporte-Auswahlregel verboten sind. Diese gilt für zentrosymmetrische Moleküle wie das Uranylion. Eine Aufhebung dieser Symmetrie durch koordinierende Liganden oder durch eine asymmetrische Schwingung führt dazu, dass diese Übergänge nun schwach erlaubt sind. Durch die Übergänge in die verschiedenen Schwingungsniveaus der angeregten Zustände weist das Uranyl-UV/VIS-Spektrum eine charakteristische vibronische Struktur auf, wobei die unterschiedlichen Intensitäten der Banden mit dem Franck-Condon-Prinzip zu erklären sind. Dabei wird angenommen, dass der elektronische Übergang so schnell vollzogen wird, dass die deutlich schwereren Kerne keine Zeit haben, um darauf zu reagieren. Die ursprüngliche Lage des Grundzustandes ist also ein Umkehrpunkt der Schwingung im neuen elektronisch angeregten Zustand. Der wahrscheinlichste Übergang, d.h. der mit der höchsten Intensität, ist der, bei dem die Schwingungswellenfunktionen eines Schwingungsniveaus im angeregten Zustand und des Grundzustandes am ähnlichsten sind. Übergänge zu anderen Schwingungsniveaus finden statt, sind jedoch weniger wahrscheinlich und zeigen dementsprechend eine geringere Intensität.[109]

### 2.4.2.3 Lumineszenzspektroskopie

Nach der Anhebung eines Elektrons in energetisch höhere elektronische Zustände erfolgt zunächst eine sehr schnelle strahlungslose Deaktivierung bei dem ein Teil der Anregungsenergie abgegeben wird. Beispielsweise wurden für die Übergänge zwischen den drei niedrigsten angeregten Zuständen ( $S_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_1$ ) in wässriger Lösung von Uranyl-Nitrat folgende Werte bestimmt:  $>100$  fs für ISC ( $S_1 \rightarrow T_2$ ), 0,85 ps für VR in  $T_2$  und 1,6 ps für IC ( $T_2 \rightarrow T_1$ ).[116] Die schnelle Spinumkehr findet ihre Ursache in der starken Spin-Bahn-Kopplung zwischen den Singulett- und Triplett-Zuständen,



**Abbildung 2.9:** Darstellung der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Schwingungen: symmetrische ( $\nu_{sym}$ ) und asymmetrische Streckerschwingung ( $\nu_{as}$ ) sowie Deformationsschwingung ( $\nu_{def}$ ).

welche durch das schwere Uranzentrum sowie den offenen Schalen in letzteren hervorgerufen wird. Der sich anschließende Prozess  $S_0(^1\Sigma_g) \leftarrow T_1(^3\Delta_g \text{ bzw. } ^3\Phi_g)$ , bei dem das Elektron in den Grundzustand zurückkehrt, findet unter Aussendung eines Photons statt. Da es ein Übergang von einem Triplett- zu einem Singulett-Zustand ist, handelt es sich dabei um Phosphoreszenz. Bei diesem Vorgang wird umgekehrt zur Absorption Elektronendichte aus den nicht-bindenden U5f-Orbitalen auf ein bindendes  $\text{UO}_2^{2+}$ -MO entsprechend  $\sigma_u^2 \leftarrow \sigma_u^1 \delta_u^1$  bzw.  $\sigma_u^2 \leftarrow \sigma_u^1 \phi_u^1$  übertragen. Der Entartungsgrad des Grundzustands ( $^1\Sigma_g$ ) ist eins, sodass bei der Rückkehr des angeregten Elektrons in den Grundzustand ein Übergang dominiert. Wie bereits erwähnt sind die elektronischen Zustände jedoch an Molekülschwingungen, genauer an die Raman-aktive symmetrische Streckerschwingung, gekoppelt.[81, 114, 117] Dies führt dazu, dass das Lumineszenzspektrum, wie auch das Absorptionsspektrum, eine charakteristische vibronische Struktur mit sich wiederholenden Charakteristika aufweist.

#### 2.4.2.4 Schwingungsspektroskopie

Das Auftreten von Uran(VI) als  $\text{UO}_2^{2+}$  eröffnet weitere Möglichkeiten entsprechende Systeme spektroskopisch zu untersuchen, da das lineare Uranylion vier Normalschwingungen ( $3N - 5$ ) aufweist: zwei Deformations- ( $\nu_{def}$ ) sowie eine asymmetrische ( $\nu_{as}$ ) und eine symmetrische Streckerschwingung ( $\nu_{sym}$ ). Letztere ist Raman-aktiv wohingegen die anderen IR-aktiv sind, da sich dabei das Dipolmoment ändert. In Abbildung 2.9 sind die verschiedenen Schwingungen schematisch dargestellt. Die bereits erwähnte vibronische Struktur der UV/VIS- sowie Lumineszenzspektren resultiert aus den elektronischen Übergängen, bei denen die symmetrische Streckerschwingung beteiligt ist. Die Differenzen zwischen den Banden im Spektrum entsprechen den Energieunterschieden der Obertöne der Raman-aktiven Schwingung.[114, 118]

### 2.4.2.5 Einfluss von Liganden auf die spektroskopischen Eigenschaften

In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, dass die spektroskopischen Eigenschaften des Uranylions aus der molekularen und damit der komplexen elektronischen Struktur resultieren. Die Wechselwirkung zwischen dem Uranylion und den Liganden in der äquatorialen Ebene führt zu einer Umverteilung der Elektronendichte (siehe Abschnitt 2.4.1), was sich neben den chemischen auch auf die spektroskopischen Eigenschaften auswirkt. Die Bildung von Komplexen geht auf die Wechselwirkung von Valenzelektronen des Liganden mit den Valenzorbitalen (5f, 6p und 6d) des Urans zurück. Letztere sind aber außerdem an der Bindung mit den axialen Sauerstoffen beteiligt sodass eine Konkurrenzsituation zwischen diesen und den Liganden in der äquatorialen Ebene entsteht. Daraus resultiert eine Schwächung der  $U-O_{yl}$ -Bindung.[119] Dies wirkt sich zum einen direkt auf die Lage der Uranyl-Schwingungen, welche entsprechend zu niedrigeren Energien verschoben werden, und zum anderen auf die vibronische Struktur der UV/VIS- sowie Lumineszenzspektren aus. Letztere können auch durch die Kopplung der symmetrischen Uranyl-Streckschwingung mit Schwingungen des Liganden beeinflusst werden. Die Umverteilung der Elektronendichte kann ebenfalls zu einer Anhebung bzw. Absenkung bestimmter Orbitale führen, welche in die photophysikalischen Prozesse involviert sind. Dadurch spiegeln sich die Änderungen in der elektronischen Struktur zwangsweise in den UV/VIS- und Lumineszenzspektren wider. Die absolute Lage hinsichtlich der Energie der beobachteten elektronischen Übergänge wird dabei jedoch nur geringfügig durch die Koordination von Liganden beeinflusst.[120, 121] Die Anordnung der Liganden in der äquatorialen Ebene hat zusätzlich einen Einfluss auf die Absorptions- und Lumineszenzspektren, da die elektronischen Zustände in Abhängigkeit von der Symmetrie unterschiedlich aufspalten.[122] Neben diesen Einflüssen, welche die Identifikation bestimmter Uranylspezies mit Hilfe spektroskopischer Methode erlauben, gibt es auch Prozesse, die dem im Wege stehen. Durch die Wechselwirkung mit Liganden gibt es weitere Möglichkeiten strahlungslos aus einem elektronisch angeregten Zustand in den Grundzustand zu gelangen. Das Löschen (*Quenching*) der Lumineszenz kann verschiedene Ursachen haben, welche im folgenden Abschnitt genauer vorgestellt werden.

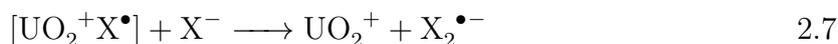
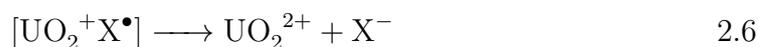
### 2.4.2.6 Quenching der $UO_2^{2+}$ -Lumineszenz

Wenn die Lebenszeit des angeregten Zustandes, wie im Fall des angeregten  $UO_2^{2+}$ , lang genug ist, kann die Energie durch eine Reaktion infolge der veränderten Reaktivität abgegeben werden. Des Weiteren können molekulare Umordnungen sowie Vibrationen zu einer strahlungslosen Energieabgabe führen. Die Energie des angeregten Luminophors kann außerdem auf ein benachbartes Molekül übertragen werden. Als statisches Quenchen wird die Bildung eines Komplexes zwischen Luminophor und Quencher im Grundzustand bezeichnet, welcher nicht luminesziert, wohingegen beim dynamischen Quenchen die Energie durch Zusammenstöße des Luminophors mit Quencher-Molekülen

bezeichnet wird.[123]

So wie die Aufklärung der elektronischen Struktur und die Beschreibung angeregter Zustände der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit (vgl. Abschnitt 2.4) war und ist auch dessen Lumineszenzverhalten Gegenstand umfangreicher und teils kontroverser Diskussionen. Im besonderen Fokus steht dabei das Quenchen der Lumineszenz. Allein in wässrigem,  $\text{ClO}_4^-$ -haltigem Medium konnte ein enormer Einfluss der Temperatur festgestellt werden, wobei die Lumineszenzintensität sowie die Lebensdauer mit sinkender Temperatur bis zu einem bestimmten Wert kontinuierlich zunahmen.[124] Dies war ein eindeutiger Hinweis auf einen temperaturabhängigen, strahlungslosen Weg der Deaktivierung (Quenchen) des angeregten  $\text{UO}_2^{2+}$ . Bereits in den 80er-Jahren gab es eine Vielzahl von Untersuchungen zu möglichen Prozessen, welche im angeregten Zustand des  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ions ablaufen und die Ursache für das Löschen der Lumineszenz sein könnten. Dazu zählen die Untersuchungen von Burrows und Kemp [125–127], Moriyasu *et al.* [128, 129], Yokoyama *et al.* [130], Matsushima *et al.* [131], Hill *et al.* [132] und Marcantonatos [133–136].

Die postulierten Mechanismen lassen sich in zwei allgemeine Gruppen einteilen. Ersterer beruht auf einem Energietransfer vom angeregten  $\text{UO}_2^{2+}$  auf den Quencher.[133, 137] Dies kann zum einen durch die Übertragung von Energie auf angeregte Schwingungsniveaus der koordinierenden Wassermoleküle oder zum anderen durch die Absorption der emittierten Strahlung durch den Quencher geschehen. Für letzteres muss der Quencher eine starke Absorption aufweisen, welche mit der Emission des angeregten  $\text{UO}_2^{2+}$  überlappt. Des Weiteren kann der Quenching-Prozess auf dem Transfer eines Elektrons vom Quencher zum angeregten  $\text{UO}_2^{2+}$  beruhen. Dabei kann sich der Komplex zwischen Quencher und  $\text{UO}_2^{2+}$  bereits im Grundzustand oder erst im angeregten Zustand (Exciplex) bilden.[126, 128–133, 135, 136] Dieser Mechanismus kann sowohl in Gegenwart bestimmter Metall- und Halogenidionen (nicht  $\text{F}^-$ ), aber auch bei Alkoholen und Wassermolekülen auftreten. Theoretische Berechnungen von Tsushima *et al.* bestätigten den von Burrows vorgeschlagenen Mechanismus, bei dem die Bildung eines Radikalpaares zwischen  $\text{UO}_2^{2+}$  und dem Halogenidion ( $\text{X}^-$ ) nach Gleichung 2.5 postuliert wurde.[138, 139] Dieses Radikalanion kann dann unter reversen Elektronentransfer nach Gleichung 2.6 zu  $\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$  oder nach Gleichung 2.7 zu  $\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2^+$  reagieren.



Im Fall von Wasser oder Alkoholen wurde diskutiert, dass der Elektronentrans-

fer mit der Abstraktion eines Wasserstoffatoms vom Quencher-molekül einhergeht.[127, 128, 132–134] Theoretische Berechnungen von Tsushima zeigen, dass der Prozess der Abstraktion an den axialen Sauerstoffatomen der angeregten  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit abläuft, da diese durch die Anregung Elektronendichte abgeben und damit zu stärkeren Lewis-Säuren werden (vgl. Abschnitt 2.4.2). Gleichung 2.8 und 2.9 veranschaulichen den allgemeinen Mechanismus im Fall von Wasser als Quencher (nach Formosinho *et al.*[117]). Der dargestellte Mechanismus resultiert in der Bildung von  $\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ .



Die Wechselwirkung zwischen  $\text{UO}_2^{2+}$  mit  $\text{AcO}^-$  führt zunächst zu der Bildung eines bei Raumtemperatur nicht lumineszierenden  $[\text{UO}_2(\text{AcO})]^-$ -Komplexes.[141] Versuche, die Ursache des Quenchens in diesem System zu erklären, waren bisher nicht erfolgreich.[142] Da das Quenchen der Lumineszenz in Systemen mit  $\text{UO}_2^{2+}$  und organischen Liganden jedoch häufiger auftritt, sind weiterführende Untersuchungen notwendig, um die ablaufenden Prozesse auf molekularer Ebene beschreiben zu können.

## 3 Material und Methoden

### 3.1 Generelle Probenpräparation

Die Herstellung der Proben erfolgte unter atmosphärischen Bedingungen, wobei für alle Versuche und Arbeitsschritte entionisiertes Wasser ( $18\text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ ; mod. Milli-RO/Milli-Q-System, Millipore, Schwalbach, Deutschland) verwendet wurde.<sup>4</sup> Die  $\text{UO}_2^{2+}$ -Stammlösungen wurden in Form von  $\text{ClO}_4^-$ - oder  $\text{Cl}^-$ -Lösungen eingesetzt. Die U-Konzentration wurde mittels ICP-MS bestimmt und betrug 0,1 M. Für die ATR-FTIR-Messungen wurde die  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Cl}^-$ - und für alle anderen die  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{ClO}_4^-$ -Lösung verwendet. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte je nach verwendeter  $\text{UO}_2^{2+}$ -Stammlösung mit HCl oder  $\text{HClO}_4$  sowie NaOH unter Verwendung einer SenTix Mic Elektrode (WTW, Weilheim, Deutschland). Wenn die Proben nicht direkt nach der Herstellung gemessen wurden, wurden diese unter Ausschluss von Licht gelagert. Sofern es nicht explizit anders angegeben wurde, erfolgten die Messungen bzw. Arbeitsschritte bei Zimmertemperatur.

### 3.2 Herstellung von NaISA

Die Synthese von  $\text{CaISA}_2$  wurde bereits in der Literatur unter anderem von Whistler und BeMiller sowie Bassil *et al.* beschrieben.[26, 143] 500 ml Wasser wurden in einem 1 l Rundkolben für 3 h mit Argon gespült. Anschließend wurden 50 g  $\alpha$ -Lactose Monohydrat sowie 13,6 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  hinzugefügt und mäßig gerührt, wobei weiter kontinuierlich mit Argon gespült wurde. Nach 1 h wurde der Kolben dicht mit Parafilm verschlossen und die Suspension für 3 d gerührt. Die Farbe veränderte sich dabei von Weiß, über Gelb und Orange zu Braun. Im darauffolgenden Schritt wurde die Lösung für 6 h unter Rückfluss gekocht, wobei sich die Lösung schwarz färbte. Die heiße Lösung wurde filtriert und das Volumen durch Kochen auf 100 ml reduziert. Danach wurde die Lösung im Kühlschrank aufbewahrt, bis sich ein heller Niederschlag bildete. Dieser wurde durch Filtration abgetrennt und mit Wasser und Ethanol gewaschen. Das Rohprodukt wurde dann bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet. Davon wurden 1,2 g in 100 ml Wasser gelöst und das Volumen auf ein Zehntel durch Kochen reduziert. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert und anschließend mehrfach mit Wasser und Ethanol gewaschen. Das Produkt wurde abschließend bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 8 g  $\text{Ca}(\text{ISA}_2)$ .

Da  $\text{Ca}(\text{ISA})_2$  nur schlecht in Wasser löslich ist, musste mit einer NaISA-Lösung gearbeitet werden. Das  $\text{Ca}^{2+}$  wurde mit Hilfe eines Kationenaustauschers (Chelex BioRad 100) gegen  $\text{Na}^+$  ausgetauscht. Dabei wurden, wie von Van Loon *et al.* beschrieben, 4 g  $\text{Ca}(\text{ISA})_2$  zusammen mit 100 g des Austauschermaterials in der  $\text{Na}^+$ -Form in 500 ml Wasser für 3 h gerührt.[144] Die Suspension wurde zentrifugiert und der Überstand

---

<sup>4</sup>Zur Vereinfachung wird im weiteren Verlauf nur Wasser geschrieben.

zusätzlich filtriert. Das Volumen des Filtrats wurde abschließend auf 45 ml reduziert, wobei die Lösung sich zunehmend bräunlich färbte. Zur Bestimmung der Konzentration an ISA in der Stammlösung, wurde der Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff (*total organic carbon*, TOC) bestimmt. Die Reinheit wurde mittels NMR- (Abschnitt 3.3.4) und ESI-MS-Messungen (Abschnitt 3.3.6) bestimmt.

### 3.3 Spektroskopische und strukturanalytische Methoden

#### 3.3.1 UV/VIS-Spektroskopie

Verschiedene  $\text{UO}_2^{2+}$ -Spezies können anhand ihrer charakteristischen Absorptionsspektren voneinander unterschieden werden. Dies sollte im Rahmen dieser Arbeit zur Identifizierung und Zuordnung relevanter  $\text{UO}_2^{2+}$ -Spezies genutzt werden. Die photophysikalischen Prozesse in  $\text{UO}_2^{2+}$ -Systemen, welche dieser Messung zugrunde liegen, wurden bereits in Abschnitt 2.4.2.1 sowie 2.4.2.2 beschrieben. Die Messungen erfolgten mit einem TIDAS 100 Spektrophotometer (J&M Analytik AG, Essingen, Deutschland).

##### 3.3.1.1 Messungen im $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-System

Die UV/VIS-Spektroskopie wurde bei den Untersuchungen im  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-System, neben den Experimenten zur Bestimmung der Anzahl der Spezies und der Stöchiometrie, für alle  $\text{UO}_2^{2+}$ -haltigen Proben bei allen sonst angewendeten Methoden parallel durchgeführt.

Die Messungen der Proben mit  $\text{UO}_2^{2+}$ -Konzentrationen zwischen 11 und 15 mM (UV/VIS-Messungen zur Bestimmung der Anzahl der Spezies und zur Stöchiometrie, ATR-FTIR, EXAFS und NMR) erfolgte in 1 cm Quarzglas- oder Einweg-Polystyrol-Küvetten (Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland), wohingegen die ESI-MS-Proben (1,5 mM  $\text{UO}_2^{2+}$ ) in einer 5 cm Quarzglas-Küvette gemessen wurden.

Um die Anzahl der dominierenden Spezies im  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-System zu bestimmen, wurden Lösungen mit  $\text{UO}_2^{2+}$ -zu-NaISA-Verhältnissen (M:L) von 2:1, 1:1, 1:2, 1:6 und 1:16 bei einer  $\text{UO}_2^{2+}$ -Konzentration von 15 mM hergestellt. Die Ionenstärke wurde mit  $\text{NaClO}_4$  auf 1 M eingestellt. Nach der Aufnahme des ersten Absorptionsspektrums einer bestimmten Reihe wurde der pH-Wert mit  $\text{HClO}_4$  verringert und erneut ein Spektrum aufgenommen. Dieser Vorgang wurde für jede Reihe mehrmals wiederholt. Die Auswertung der Spektren mit der *iterative target transformation factor analysis* (ITFA; eine genauere Beschreibung erfolgt in Abschnitt 3.4) erfolgte separat für jede Messreihe.[145]

Für die Bestimmung der Stöchiometrie einer bestimmten Komponente wurde die Methode der kontinuierlichen Variation, welche auch als Job Plot bekannt ist, angewendet. Bei dieser Methode werden die relativen Anteile zweier Komponenten variiert und eine physikalische Größe, welche mit der Konzentration des gebildeten Komplexes

korreliert, gemessen.[146] Bei dieser Größe handelt es sich häufig um die UV/VIS-Absorption. Diese wird gegen den Molenbruch oder das M:L-Verhältnis aufgetragen. Der Umkehrpunkt spiegelt dann die entsprechende Stöchiometrie der Spezies wider. Der Job-Plot wurde bereits in anderen Studien zur Bestimmung von M:L-Verhältnissen in  $\text{UO}_2^{2+}$ -Komplexen angewendet.[94, 147, 148] Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurde die Absorption bei 438,3 nm als Bezugsgröße verwendet. Bei dem Experiment selbst handelt es sich um eine modifizierte Form des Job Plots, da die Gesamtkonzentration von  $\text{UO}_2^{2+}$  und ISA nicht konstant gehalten wurde. Diese Form der Durchführung wurde bereits in der Literatur angewendet und diskutiert.[149, 150] Grund für die Durchführung der modifizierten Form ist, dass die Verdünnung von  $\text{UO}_2^{2+}$  durch die Zugabe des Liganden möglichst gering gehalten werden sollte, um trotz des geringen Extinktionskoeffizienten noch auswertbare Spektren zu erhalten. Gleichzeitig sollte ein gewisses M:L-Verhältnis bei der Titration erreicht werden.

Für diese Methode wurden der pH-Wert einer 15 mM  $\text{UO}_2^{2+}$ - sowie einer 100 mM NaISA-Lösung auf pH 4 eingestellt. Zunächst wurde das Spektrum der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Lösung aufgenommen. Anschließend wurde ein Aliquot der NaISA-Lösung hinzugegeben und erneut ein Spektrum aufgenommen. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt.

### 3.3.1.2 Messungen im $\text{UO}_2^{2+}$ -AcO<sup>-</sup>-System

Für die Charakterisierung der  $\text{UO}_2^{2+}$ -AcO<sup>-</sup>-Komplexe wurden zwei Probenserien hergestellt. In beiden betrug die  $\text{UO}_2^{2+}$ -Konzentration  $5 \times 10^{-5}$  M und die Ionenstärke wurde mit  $\text{NaClO}_4$  auf 1 M eingestellt. Die NaOAc-Konzentration betrug in der ersten Serie 0,1 und in der zweiten 0,3 M. Für jede Serie wurden 13 Proben im pH-Bereich von 1,1 bis 4,5 hergestellt. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit HypSpec und ITFA.[145, 151] Um bei dieser  $\text{UO}_2^{2+}$ -Konzentration auswertbare Spektren zu erhalten, wurden die Messungen mit einer 250 cm langen *Liquid Waveguide Capillary Cell* (LWCC) (World Precision Instruments, Florida, USA) durchgeführt. Diese wurde mit Lichtleiterkabeln mit dem TIDAS 100 Spektrophotometer verbunden. Die Lösungen wurden mit einer Spritze aus dem Probengefäß und durch die Kapillarzelle gezogen. Die Hintergrundmessung erfolgte mit Wasser.

### 3.3.2 Zeitaufgelöste Laser-induzierte Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS)

Verschiedene  $\text{UO}_2^{2+}$ -Spezies weisen unterschiedliche Lumineszenzeigenschaften (Bandlagen und Lebenszeiten) auf. Diese sollen ebenfalls zur Identifizierung und Zuordnung chemischer Spezies genutzt werden. Außerdem soll durch die Messung bei unterschiedlichen Temperaturen der Prozess des Quenchens im  $\text{UO}_2^{2+}$ -AcO<sup>-</sup>-System genauer untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden zwei unterschiedliche Lösungen mit einer  $\text{UO}_2^{2+}$ -Konzentration von  $5 \times 10^{-5}$  M bei pH 3 hergestellt. Die Ionenstärke der ersten Lösung wurde mit  $\text{NaClO}_4$  auf 1 M eingestellt. Lösung 2 hingegen enthielt 1 M NaOAc. Die Herstellung der Proben erfolgte durch Mischen der beiden Lösungen

**Tabelle 3.1:** Messparameter für TRLFS-Messungen.

Parameter	20 °C	−125 °C
Spaltbreite [ $\mu\text{m}$ ]	500	198
Impulsbreite [ms]	1	20
MCP-Verstärkung	128	110; 128
Formel für die Bestimmung der Verzögerungszeit	$0,1x + x^4/350000$ mit $x=0$ bis 59	$4x + x^4/900$ mit $x=0$ bis 59
Akkumulationen pro Spektrum (zeitaufgelöst; statisch)	100; 2000	100; 2000

in unterschiedlichen Anteilen. Statische und zeitaufgelöste Lumineszenzspektren wurden bei 20 °C und −125 °C aufgenommen. Des Weiteren wurden UV/VIS-Spektren der Proben mit einer 100 cm langen LWCC aufgenommen, um mit einer komplementären Methode die Bildung nicht lumineszierender Spezies nachzuweisen.

Die photophysikalischen Prozesse in  $\text{UO}_2^{2+}$ -Systemen, welche dieser Messung zugrunde liegen, wurden bereits in Abschnitt 2.4.2.1 sowie 2.4.2.3 beschrieben. Die Anregung erfolgte bei 266 nm mit einem gepulsten Nd:YAG-Laser (Inlite; Continuum, San Jose, USA) und einer durchschnittlichen Energie von 0,6 mJ. Die Lumineszenz der Proben wurde mit einem iHR550 Spektrographen (HORIBA Jobin Yvon, Bensheim, Deutschland) und einer ICCD Kamera (HORIBA Jobin Yvon) detektiert. Die Messungen erfolgten bei 20 und −125 °C. Zum Abkühlen der Proben wurde ein Kühlsystem verwendet (Details befinden sich in [152, 153]), wobei flüssiger Stickstoff als Kältemittel diente. Vor der Messung der Proben bei −125 °C wurden diese durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff schockgefroren. Anschließend wurden sie in das Kühlsystem eingesetzt. Erst nach Erreichen der Zieltemperatur wurde der Shutter geöffnet und die Messung begonnen. Für zeitaufgelöste Messungen wurden Spektren bei mehreren, größer werdenden Zeitabständen nach dem Laserpuls (Delay) gemessen. Die Messparameter sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Ermittlung der Peakpositionen sowie der Lebenszeiten erfolgte mit dem Programm Origin 2019 (OriginLab, Version 9.6.0).

### 3.3.3 Infrarotspektroskopie (ATR-FTIR)

Bei dieser Methode wird elektromagnetische Strahlung im IR-Bereich auf die Probe gestrahlt. Dabei werden bestimmte Molekülschwingungen angeregt, wobei sich die absorbierte Energie als Bande in dem IR-Spektrum widerspiegelt. Die Wechselwirkung von organischen Molekülen mit  $\text{UO}_2^{2+}$  hat auch einen Einfluss auf die Stärke bestimmter Bindungen, was sich in einer Veränderung der entsprechenden Bandenlagen ausdrückt. Somit können sowohl Informationen hinsichtlich struktureller Änderungen des Liganden als auch bezüglich der Speziation des  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ions gewonnen werden.

**Tabelle 3.2:** Liste der ATR-FTIR-Proben.

Testserie <sup>a</sup>	pH	[UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ] / mM	[NaISA] / mM (M:L)
pH Reihe	1,1, 1,5, 1,9, 2,2, 2,5, 2,8, 3,4, 3,6, 4,9	11,25	90 (1:8)
Konzentrationsreihe	4,0	11,25	5,6 (2:1), 7,5 (3:2), 11,3 (1:1), 16,9 (2:3), 22,5 (1:2), 45,0 (1:4)

<sup>a</sup> alle Proben wurden auch ohne UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> präpariert und gemessen; bei der pH Reihe wurde eine zusätzliche UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-freie Probe bei pH 9,2 präpariert; die Messungen erfolgten einen Tag nach der Probenpräparation

Technische Details der ATR-FTIR-Messungen wurden bereits in der Literatur beschrieben.[154] Die Messungen wurden mit einem Vertex 80/v Vakuum Spektrometer (Bruker, Ettlingen, Deutschland) durchgeführt. Dieses war mit einem Stickstoff gekühlten MCT-Detektor ausgestattet. Die ATR-Messeinheit DURA SamplIR II (Smiths Inc., USA) verwendet einen Verbund aus einem ZnSe-Kristall und einem Diamantkristall von 4cm Durchmesser und neun internen Reflexionen an der Oberfläche. Die Auflösung betrug 4 cm<sup>-1</sup>, wobei 256 Scans für ein Spektrum gemittelt wurden. Für die Untergrundkorrektur wurde stets eine Lösung bei gleicher Ionenstärke und gleichem pH-Wert wie in der Probenlösung, jedoch ohne Ligand und ohne UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, gemessen. Tabelle 3.2 fasst die gemessenen Proben zusammen, wobei die Ionenstärke stets mit NaCl auf 1 M eingestellt wurde. Alle Proben wurden außerdem ohne UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> hergestellt und gemessen, um die Einzelkomponentenspektren von ISL, HISA sowie ISA mittels ITFA zu ermitteln. Außerdem wurden strukturelle Änderungen des Liganden anhand von Differenzspektren ermittelt, indem das Spektrum einer Probe ohne UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> von dem mit UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> abgezogen wurde.

### 3.3.4 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektroskopie beruht auf der Wechselwirkung des Kernspins von Atomen, welche sich in einem statischen Magnetfeld befinden, mit einem hochfrequenten Wechselfeld. Die Wechselwirkung hängt dabei von der elektronischen Umgebung eines Atomkerns ab. Ist die Elektronendichte hoch, so ist der Kern stärker von dem äußeren Magnetfeld abgeschirmt. Somit zeigen bestimmte Atomkerne innerhalb eines Moleküls unterschiedliche Signale in den NMR-Spektren. Dies kann genutzt werden, um strukturelle Informationen von Molekülen zu gewinnen sowie deren Veränderungen nachzuvollziehen.

Im Rahmen der Untersuchungen im UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-ISA-System diente die NMR-Spektros-

kopie zunächst zur Verifizierung der Reinheit der hergestellten NaISA-Stammlösungen durch den Vergleich mit Literaturwerten. Um die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale von ISL, HISA und ISA als Referenzen für die Untersuchungen in Gegenwart von  $\text{UO}_2^{2+}$  zu ermitteln, wurden  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ - sowie zweidimensionale  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektren (*engl. heteronuclear single quantum correlation*) von 50 mM NaISA-Lösungen bei pH 2,2, 4,2 und 10,0 aufgenommen. Die Messungen erfolgten direkt nach der Einstellung des pH-Wertes. Die Probe bei pH 2,2 wurde außerdem acht Tage nach der Präparation gemessen.

Um den Einfluss von  $\text{UO}_2^{2+}$  auf die Umwandlung von HISA zu ISL zu untersuchen, wurden zwei 60 mM NaISA-Lösungen hergestellt. Eine der beiden Proben enthielt 15 mM  $\text{UO}_2^{2+}$ . Nach dem Einstellen des pH-Wertes von ca. 10 auf 2,2 ( $t_0$ ), wurden über einen Zeitraum von etwa neun Tagen  $^1\text{H}$ -Spektren von beiden Proben aufgenommen.

Zur Identifizierung von dominanten Bindungsstellen in  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Komplexen wurde eine Probe mit 15 mM  $\text{UO}_2^{2+}$  und 30 mM NaISA bei pH 4,2 hergestellt. Die Messung des  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ - sowie des  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrums wurde direkt nach der Probenpräparation begonnen.

Für alle Messungen wurde die wässrige NaISA-Stammlösung verwendet und mit  $\text{D}_2\text{O}$  verdünnt. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte mit  $\text{HClO}_4$  und  $\text{NaOH}$ . Als Referenz wurde 3-Trimethylsilylpropionat (TMSP) verwendet. Die Messungen erfolgten entweder an einem Varian Inova 400 Spektrometer (Palo Alto, USA), ausgestattet mit einem AutoX ID Probenkopf mit z-Gradienten und einer Frequenz von 399,89 MHz für  $^1\text{H}$ , oder einem Agilent DD2-600 Spektrometer (Santa Clara, USA), ausgestattet mit einem Agilent One Probenkopf und einer Frequenz von 599,80 MHz für  $^1\text{H}$ . Für die ein- und zweidimensionalen Spektren wurden Standard-Pulssequenzen verwendet. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software MestReNova (Mestrelab Research, Version 12.0.0-20080).

### 3.3.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie

In dieser Arbeit wurde die EXAFS-Spektroskopie (*engl. extended X-ray absorption fine structure*) als ein spezielles Verfahren der Röntgenabsorptionsspektroskopie angewendet, um strukturelle Informationen hinsichtlich der näheren Umgebung des U-Atoms zu erhalten. Die Methode basiert auf der Absorption von Röntgenstrahlung durch das U-Atom, wodurch es ionisiert wird. Das ausgesendete Elektron wird von den umgebenden Nachbaratomen gestreut und die positive oder negative Interferenz mit der auslaufenden Welle beeinflusst die Röntgenabsorption. Die Rückstreuung hängt dabei von Art, Anzahl und Entfernung der Nachbaratome ab, sodass eben diese Informationen aus den EXAFS-Spektren gewonnen werden können.

Tabelle 3.3 fasst die gemessenen Proben zusammen. Die Messungen an der  $\text{U}_{\text{LIII}}$ -Kante (17 166 eV) der Proben erfolgte an der Rossendorf Beamline (ROBL) an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, Frankreich) 10 bis

**Tabelle 3.3:** Liste der EXAFS-Proben.

Testserie	Probennummer	pH	[UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ] / mM	[NaISA] / mM (M:L)
pH Reihe <sup>a</sup>	1-8	1,0, 2,0, 2,3, 2,6, 2,9, 3,2, 3,5, 4,1	15	90 (1:6)
Konzentrationsreihe	9-13	3,0	15	3,5 (4:1), 7,5 (2:1), 15 (1:1), 30 (1:2), 50 (1:3,3)

<sup>a</sup> Proben mit pH 1,5 und 3,8 wurden präpariert und für die Auswertung der UV/VIS-Spektren verwendet, aus Zeitgründen konnten davon jedoch keine EXAFS-Spektren aufgenommen werden.

13 Tage nach der Präparation.[155, 156] Technische und weitere Messparameter befinden sich in [157]. Die Programme WinXAS (Version 3.11)[158], Sixpack/SamView (Version 0.59)[159] und EXAFSPAK (George, G., Pickering, I., 1995, <https://www-ssl.slac.stanford.edu/exafspak.html>) wurden für die Mittlung der Spektren einer Probe, die Energiekalibrierung, die Untergrundkorrektur, die Isolation des EXAFS-Signals und den Shell-Fit verwendet. Für den Shell-Fit wurden theoretische Streupfade mit dem Programm FEFF 8.20[160] unter Verwendung der DFT-optimierten Struktur in Abbildung 5.14 c berechnet. Mittels ITFA wurden die spektralen Komponenten isoliert sowie deren Verteilung innerhalb der Proben bestimmt.

### 3.3.6 Elektrospray-Ionisation-Massenspektrometrie (ESI-MS)

Neben der Charakterisierung der UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-ISA-Komplexe hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sollte außerdem die NaISA-Stammlösung auf ihre Reinheit untersucht werden. Die Messungen erfolgten am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz (Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Deutschland) mit einem Velos Pro Orbitrap Elite (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, USA) und einer Nanospray Flex Ionenquelle. 10 µl der Probenlösung wurden in GlassTip Emittlern (New Objective Inc., USA) aufgenommen und mit dem Orbitrap Massenanalysator analysiert. Messungen wurden im m/z-Bereich von 100-200 sowie 200-2000 durchgeführt und über 5 min gemittelt. Durch in der Laborluft bekannte Ionen, wurde während der gesamten Messung eine Massengenauigkeit von weniger als 1 ppm sichergestellt. Die Temperatur der Transfer-Kapillare wurde auf 240 °C fixiert. Alle Messungen wurden im positiven Ionisationsmodus mit einer Spannung von 1,8 kV am Nanospray Emitter durchgeführt.

Zu den gemessenen Proben zählte eine 15 mM NaISA-Lösung mit einem pH-Wert von 4. Des Weiteren wurden drei Proben mit 1,5 mM UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> sowie NaISA-Konzentrationen von 0,75, 1,5 und 6 mM untersucht. Die im Vergleich zu anderen Methoden niedri-

gere  $\text{UO}_2^{2+}$ -Konzentration wurden zur Vermeidung von Artefakten gewählt. Bei hohen Konzentrationen kann es im ESI-Prozess zur Überschätzung von Polymeren-Spezies kommen. Diese entstehen, wenn sich zwei kleinere Spezies im selben Initialtröpfchen befinden und sich während des Verdampfens des Lösungsmittels beim Transfer in die Gasphase zusammenlagern. Höhere M:L-Verhältnisse und entsprechend höhere NaISA-Konzentrationen wurden aus gleichem Grund nicht untersucht. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Xcalibur und Freestyle Software von Thermo Fisher.

### 3.4 Iterative target transformation factor analysis (ITFA)

Die ITFA wurde verwendet, um die spektralen Komponenten in aufgenommenen Mischspektren zu identifizieren und zu quantifizieren sowie deren Einzelkomponentenspektren zu isolieren. Dabei handelt es sich um eine etablierte Methode für die Zerlegung von Mischspektren in deren spektrale Komponenten (Faktoren). Im ersten Schritt werden die Mischspektren in Eigenvektoren zerlegt.<sup>5</sup> Ziel ist es die Anzahl der Faktoren ( $n$ ) zu bestimmen, die zu den gemessenen Spektren beitragen. Die semi-empirische Indikatorfunktion (IND) zeigt dabei ein Minimum bei  $n$ .<sup>[161]</sup> Diese Funktion ist jedoch nicht für alle Datenmatrizen anwendbar und versagt daher beispielsweise bei der UV/VIS-Spektroskopie. Die Bestimmung von  $n$  erfolgte daher über die principle component analysis (PCA).<sup>3</sup> Die spektralen Komponenten  $n$  ändern ihre Anteile als Funktion eines physikochemischen Parameters wie dem pH oder der Konzentration. Die VARIMAX Prozedur erlaubt eine qualitative Abschätzung dieser Verteilung.<sup>[162]</sup> In einem dritten Schritt, dem iterative target test (ITT), werden die Einzelkomponentenspektren sowie deren reale Anteile in den gemessenen Mischspektren berechnet.<sup>[163]</sup>

### 3.5 Theoretische Berechnungen zur Strukturoptimierung

Strukturoptimierungen auf DFT (Dichtefunktionaltheorie) Niveau erfolgten mit dem Programm TURBOMOLE (Version 7.1, TURBOMOLE GmbH, Deutschland). In einem ersten Schritt wurde dazu das DFT Funktional BP86 mit einem SV(P) Basissatz benutzt.<sup>[164–167]</sup> Skalar-relativistische Effekte wurden durch die Benutzung eines effektiven Rumpfpotentials für das Uran berücksichtigt (small-core ECP).<sup>[168]</sup> Dispersioneffekte in den Strukturen wurden mit Hilfe der Dispersionskorrektur von Grimme eingeführt.<sup>[169]</sup> Lösungsmittelleffekte wurden mit Hilfe des COSMO Modells behandelt.<sup>[170]</sup> Nach erfolgreicher Voroptimierung wurde die Struktur mit dem Hybridfunktional PBE0 und einem TZVPP Basissatz für alle Atome nachoptimiert.<sup>[165, 171–173]</sup> Abschließend wurden die Schwingungsfrequenzen berechnet, um sicherzustellen, dass ein lokales Minimum auf der Potentialhyperfläche gefunden wurde.

---

<sup>5</sup>Eine genaue Diskussion dieses Schrittes erfolgt in Abschnitt 4.1.2 im Bezug auf die gemessenen UV/VIS-Spektren im  $\text{UO}_2^{2+}$ -AcO<sup>-</sup>-System.

Für die Berechnung der Elektronendichtedifferenzen wurden zunächst Elektronendichten für das Gesamtmolekül und die relevanten einzelnen Teile generiert. Anschließend wurde mit Hilfe der Programme MultiWFN[174] oder DGrid (Version 5.1 (2019), M. Kohout, Dresden, Deutschland) die Differenz der Dichten bestimmt. Um Aussagen über die Stärke einer Bindung treffen zu können, wurden Delokalisationsindizes (DI's) berechnet, welche eng mit der Bindungsordnung verwandt sind.[175, 176] Dafür wurden, unter Berücksichtigung skalar-relativistischer Effekte, all-Elektronen Rechnungen mit dem Programmpaket ORCA durchgeführt.[177] Dafür wurde das PBE0 Funktional und ein TZVPP Basissatz verwendet. Auch hierbei wurden Dispersion und Lösungsmittelleffekte wie bereits beschrieben behandelt. Die QTAIM-Analyse (*engl. quantum theory of atoms in molecules*) wurde mit dem Programm AIMALL (Version 19.10.12 (2019), T. A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park, USA) durchgeführt, welche unter anderem die DI's als Ergebnis lieferte.

QTAIM-Analysen wurden ebenso für angeregte Zustände durchgeführt. Dazu wurden jeweils die niedrigsten 10 Anregungsenergien für Singulett-Singulett und Singulett-Triplett Übergänge mit Hilfe der zeitabhängigen DFT berechnet. Auf diese Ergebnisse wurde die Spin-Bahn Kopplung angewendet und die niedrigste Anregungsenergie extrahiert. Für diese wurden die wichtigsten Singulett-Singulett und Singulett-Triplett-Beiträge identifiziert. Für den wiederum wichtigsten Beitrag wurde dann eine QTAIM-Analyse mit AIMALL durchgeführt, um die DI's für diesen angeregten Zustand zu erhalten.

Die Visualisierung der optimierten Strukturen sowie der Elektronendichtedifferenzen erfolgte mit dem Programm Visual Molecular Dynamics (VMD, Version 1.9.3).[178]

## 4 Speziationsanalyse im $\text{UO}_2^{2+}$ -Acetat-System

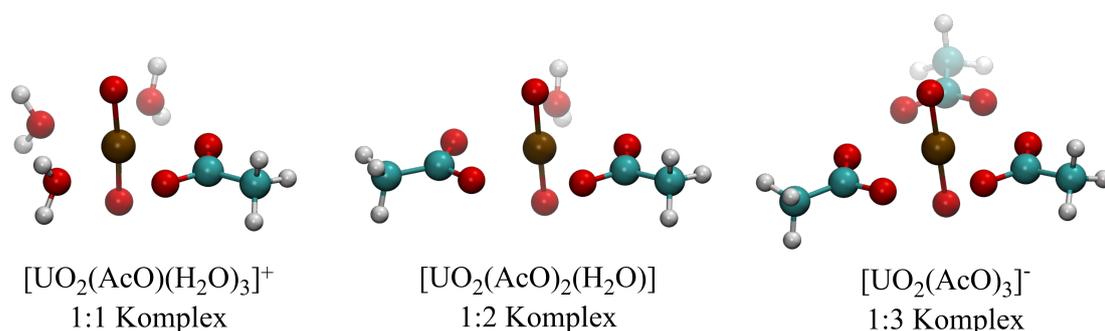
Die Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , im weiteren Verlauf als  $\text{AcOH}$  bezeichnet) ist mit einem  $pK_S$ -Wert von 4,76 eine mittelstarke Säure.[86] Im Kontext der Komplexbildung mit Metallen dient ihre deprotonierte Form, das Acetat-Anion (im weiteren Verlauf als  $\text{AcO}^-$  bezeichnet), häufig als Modell für komplexere Verbindungen, welche Carboxygruppen aufweisen. Dazu zählen unter anderem Stoffwechselprodukte, Zusatzstoffe in Nahrungsmitteln, Aminosäuren und Peptide, Fettsäuren bis hin zu komplexen Huminstoffen. In Letzteren tragen Carboxygruppen wesentlich zur Ladung, Acidität und zum Bindungsverhalten gegenüber Metallen bei.[179, 180] Doch  $\text{AcO}^-$  kommt auch direkt in der Natur vor. Dabei kann es zum einen als Stoffwechselendprodukt von Mikroorganismen ausgeschieden (Acetogenese) und zum anderen, wie eingangs beschrieben, bei dem biotischen oder abiotischen Abbau von organischen Polymeren wie Cellulose oder Celluloseacetat gebildet werden.[17, 25, 181, 182] Damit kann der  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -Wechselwirkung sowohl eine Bedeutung als Modell- als auch eines realistischen umweltrelevanten Systems zugesprochen werden.

Das  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -System wurde in wässriger Lösung bereits mit einem breiten Spektrum an Methoden hinsichtlich der Speziation und den strukturellen Eigenschaften der gebildeten Komplexe untersucht.[85, 141, 183–198] Pionierarbeiten in diesem System erfolgten im Jahr 1951 von Ahrland. Mittels Potentiometrie wurde die sukzessive Bildung von drei  $[\text{UO}_2(\text{AcO})_n]^{2-n}$ -Komplexen mit  $n = 1 - 3$  bestimmt.[183] Potentiometrische Messungen wurden auch in den darauffolgenden Jahren zur Charakterisierung der gebildeten Spezies verwendet und dienten als Grundlage für die Interpretation von Ergebnissen anderer Methoden wie Kalorimetrie und EXAFS.[183, 185, 187, 188, 193, 195] Lediglich in der Studie von Kirishima *et al.* fand der 1:3-Komplex keine Erwähnung. Lucks *et al.* nutzten Faktoranalyse (FA) zur Auswertung von UV/VIS-, ATR-FTIR- sowie EXAFS-Daten und schlussfolgerten ebenso die Bildung von drei Komplexen im Einklang mit der Literatur.[85] In einer aktuellen Studie wurden die Komplexbildungskonstanten für die  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -Komplexe mittels Kapillarelektrophorese-ICP-MS bestimmt.[199] Die DFT-optimierten Strukturen der drei Komplexe sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

### 4.1 Spektroskopische Charakterisierung der $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -Spezies

#### 4.1.1 Lumineszenzeigenschaften und Quenching-Mechanismus

Das  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -System war Gegenstand eines umfassenden *Round-Robin*-Tests, bei dem vier identische Proben mit verschiedenen Methoden in unterschiedlichen Forschungseinrichtungen untersucht und charakterisiert wurden.[200] Neben ATR-FTIR-, Raman-, NMR- und Röntgenabsorptionsspektroskopie sowie quantenchemischen Berechnungen, wurden TRIFS-Messungen durchgeführt. Letztere werden oftmals als aus-



**Abbildung 4.1:** DFT-Optimierte Strukturen der in der Literatur beschriebenen  $[\text{UO}_2(\text{AcO})_n]^{2-n}$ -Komplexe mit  $n=1-3$ . Die  $\text{AcO}^-$ -Moleküle koordinieren bidentat in äquatorialer Ebene an die  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit.

sagekräftige und sensitive Methode bei der Speziationsanalyse in  $\text{UO}_2^{2+}$ -Systemen hervorgehoben. Im besten Fall können neben Spezies-spezifischen Emissions-Banden auch charakteristische Lumineszenz-Lebenszeiten extrahiert werden. Doch der *Round-Robin*-Test zeigte, dass die Lumineszenzmessungen in diesem scheinbar trivialen System dennoch kompliziert sind. Neben den stark variierenden Messparametern der einzelnen Teilnehmer, ist das Quenchen (vgl. Abschnitt 2.4.2.6) des Lumineszenzsignals in diesem System eine große Herausforderung, sodass lediglich zwei der vier Spezies (drei Komplexe und das  $\text{UO}_2^{2+}$ -Aquoion) identifiziert werden konnten.

Sladkov untersuchte die Bildung des  $[\text{UO}_2(\text{AcO})]^+$ -Komplexes mittels TRLFS und konnte zeigen, dass dieser Komplex bei Zimmertemperatur nicht luminesziert.[141] Sowohl statisches als auch dynamisches Quenchen spielen dabei eine Rolle. In einer darauf aufbauenden Studie versuchten Sladkov und Roques, den Mechanismus des beobachteten Quenchens, basierend auf DFT-Rechnungen, zu identifizieren.[142] Dabei wurden unterschiedliche Ausgangsstrukturen nach der Optimierung im Grund- und ersten angeregten Zustand verglichen. Es wurde speziell nach Veränderungen gesucht, welche auf eine Zersetzung von  $\text{AcO}^-$  (Verlängerung der C–C-Bindung) oder eine Abstraktion eines Protons (Verlängerung einer C–H- oder O–H-Bindung) hindeuten, um so das Quenchen erklären zu können. Wie zu Beginn dieses Kapitels beschrieben wurde und in Abbildung 4.1 zu sehen ist, herrscht genereller Konsens darüber, dass die  $\text{AcO}^-$ -Ionen in Komplexen mit  $\text{UO}_2^{2+}$  bidentat in der äquatorialen Ebene koordinieren. Ausgehend von dieser sowie von einer Struktur des  $[\text{UO}_2(\text{AcO})]^+$ -Komplexes, bei der das  $\text{AcO}^-$  monodentat koordiniert, konnten Sladkov und Roques durch die DFT-Optimierung im angeregten Zustand keine Hinweise auf Reaktionen finden, die das Quenchen erklären. Um der Möglichkeit der Abstraktion eines Protons nachzugehen, wurden die protonierte Form  $\text{AcOH}$  als Ligand sowie die axialen O-Atome der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit als Elektronenakzeptoren für Wasserstoffbrückenbindungen bei den Ausgangsstrukturen mit berücksichtigt. Dies widerspricht zum einen erneut der in der Literatur beschriebenen Struktur des Komplexes und zum anderen der TRLFS-Studie von Sladkov selbst,

bei der  $\text{AcO}^-$  als alleiniger Quencher identifiziert wurde.[141] Lediglich bei einer Ausgangsstruktur mit zwei protonierten  $\text{AcOH}$ -Molekülen konnte ein Hinweis auf eine Abstraktion des Protons der Carboxygruppe gefunden werden. Zu guter Letzt wurde angenommen, dass zunächst die Reaktion in Gleichung 2.8 abläuft (Abstraktion eines H-Atoms von  $\text{H}_2\text{O}$ , vgl. Abschnitt 2.4.2.6) und dass das gebildete  $\text{UO}_2\text{H}^{2+}$  dann mit  $\text{AcO}^-$  interagiert. Ungeachtet der Tatsache, dass dieser Mechanismus der experimentell bewiesenen Bildung des  $[\text{UO}_2(\text{AcO})]^+$ -Komplexes in Lösung widerspricht, konnte auch hier kein Hinweis auf eine Verbindung zum Quenching-Mechanismus gefunden werden.

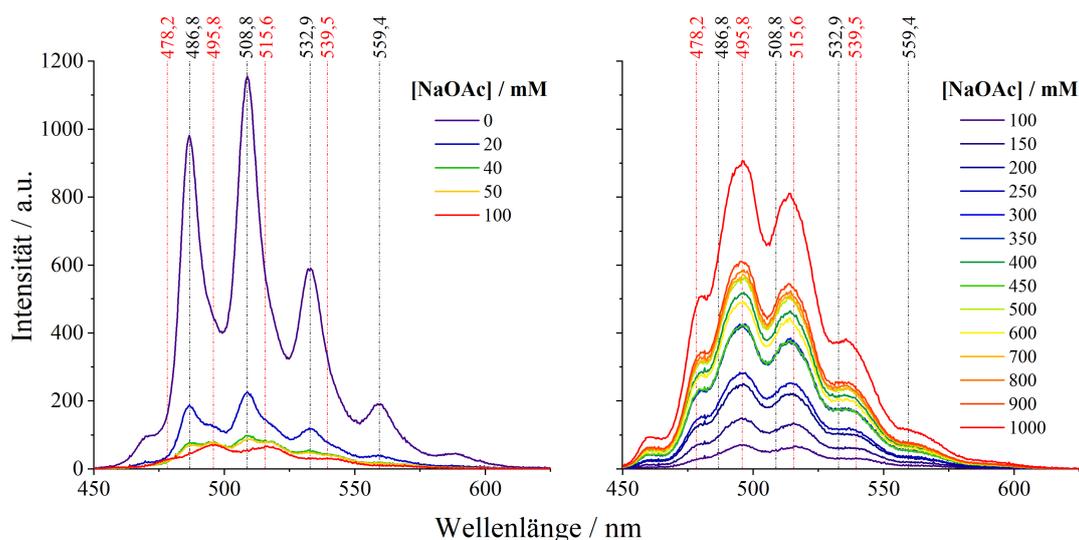
In der TRFLS-Studie von Sladkov wurde angedeutet, dass die Bildung des zweiten Komplexes ( $[\text{UO}_2(\text{AcO})_2]$ ) mit einer Zunahme der Lumineszenzintensität einhergeht.[141] Die Banden sind im Vergleich zum  $\text{UO}_2^{2+}$  zu höheren Wellenlängen verschoben und die Lebenszeit scheint mit  $0,1 \mu\text{s}$  sehr kurz zu sein. Detaillierte Untersuchungen zu diesem und zum  $[\text{UO}_2(\text{AcO})_3]^-$ -Komplex wurden in dieser Studie jedoch nicht durchgeführt. Daher liegt ein Ziel dieser Arbeit darin, die fehlenden Informationen hinsichtlich der Lumineszenzeigenschaften der beiden höheren  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -Komplexe zu bestimmen.

Wie in Abschnitt 2.4.2.6 beschrieben wurde, ist auch beim Quenchen durch Wassermoleküle ein temperaturabhängiger Prozess bis zu einer bestimmten Temperatur dominant. Bei Lumineszenzmessungen in  $\text{UO}_2^{2+}$ -Systemen mit verschiedenen organischen und anorganischen Liganden hat sich gezeigt, dass dementsprechend Messungen bei tiefen Temperaturen derartige Prozesse unterdrücken und damit wichtige Informationen in den untersuchten Systemen preisgeben können.[152, 153, 201, 202] Für das  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -System sollen TRFLS-Messungen bei tiefen Temperaturen genutzt werden, um zusätzliche spektroskopische Informationen der gebildeten Spezies als Referenzen zu extrahieren und damit der Bedeutung als Modellsystem gerecht zu werden. Außerdem sollen die gewonnenen Information zur Beschreibung des zugrundeliegenden Quenching-Mechanismus genutzt werden.

Um diese Ziele zu erreichen, wurden zwei Lösungen bei pH 3 mit einer  $\text{UO}_2^{2+}$ -Konzentration von  $50 \mu\text{M}$  hergestellt. Während Lösung 1 kein  $\text{NaOAc}$  enthielt, betrug die Konzentration in Lösung 2 1 M. Diese beiden Lösungen wurden dann in unterschiedlichen Anteilen gemischt und sowohl bei  $20^\circ\text{C}$  als auch bei  $-125^\circ\text{C}$  mittels TRFLS analysiert (experimentelle Details in Abschnitt 3.3.2).

#### 4.1.1.1 Lumineszenz bei $20^\circ\text{C}$

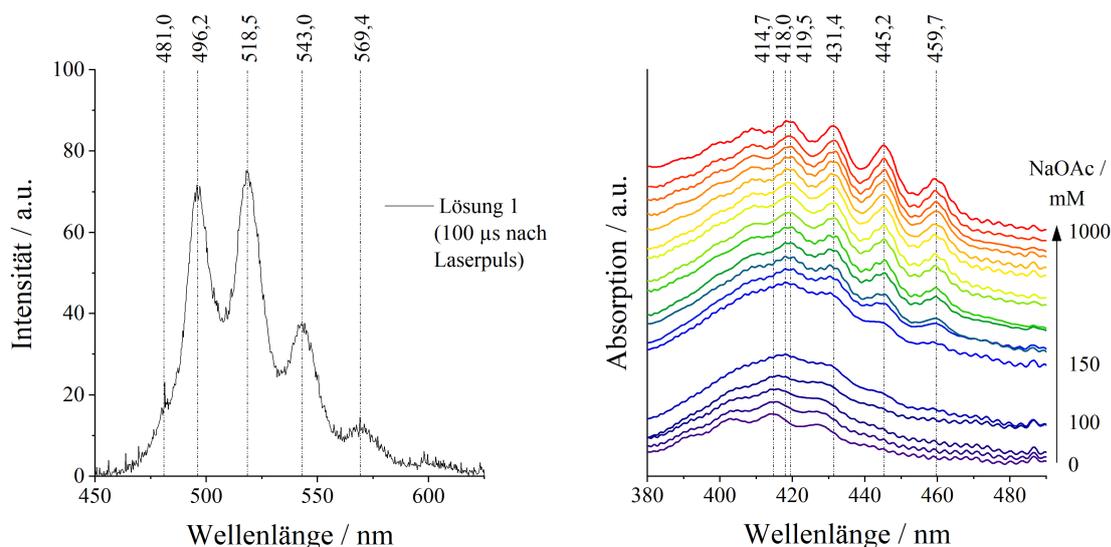
Bei der Auswahl des pH-Wertes für dieses Experiment musste eine Balance zwischen der Unterdrückung der Hydrolyse des  $\text{UO}_2^{2+}$  sowie der ausreichenden Deprotonierung von  $\text{AcOH}$  und damit einer hinreichend großen Konzentration des Komplexbildners  $\text{AcO}^-$  gewählt werden. Bei dem gewählten pH von 3 zeigten Untersuchungen, dass die Bildung von Hydrolyse-Spezies bereits beginnt.[203] Dies spiegelt sich auch in dem Lumineszenzspektrum von Lösung 1 in Abbildung 4.2 (links) wider.



**Abbildung 4.2:** Statische  $\text{UO}_2^{2+}$ -Lumineszenzspektren ( $[\text{UO}_2^{2+}] = 50 \mu\text{M}$ ) bei verschiedenen NaOAc-Konzentrationen (0 bis 1 M) bei pH 3 und  $20^\circ\text{C}$ .

Die dominanten Banden bei 486,8, 508,8, 532,9 und 559,4 nm (schwarze gestrichelte Linien in Abbildung 4.2) sind dem  $\text{UO}_2^{2+}$ -Aquoion zuzuordnen und stimmen gut mit Literaturwerten überein (Vergleich der Bandenlagen und Lebenszeit in Tabelle 4.1).[203] Jedoch sind Schultern bei höheren Wellenlängen der einzelnen Peaks zu erkennen. Die Analyse der Lebenszeiten ergab für das Aquoion  $2,0 \pm 0,1 \mu\text{s}$ , was erneut in guter Übereinstimmung mit der Literatur ist. Eine weitere Spezies mit einer deutlich längeren Lebenszeit von  $14 \pm 4 \mu\text{s}$  konnte identifiziert werden. Das Spektrum, welches nach einer Verzögerungszeit von  $100 \mu\text{s}$  aufgenommen wurde, sodass kein Signal des  $\text{UO}_2^{2+}$ -Aquoions mehr vorhanden ist, ist in Abbildung 4.3 (links) dargestellt. Es zeigt deutliche Banden bei 481,0, 496,2, 518,5, 543,0 und 569,4 nm. Im Vergleich mit Literaturwerten sprechen diese Positionen und die Lebenszeit für die erste Hydrolysespezies  $[\text{UO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  (Vergleich der Bandenlagen und Lebenszeit in Tabelle 4.1).[87, 203]

Bereits bei einer Konzentration von 20 mM NaOAc ist eine deutliche Abnahme der Lumineszenzintensität zu erkennen (vgl. Abbildung 4.2 links). Diese Abnahme setzt sich in der ersten Phase bis zu einer NaOAc-Konzentration von 100 mM fort und ist zum einen auf die sukzessive Abnahme der  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ -Konzentration und die damit einhergehende Bildung des  $[\text{UO}_2(\text{AcO})]^+$ -Komplexes zurückzuführen.[141] Diese Speziationsänderung spiegelt sich auch in den entsprechenden UV/VIS-Spektren dieser Messreihe in Abbildung 4.3 (rechts) wider. Das Maximum des  $\text{UO}_2^{2+}$ -Aquoions bei 414,7 nm verschiebt sich hin zu 418,0 nm, was als Absorptionsmaximum für den  $[\text{UO}_2(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ -Komplex von Meinrath *et al.* ermittelt wurde.[197] Dieser Zusammenhang zwischen UV/VIS- und Lumineszenzspektren spricht zunächst für die Bildung eines bei dieser Temperatur nicht lumineszierenden  $[\text{UO}_2(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ -Komplexes und damit für statisches Quenchen. Die Lebenszeit des  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ions verringert sich von

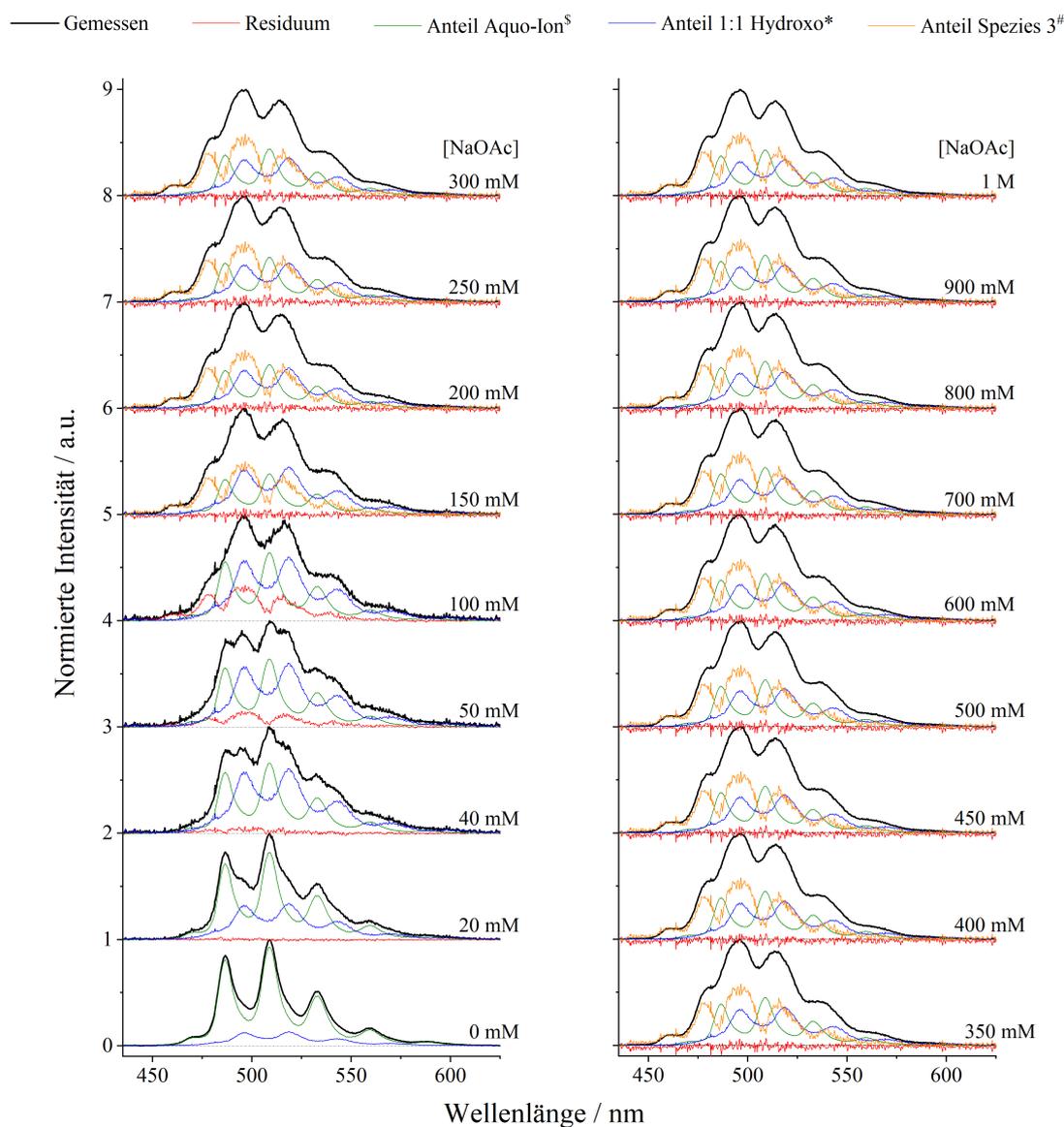


**Abbildung 4.3:** Links: Statisches Lumineszenzspektrum des  $[\text{UO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Komplexes. Das Spektrum wurde durch Messen der Lösung 1 ( $[\text{UO}_2^{2+}] = 50 \mu\text{M}$ , pH 3,  $I = 1 \text{ M}$  ( $\text{NaClO}_4$ )) 100  $\mu\text{s}$  nach dem Laserpuls erhalten. Rechts: UV/VIS-Spektren von  $\text{UO}_2^{2+}$  ( $50 \mu\text{M}$ ) in Gegenwart verschiedener NaOAc-Konzentrationen (0 bis 1 M) bei pH 3.

$2,02 \pm 0,09 \mu\text{s}$  bei 0 mM NaOAc auf  $0,54 \pm 0,02 \mu\text{s}$  bei 100 mM, was wiederum auf dynamisches Quenchen hindeutet. Damit sind die Ergebnisse in dieser ersten Phase im Einklang mit der Studie von Sladkov.[141] In den Lumineszenzspektren bei 100 mM NaOAc ist jedoch bereits eine Veränderung hinsichtlich der Bandenlage zu erkennen.

In einer zweiten Phase nimmt die Intensität ab 100 mM NaOAc mit steigender Ligandkonzentration wieder zu. Die Peaks sind im Vergleich zum  $\text{UO}_2^{2+}$ -Aquoion verschoben und deutlich breiter (vgl. Abbildung 4.2 rechts). Dies deutet auf die Bildung einer oder mehrerer höherer  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -Spezies hin und ist im Einklang mit der Veränderung der UV/VIS-Spektren in Abbildung 4.3 (rechts). Die definierten Banden in den Absorptionsspektren bei 419,5, 431,4, 445,2 und 459,7 nm sind auch in den gemessenen UV/VIS-Spektren von Lucks *et al.* und Libuś zu sehen und wurden dem limitierenden  $[\text{UO}_2(\text{AcO})_3]^-$ -Komplex zugeordnet.[85, 184] Um für die  $[\text{UO}_2(\text{AcO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ - sowie  $[\text{UO}_2(\text{AcO})_3]^-$ -Komplexe charakteristische Peakpositionen der Lumineszenzspektren zu bestimmen, wurde eine Peakentfaltung durchgeführt, was in Abbildung 4.4 dargestellt ist.

Zu diesem Zweck wurde das in Lösung 1 nach 100  $\mu\text{s}$  aufgenommene Spektrum für die erste Hydrolyse-Spezies verwendet (vgl. Abbildung 4.3 links). Dieses wurde zunächst von dem unmittelbar nach dem Laserpuls aufgenommenen Spektrum von Lösung 1 abgezogen, um ein Spektrum für das  $\text{UO}_2^{2+}$ -Aquoion zu erhalten. Mit diesen beiden Referenzen konnten die aufgenommenen Spektren mit 20 und 40 mM NaOAc reproduziert werden. Bei einer Konzentration von 50 mM NaOAc zeichnet sich die Bildung einer zusätzlichen Spezies ab, was anhand des größer werdenden Residuums deut-



**Abbildung 4.4:** Peakentfaltung der statischen  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -Spektren in Abbildung 4.2.

\*Das Spektrum des  $[\text{UO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Komplexes (1:1 Hydroxo) wurde durch Messen der Lösung 1 ( $[\text{UO}_2^{2+}] = 50 \mu\text{M}$ , pH 3,  $I = 1 \text{ M}$  ( $\text{NaClO}_4$ ))  $100 \mu\text{s}$  nach dem Laserpuls erhalten (vgl. Abbildung 4.3 links). <sup>S</sup>Das Spektrum des  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ -Komplexes (Aquoion) wurde erhalten, indem das normierte Spektrum des  $[\text{UO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Komplexes mit 0,13 multipliziert (Anteil der Spezies basierend auf der Auswertung der Lebenszeiten) und von dem normierten Spektrum von Lösung 1 abgezogen wurde. <sup>#</sup>Die Residuen der Proben mit 50 und 100 mM NaOAc wurden normiert und gemittelt.

**Tabelle 4.1:** Zusammenfassung der Lumineszenzeigenschaften identifizierter Spezies im  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -System bei 20 °C.

Spezies	Bandenlage / nm (Literatur)	Lebenszeit / $\mu\text{s}$ (Literatur)	Zuordnung
1	486,8, 508,8, 532,9, 559,4 (486, 509, 533, 559)[203]	2,02 <sup>a</sup> (0,8 <sup>b</sup> )[203]	$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$
2	481,0, 496,2, 518,5, 543,0, 569,4 (480, 496, 517, 541, 567)[203]	14,0 <sup>a</sup> (7,9 <sup>b</sup> )[203]	$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})]^+$
3	478,2, 495,8, 515,6, 539,5 <sup>c</sup>	0,6 <sup>c</sup>	$[\text{UO}_2(\text{AcO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ oder $[\text{UO}_2(\text{AcO})_3]^-$

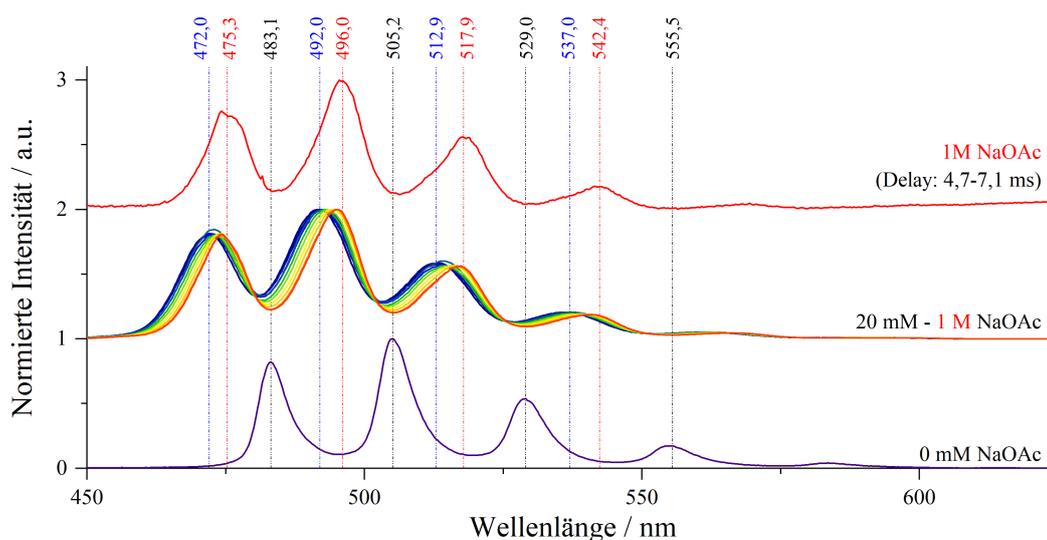
<sup>a</sup> bei 0 mM NaOAc    <sup>b</sup> bei 25 °C    <sup>c</sup> bei 1 M NaOAc

lich wird. Das Residuum bei 100 mM weist dann bereits die charakteristische vibronische Struktur des Spektrums einer  $\text{UO}_2^{2+}$ -Spezies auf. Die Residuen bei 50 und 100 mM wurden normiert, gemittelt (Spezies 3) und dann im weiteren Verlauf für die Peakentfaltung genutzt. Die Lebenszeit dieser Spezies beträgt ca. 0,6  $\mu\text{s}$ . Mit den Referenzen für das  $\text{UO}_2^{2+}$ -Aquoion, die erste Hydrolysespezies sowie die dritte Spezies konnten alle übrigen, bei höheren NaOAc-Konzentrationen aufgenommenen Spektren reproduziert werden. Die Peakpositionen sowie Lebenszeiten der identifizierten Spezies sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Auffällig ist, dass das Spektrum des  $\text{UO}_2^{2+}$ -Aquoions auch bei hohen NaOAc-Konzentrationen zu finden ist. Mit Blick auf die UV/VIS-Spektren in Abbildung 4.3 rechts ist dies nicht zu erwarten.

Anstelle der zwei erwarteten Spektren der  $[\text{UO}_2(\text{AcO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ - und  $[\text{UO}_2(\text{AcO})_3]^-$ -Komplexe, konnte unter diesen experimentellen Bedingungen nur eines extrahiert werden. Möglicherweise ist eine der beiden Spezies, ebenso wie der  $[\text{UO}_2(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ -Komplex, bei Zimmertemperatur nicht lumineszent. Daher ist eine genaue Zuordnung von Spezies 3 in Tabelle 4.1 zu einem der beiden höheren  $\text{UO}_2$ - $\text{AcO}^-$ -Komplexe an dieser Stelle nicht möglich. Um dem Quenchen entgegenzuwirken und damit möglicherweise zusätzliche spektroskopische Informationen der  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -Spezies zu erhalten, wurden die Lumineszenzmessungen ausgewählter Proben bei  $-125$  °C durchgeführt.

#### 4.1.1.2 Lumineszenz bei $-125$ °C

Beim Abkühlen der Probe, welche ausschließlich Lösung 1 und damit kein NaOAc enthält, wurde eine Verschiebung der Lumineszenzbanden zu höheren Energien mit abnehmender Temperatur beobachtet. Dies wird beim Vergleich der Peakpositionen des  $\text{UO}_2^{2+}$ -Aquoions in Tabelle 4.1 und 4.2 deutlich. Das Maximum bei  $-125$  °C liegt bei



**Abbildung 4.5:** Statische  $\text{UO}_2^{2+}$ -Lumineszenzspektren ( $[\text{UO}_2^{2+}] = 50 \mu\text{M}$ ) bei verschiedenen NaOAc-Konzentrationen (0 bis 1 M) bei pH 3 und  $-125^\circ\text{C}$ . Die Spektren der unteren und mittleren Ebene sind statische Spektren, welche kurz nach dem Laserpuls aufgenommen wurden. Das Spektrum in der oberen Ebene wurde erhalten, indem statische Spektren der Lösung 2 ( $[\text{UO}_2^{2+}] = 50 \mu\text{M}$ ,  $[\text{NaOAc}] = 1 \text{ M}$ , pH 3) zwischen 4,7 und 7,1 ms nach dem Laserpuls aufgenommen, normiert und gemittelt wurden.

505,2 nm. In der Studie von Günther *et al.* wurde das Spektrum des  $\text{UO}_2^{2+}$ -Aquoions bei tiefen Temperaturen auf das in der Literatur bekannte Maximum bei Zimmertemperatur (ca. 509 nm) korrigiert.[152] Im Rahmen anderer Untersuchungen am Institut für Ressourcenökologie konnte festgestellt werden, dass diese Verschiebung tatsächlich auf die Veränderung der Temperatur und damit des Mediums zurückzuführen ist. Daher wurde eine Korrektur des Spektrums an dieser Stelle nicht durchgeführt. Die in dieser Arbeit bestimmte Lebenszeit von  $308 \pm 6 \mu\text{s}$ , welche nicht von einer Korrektur der Bandenlage beeinflusst wird, stimmt hingegen gut mit dem Wert von Günther *et al.* überein.

Während bei  $20^\circ\text{C}$  eine deutliche Abnahme der Lumineszenzintensität bei der niedrigsten NaOAc-Konzentration beobachtet wurde, zeigt das Spektrum bei  $-125^\circ\text{C}$  eine signifikante Verschiebung der Banden zu höheren Energien (vgl. Abbildung 4.5 (untere und mittlere Ebene) und Tabelle 4.2) sowie eine deutliche Zunahme der Intensität. Die Banden des  $\text{UO}_2^{2+}$ -Aquoions sind hingegen nicht mehr erkennbar. Diese Spezies besitzt mit  $864 \pm 77 \mu\text{s}$  eine deutlich längere Lebenszeit. Setzt man diese Beobachtung mit den Erkenntnissen der Lumineszenzmessungen bei  $20^\circ\text{C}$  sowie den entsprechenden UV/VIS-Spektren zusammen, kann dieses Spektrum dem  $[\text{UO}_2(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ -Komplex zugeordnet werden. Die Tatsache, dass dieser Komplex bei niedrigen Temperaturen luminesziert, deutet darauf hin, dass dynamisches Quenchen bei diesem Komplex eine zentrale Rolle spielt. Der Mechanismus, welcher dem Quenchen in diesem System zugrunde liegt, wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

**Tabelle 4.2:** Zusammenfassung der Lumineszenzeigenschaften identifizierter Spezies im  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -System bei  $-125^\circ\text{C}$ .

Spezies	Bandenlage / nm (Literatur)	Lebenszeit / $\mu\text{s}$ (Literatur)	Zuordnung
1	483,1, 505,2, 529,0, 555,5 (472,8, 487,9, 509,1, 532,1, 557,6, 585,1)[152]	308 <sup>a</sup> (286 <sup>b</sup> )[152]	$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$
2	472,0, 492,0, 512,9, 537,0	864	$[\text{UO}_2(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$
3	475,3, 496,0, 517,9, 542,4 <sup>c</sup>	1279	$[\text{UO}_2(\text{AcO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ oder $[\text{UO}_2(\text{AcO})_3]^-$

<sup>a</sup> bei 0 mM NaOAc <sup>b</sup> bei  $-120^\circ\text{C}$  <sup>c</sup> Spektren bei 1 M NaOAc bei einer Verzögerung von 4,7 bis 7,1 ms wurden gemittelt

In Abbildung 4.5 (mittlere Ebene) ist von 20 mM NaOAc ausgehend mit zunehmender Konzentration eine Verschiebung der gemessenen Spektren hin zu niedrigeren Energien zu erkennen. Gleichzeitig wird eine Lebenszeit von  $1279 \pm 160 \mu\text{s}$  dominant. Um möglichst präzise Bandenlagen dieser langlebigen Spezies zu ermitteln, wurden mehrere Spektren der Lösung 2 mit Verzögerungszeiten nach dem Laserpuls zwischen 4,7 und 7,1 ms normiert und gemittelt. Das so erhaltene Spektrum ist in Abbildung 4.5 (obere Ebene) zu sehen. Bandenlagen und Lebenszeiten der identifizierten Spezies sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Entsprechend der UV/VIS-Spektren sollte es sich dabei um den limitierenden  $[\text{UO}_2(\text{AcO})_3]^-$ -Komplex handeln, jedoch kann dies an dieser Stelle nicht eindeutig bewiesen werden. Denn auch bei tiefen Temperaturen konnte kein spektroskopischer Hinweis auf eine dritte  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -Spezies gefunden werden.

#### 4.1.1.3 Ableitung eines Quenching-Mechanismus

Die theoretischen Berechnungen von Sladkov und Roques zur Identifikation des Quenching-Mechanismus mit dem Fokus auf dem Abbau des Quenchers bzw. der Abstraktion eines Protons waren nicht erfolgreich.[142] Weitere theoretische Berechnungen sollen in dieser Arbeit herangezogen werden, um den zugrundeliegenden Prozess des Quenchens verstehen und beschreiben zu können. Zu diesem Zweck wurden die Strukturen des  $[\text{UO}_2(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ -Komplexes im Grund- und niedrigsten angeregten Zustand optimiert. In diesen Zuständen wurde jeweils die Ladung der einzelnen Atome sowie die Delokalisationsindizes (DI) für die Bindungen innerhalb der  $\text{AcO}^-$ -,  $\text{H}_2\text{O}$ - sowie  $\text{UO}_2^{2+}$ -Moleküle, als auch zwischen dem zentralen U- und den koordinierenden O-Atomen berechnet. Der DI spiegelt dabei die Stärke einer Bindung wider. Die ermittelten Werte

**Tabelle 4.3:** Vergleich der Ladung einzelner Atome des  $[\text{UO}_2(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ -Komplexes im Grund- und niedrigsten angeregten Zustand.

Atom	Berechnete Ladung		
	Grundzustand	Angeregter Zustand	$\Delta$
U	+3,161	+2,650	-0,511
$\text{O}_{\text{ax}}$	-0,904	-0,700	+0,204
	-0,904	-0,700	+0,204
$\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}$	-1,251	-1,251	0
	-1,255	-1,254	+0,001
	-1,251	-1,251	0
$\text{O}_{(\text{COO}^-)}$	-1,238	-1,222	+0,016
	-1,238	-1,221	+0,017
$\text{C}_{(\text{COO}^-)}$	+1,623	+1,640	+0,017

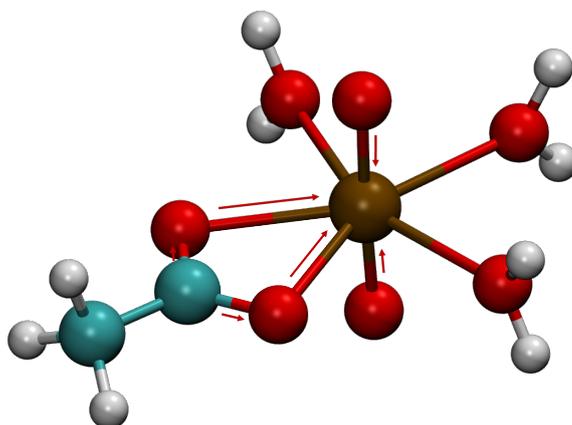
sind in Tabelle 4.3 und Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Bei der Anregung der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit findet der Übergang eines Elektrons aus einem bindenden  $\text{U}-\text{O}_{\text{ax}}$ -MO mit signifikantem O-Beitrag in ein nichtbindendes  $5f$ -AO des Urans statt. Dies spiegelt sich in einer positiveren Ladung an den axialen O-Atomen sowie einer negativeren am zentralen U-Atom im angeregten Zustand wider (vgl. Tabelle 4.3). Deutlich wird dieser Übergang auch anhand des geringeren DI und damit der Schwächung der  $\text{U}-\text{O}_{\text{ax}}$ -Bindung (vgl. Tabelle 4.4). Während die O-Atome der koordinierenden Wassermoleküle sowie die Stärke deren Bindung zum U-Atom keinerlei Änderung erfahren, sind deutliche Auswirkungen der Anregung auf das  $\text{AcO}^-$ -Molekül und dessen Koordination an das U-Atom zu erkennen. Die DIs der  $\text{U}-\text{O}_{\text{COO}^-}$ -Bindungen verringern sich, was eine schwächere Koordination widerspiegelt. Die erhöhten Ladungen an den O-Atomen der Carboxygruppe zeigen, dass die Schwächung der Bindungen von einer Verschiebung der Elektronendichte in Richtung des zentralen U-Atoms herührt, da dies das einzige Atom mit einer verringerten Ladung (höherer Elektronendichte) ist.

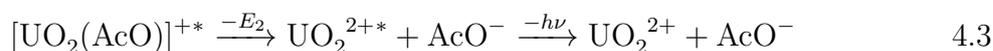
Abbildung 4.6 veranschaulicht den Fluss der Elektronendichte bei der Anregung des  $[\text{UO}_2(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ -Komplexes. Aufgrund der geschwächten Bindung zwischen der Carboxygruppe und dem zentralen U-Atom kann der Komplex im angeregten Zustand leichter dissoziieren. Bei diesem Prozess kann die überschüssige Energie strahlungslos abgegeben werden. Diese beiden Vorgänge (Anregung und strahlungslose Deaktivierung) sind in Gleichung 4.1 und 4.2 dargestellt, wobei bei letzterem Prozess die gesamte Energie ( $E_1$ ) strahlungslos abgegeben wird.

**Tabelle 4.4:** Vergleich der DIs einzelner Bindungen des  $[\text{UO}_2(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ -Komplexes im Grund- und niedrigsten angeregten Zustand.

Bindung	DI		
	Grundzustand	Angeregter Zustand	$\Delta$
$\text{U}-\text{O}_{\text{ax}}$	1,92	1,83	-0,09
	1,92	1,83	-0,09
$\text{U}-\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}$	0,34	0,34	0
	0,34	0,34	0
	0,34	0,34	0
$\text{U}-\text{O}_{(\text{COO}^-)}$	0,42	0,40	-0,02
	0,42	0,40	-0,02



**Abbildung 4.6:** Verschiebung der Elektronendichte (rote Pfeile) im  $[\text{UO}_2(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ -Komplex bei dem Übergang vom Grund- in den niedrigsten angeregten Zustand. Elektronendichte wird von den axialen O-Atomen der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit sowie den koordinierenden O-Atomen des  $\text{AcO}^-$ -Moleküls zum zentralen U-Atom verschoben.



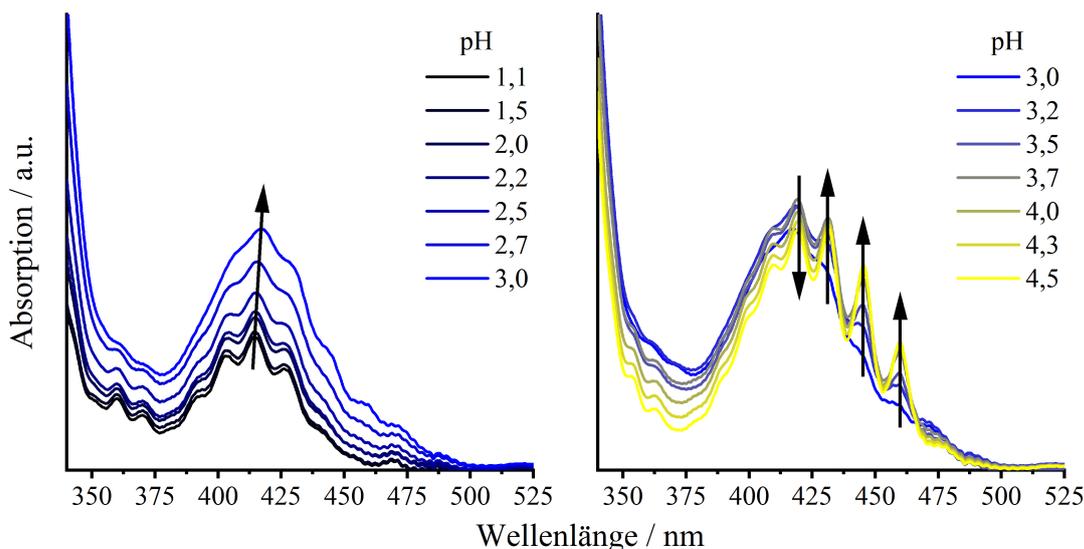
Wird jedoch lediglich ein Teil der Energie ( $E_2$ ) strahlungslos abgegeben (Gleichung 4.3, erste Reaktion), sodass sich die  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit nach der Dissoziation des Komplexes weiterhin im angeregten Zustand befindet, kann diese Energie in einem sich anschließenden Prozess durch Lumineszenz abgegeben werden (Gleichung 4.3, zweite Reaktion). Dieser Vorgang erklärt das auch bei hohen  $\text{NaOAc}$ -Konzentrationen kontinuierliche Auftreten der charakteristischen  $\text{UO}_2^{2+}$ -Lumineszenzbanden bei 20 °C (vgl. Abbildung 4.4).

Die beschriebene Dissoziation des koordinierten  $\text{AcO}^-$ -Moleküls aus dem angeregten Komplex als dynamischer Prozess kann durch Verringerung der Temperatur unterdrückt werden. Dies wiederum erklärt, dass ein Lumineszenzsignal für den  $[\text{UO}_2(\text{AcO})]^{+*}$ -Komplex bei tiefen Temperaturen detektiert werden konnte. Eine weitere Frage, die sich basierend auf den experimentellen Ergebnissen stellt, ist, warum einer der beiden höheren  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -Komplexe bei 20 °C luminesziert. Ein Erklärungsansatz kann durch die Betrachtung von Abbildung 4.6 und Berücksichtigung der Werte in Tabelle 4.3 sowie 4.4 gefunden werden.

Der Ausgangspunkt für das Quenchen ist die Schwächung der Bindung zwischen dem koordinierten  $\text{AcO}^-$ -Molekül und der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit im angeregten Zustand durch Verringerung der Elektronendichte. Befinden sich nun zwei oder drei koordinierende  $\text{AcO}^-$ -Moleküle in der äquatorialen Ebene der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit, kann angenommen werden, dass der Betrag der Elektronendichte, welche bei der Anregung von den koordinierenden Bindungen der O-Atome der  $\text{AcO}^-$ -Moleküle abgezogen wird, sich entsprechend der Anzahl der Liganden aufteilt. Dadurch würden die einzelnen Bindungen bei einer höheren Anzahl koordinierender Liganden weniger geschwächt werden. In anderen Worten würde sich  $\Delta\text{DI}$  auf mehrere Bindungen aufteilen. Damit sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass diese Komplexe im angeregten Zustand dissoziieren.<sup>6</sup>

Da die experimentellen Daten zeigen, dass der  $[\text{UO}_2(\text{AcO})]^{+*}$ -Komplexes im angeregten Zustand bei tiefen Temperaturen nicht dissoziiert und entsprechend luminesziert, stellt sich die Frage, warum kein dritter Komplex bei -125 °C detektiert werden konnte. Anhand der UV/VIS-Spektren in Abbildung 4.3 (rechts) und den bis hierhin gewonnenen Erkenntnissen, sollten die spektroskopischen Daten von Spezies

<sup>6</sup>Berechnungen der DI's der Bindungen sowie Ladungen der einzelnen Atome in den  $[\text{UO}_2(\text{AcO})_2(\text{H}_2\text{O})]^-$  und  $[\text{UO}_2(\text{AcO})_3]^-$ -Komplexen, sowohl im Grund- als auch im angeregten Zustand werden aktuell durchgeführt, um die aufgestellte Hypothese zu untermauern.



**Abbildung 4.7:** UV/VIS-Spektren von Serie 1 ( $[\text{UO}_2^{2+}] = 50 \mu\text{M}$ ,  $I = 1 \text{ M}$  ( $\text{NaClO}_4$ ),  $[\text{NaOAc}] = 100 \text{ mM}$ ) zwischen pH 1 und 4,5. Die Pfeile symbolisieren die Veränderung der Absorptionsmaxima mit steigendem pH.

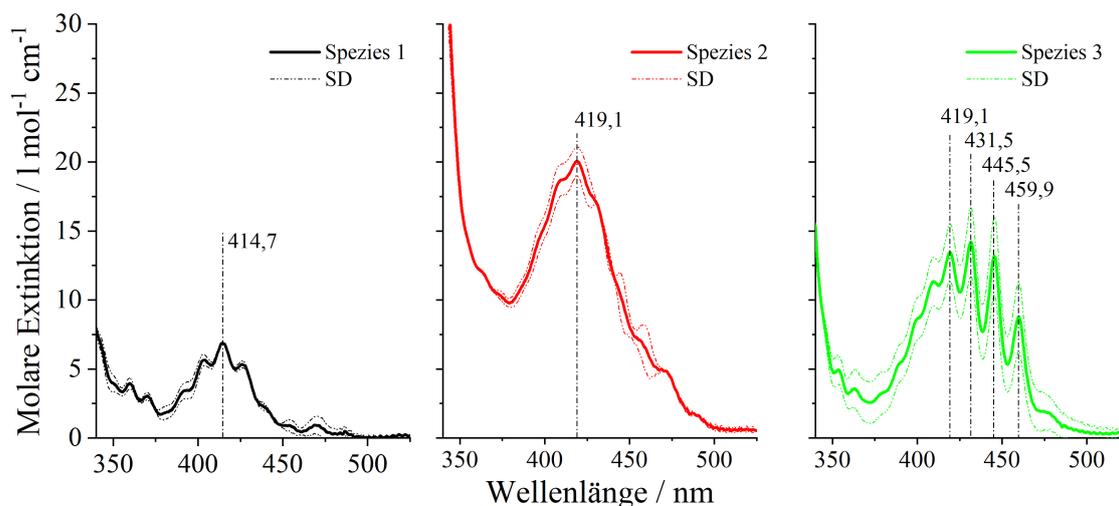
2 und 3 in Tabelle 4.2 dem  $[\text{UO}_2(\text{AcO})]^+$ - und dem  $[\text{UO}_2(\text{AcO})_3]^-$ -Komplex zugeordnet werden. Letzteres ist der Fall, da das charakteristische UV/VIS-Spektrum bei den höchsten NaOAc-Konzentrationen in der Literatur dem  $[\text{UO}_2(\text{AcO})_3]^-$ -Komplex zugeordnet wurde.[85, 184] Da ein offensichtlicher Grund für das Fehlen des neutralen  $[\text{UO}_2(\text{AcO})_2]$ -Komplexes nicht erkennbar ist, wurden UV/VIS-Messungen bei gleichen  $\text{UO}_2^{2+}$ -Konzentrationen durchgeführt. Im Fokus dieser Versuche steht die Auswertung der Spektren im Hinblick auf die Anzahl der gebildeten Spezies.

#### 4.1.2 UV/VIS-Messungen zur Bestimmung der Speziation

Um  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -Komplexe spektroskopisch mittels UV/VIS nachzuweisen, wurden zwei Testserien hergestellt. Die  $\text{UO}_2^{2+}$ -Konzentration war in beiden Fällen  $50 \mu\text{M}$  und die Ionenstärke wurde mit  $\text{NaClO}_4$  auf  $1 \text{ M}$  eingestellt. Die Messreihen unterscheiden sich hinsichtlich der NaOAc-Konzentration, welche  $100 \text{ mM}$  in Serie 1 und  $300 \text{ mM}$  in Serie 2 betrug. Der pH-Wert wurde zwischen  $1,1$  und  $4,5$  variiert. Die zu erwartende Speziation ist in Abbildung A1 dargestellt.

Abbildung 4.7 zeigt die gemessenen UV/VIS-Spektren der Serie 1. Die statischen Lumineszenzspektren der Proben sind in Abbildung A3 dargestellt und sind vergleichbar mit denen im vorangegangenen Abschnitt.<sup>7</sup> Der Verlauf der UV/VIS-Spektren kann, wie schon bei den Lumineszenzmessungen in Abschnitt 4.1.1.1, in zwei Phasen

<sup>7</sup>Generell stimmen die Bandenlagen und der Verlauf sowohl der UV/VIS- als auch der statischen Lumineszenzspektren von Serie 1 und 2 überein. Im Hauptteil der Arbeit wird sich daher, sofern es nicht anders angegeben wurde, auf Serie 1 bezogen. Alle Spektren von Serie 2 sowie die Auswertung mittels ITFA sind im Anhang in Abbildung A2 bis A7 zum Vergleich dargestellt.



**Abbildung 4.8:** UV/VIS-Einzelkomponentenspektren nach der Auswertung mit HypSpec unter Berücksichtigung der  $[\text{UO}_2(\text{AcO})_n]^{2-n}$ -Komplexe mit  $n=1$  und  $2$ . Die erhaltenen Einzelkomponentenspektren der Serien 1 und 2 wurden gemittelt. Die dargestellte Standardabweichung (SD) wurde über den *STABW*-Befehl in Excel berechnet.

eingeteilt werden. Das Absorptionsmaximum der Probe mit dem niedrigsten pH liegt bei  $414,7\text{ nm}$ , wobei der molare Extinktionskoeffizient  $6,91\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  ist. Dies stimmt sehr gut mit Literaturwerten für den  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ -Komplex überein (vgl. Tabelle 4.5).[197, 204] Ausgehend von diesem Spektrum kommt es zunächst in Phase 1 mit zunehmendem pH zu einer Zunahme der Absorption sowie einer leichten Verschiebung des Maximums zu höheren Wellenlängen (Abbildung 4.7, links). Gleichzeitig kommt es zu einer Verbreiterung der Banden, sodass die einzelnen Absorptionsmaxima weniger definiert erscheinen. In Phase 2 nimmt die Absorption dagegen wieder leicht ab und das Maximum liegt bei höheren Wellenlängen (Abbildung 4.7, rechts). Des Weiteren kommt es mit steigendem pH zur Ausbildung verschiedener definierter Maxima. Die erste Betrachtung der UV/VIS-Spektren lässt eine Einteilung in nur zwei Phasen zu und gibt somit keinen offensichtlichen Hinweis auf mehr als zwei gebildete Komplexe. Da in der Literatur jedoch konsistent drei Komplexe identifiziert und beschrieben wurden, werden bei der folgenden Auswertung der UV/VIS-Daten sowohl die Ausbildung von zwei als auch drei Komplexen separat betrachtet.

Zunächst erfolgte die Auswertung der Spektren beider Serien mit HypSpec[151] unter der Annahme, dass sich die beiden Komplexe  $[\text{UO}_2(\text{AcO})_n]^{2-n}$  mit  $n=1$  und  $2$  bilden. Der Fit der Daten erfolgte ohne die Vorgabe eines Referenzspektrums für den  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ -Komplex. Die gemittelten Einzelkomponentenspektren sind in Abbildung 4.8 zu sehen und die Absorptionsdaten der einzelnen Spezies sowie die Komplexbildungskonstanten in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

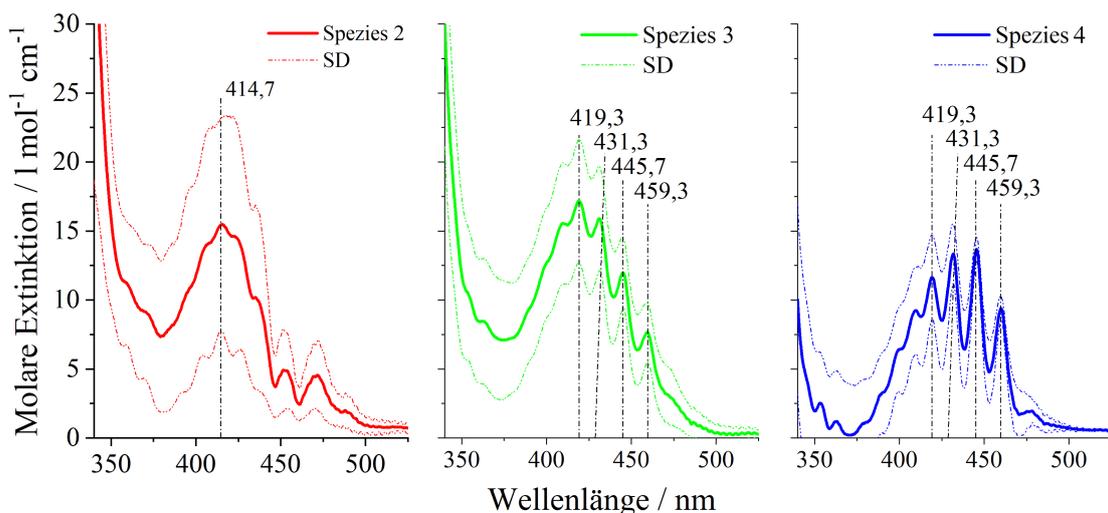
Sowohl das Absorptionsmaximum als auch der molare Extinktionskoeffizient der

**Tabelle 4.5:** Absorptionseigenschaften der mittels HypSpec identifizierten  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$  Spezies.

Spezies	Diese Arbeit		Referenz	
	Absorptions- maxima / nm	$\log \beta$	Absorptions- maxima / nm	$\log \beta$
$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	403,6, <b>414,7</b> (6,9 $\pm$ 0,0) <sup>a</sup> , 426,6	-	402,8, <b>414,6</b> (7,1 $\pm$ 0,1), 427,1[204]	-
$[\text{UO}_2(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	<b>419,1</b> (20,0 $\pm$ 1,0)	2,82 $\pm$ 0,18	<b>418,0</b> (17,8 $\pm$ 1,0) [197] <sup>b</sup>	2,8 $\pm$ 0,3 [197]
$[\text{UO}_2(\text{AcO})_2(\text{H}_2\text{O})]$	419,1, <b>431,5</b> (14,1 $\pm$ 2,5), 445,4, 459,9	4,86 $\pm$ 0,37	-	4,37 $\pm$ 0,14 [193] <sup>c</sup>

<sup>a</sup> molarer Extinktionskoeffizient /  $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , <sup>b</sup>  $0,01 < I < 0,2$ , <sup>c</sup>  $I = 1 \text{ M}$ , die Bestimmung erfolgte mittels Potentiometrie

ersten Spezies stimmen gut mit Literaturwerten für den  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ -Komplex überein. Meinrath *et al.* bestimmten das Einzelkomponentenspektrum des  $[\text{UO}_2(\text{AcO})]^+$ -Komplexes, wobei die in dieser Arbeit ermittelten Absorptionsdaten gut mit diesem übereinstimmen (vgl. Tabelle 4.5).[197] Die Komplexbildungskonstante für diesen Komplex liegt ebenfalls in der gleichen Größenordnung. Das Spektrum der dritten Spezies weist definierte Banden auf, welche von Lucks *et al.* und Libuś dem  $[\text{UO}_2(\text{AcO})_3]^-$ -Komplex zugeordnet wurden.[85, 184] Die unterschiedlichen Formen der Einzelkomponentenspektren hinsichtlich der vibronischen Feinstruktur lassen sich auf die unterschiedlichen Symmetrien der verschiedenen Spezies zurückführen. Der  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ -Komplex weist eine  $D_{5h}$ -Symmetrie auf. Durch Koordination eines  $\text{AcO}^-$ -Moleküls in der äquatorialen Ebene wird diese Symmetrie gestört, da der  $[\text{UO}_2(\text{AcO})]^+$ -Komplex lediglich eine  $C_S$ -Symmetrie aufweist. Görlner-Walrand und De Jaegere zeigten empirisch, dass das vibronische Spektrum des  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ions mit der Symmetrie in der äquatorialen Ebene korreliert.[122] Damit kann die Verbreiterung der Banden beim Übergang von Spezies 1 zu 2 mit dem Verlust an Symmetrie erklärt werden. Die Koordination eines weiteren  $\text{AcO}^-$ -Moleküls in der äquatorialen Ebene hingegen führt zu einer Erhöhung der Symmetrie von  $C_S$  zu  $D_{2h}$  im  $[\text{UO}_2(\text{AcO})_2]$ -Komplex. Damit lassen sich die definierten Banden in dem Spektrum der dritten Spezies erklären. Unter Berücksichtigung dieser Fakten sind drei Spezies ausreichend, um die gemessenen UV/VIS-Spektren zu erklären.



**Abbildung 4.9:** UV/VIS-Einzelkomponentenspektren nach der Auswertung mit HypSpec unter Berücksichtigung der  $[\text{UO}_2(\text{AcO})_n]^{2-n}$ -Komplexe mit  $n=1-3$ . Die erhaltenen Einzelkomponentenspektren der Serien 1 und 2 wurden gemittelt. Die dargestellte Standardabweichung (SD) wurde über den *STABW*-Befehl in Excel berechnet.

Nichtsdestotrotz wurden die Absorptionsspektren der beiden Serien, entsprechend dem allgemeinen Konsens in der Literatur, auch unter der Annahme ausgewertet, dass eine weitere Spezies existiert. Zu diesem Zweck wurden die Spektren bei dem niedrigsten pH-Wert als Referenzspektren für den  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ -Komplex festgesetzt. Die gemittelten Einzelkomponentenspektren der drei gebildeten  $\text{UO}_2^{2+}\text{-AcO}^-$ -Spezies sind in Abbildung 4.9 abgebildet.

Dabei gab es deutliche Unterschiede zwischen Serie 1 und 2, was sich besonders in der enormen Standardabweichung in den Einzelkomponentenspektren von Spezies 2 und 3 widerspiegelt. Das Spektrum für die zweite Spezies, den  $[\text{UO}_2(\text{AcO})]^+$ -Komplex, weicht hinsichtlich der Lage des Absorptionsmaximums sowie des Extinktionskoeffizienten ( $414,7\text{ nm}$  und  $15,51\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) deutlich von den Literaturwerten ab ( $418,0\text{ nm}$  und  $17,81\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[197]</sup> Des Weiteren ähneln sich die Spektren der dritten und vierten Spezies enorm, da sie die identischen Absorptionsmaxima aufweisen. Eine enorme Standardabweichung ist auch im Bereich zwischen  $350$  und  $400\text{ nm}$  zu verzeichnen, wobei eines der beiden Einzelkomponentenspektren in diesem Bereich negative Werte aufweist. Die Auswertung der beiden Serien mit HypSpec unter der Annahme, dass sich drei  $\text{UO}_2^{2+}\text{-AcO}^-$ -Komplexe bilden, führte zu keinem sinnvollen Ergebnis. Damit konnte auch mit dieser Herangehensweise kein dritter Komplex spektroskopisch nachgewiesen werden.

UV/VIS-Spektroskopie wurde, neben anderen spektroskopischen Methoden, auch in der Studie von Lucks *et al.* angewendet.<sup>[85]</sup> Die Auswertung der Daten erfolgte dabei mittels Faktoranalyse (FA), wobei das Programm ITFA verwendet wurde.<sup>[85, 145]</sup> Der erste und richtungsweisende Schritt zur Bestimmung der Anzahl der Komponenten in

einem System ist dabei die *principle component analysis* (PCA). Aufgrund der Bedeutung der PCA im Rahmen der ITFA für alle darauffolgenden Schritte, soll nachfolgend der mathematische Hintergrund kurz erläutert werden.[205]

Die FA ist eine multivariate Methode um Datenmatrizen auf ihre kleinste Dimensionalität zu reduzieren. Ausgangspunkt ist dabei eine Datenmatrix  $D$ , welche sich wie in diesem Fall aus den gemessenen Absorptionsspektren bei unterschiedlichen pH-Werten zusammensetzen kann. Dabei entsprechen die Reihen den Wellenlängen und die Spalten den pH-Werten, bei denen gemessen wurde (Matrix 4.4).

$$\mathbf{D} = \begin{array}{c} \text{pH-Werte} \\ \left[ \begin{array}{cccc} d_{11} & d_{12} & \cdots & d_{1c} \\ d_{21} & d_{22} & \cdots & d_{2c} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ d_{r1} & d_{r2} & \cdots & d_{rc} \end{array} \right] \\ \text{Wellenlängen} \end{array} \quad 4.4$$

$d_{ik}$  repräsentiert dabei einen Datenpunkt in  $D$  bei einer bestimmten Wellenlänge sowie einem bestimmten pH-Wert. Das erste Ziel bei der FA ist eine abstrakte Lösung, wobei jeder Datenpunkt  $d_{ik}$  durch Gleichung 4.5 beschrieben wird.

$$d_{ik} = \sum_{j=1}^s r_{ij} c_{jk} \quad 4.5$$

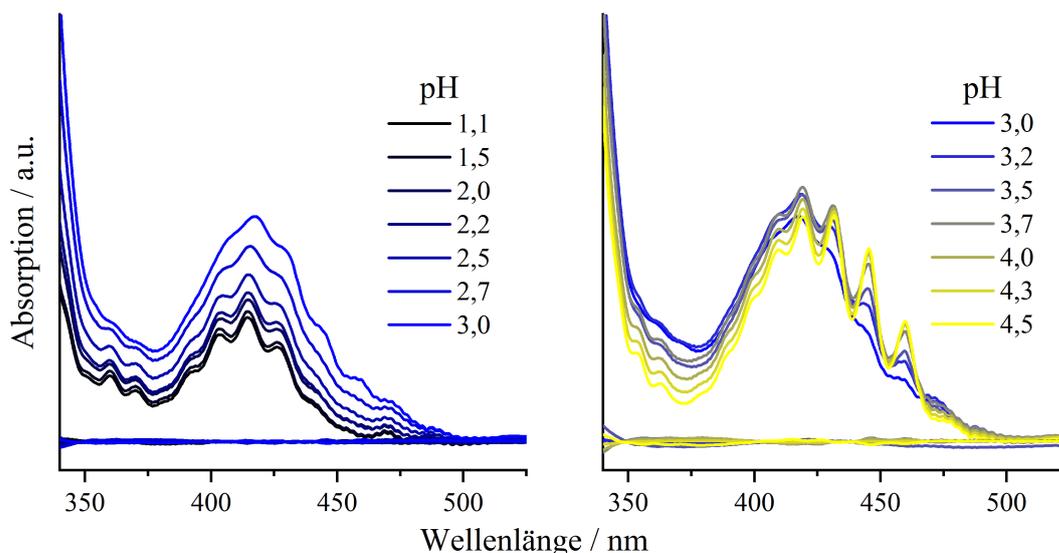
$r_{ij}$  und  $c_{jk}$  sind Faktoren. Für einen bestimmten Faktor  $j$ , bezieht sich ersterer auf die  $i$ te Reihe und letzterer auf die  $k$ te Spalte von  $D$ . Die Reihenfaktoren werden als *Scores* und die Spaltenfaktoren als *Loadings* bezeichnet. Für die UV/VIS-Serie 1 sind diese für die ersten vier Faktoren in Abbildung 4.10 zu sehen.

Diese Lösung ist jedoch rein mathematisch und hat keine physikalische oder chemische Bedeutung. Aus diesem Grund werden  $R$  und  $C$  in Gleichung 4.6 auch als abstrakte Matrizen bezeichnet.

$$\mathbf{D} = \mathbf{R} \times \mathbf{C} \quad 4.6$$

Die Reihenmatrix  $R$  hat eine Reihe für jede gemessene Wellenlänge und eine Spalte für jeden der  $s$  Faktoren, wohingegen die Spaltenmatrix  $C$  eine Spalte für jeden gemessenen pH-Wert und eine Reihe für jeden der  $s$  Faktoren hat. Dies ist in Gleichung 4.7 zusammengefasst.



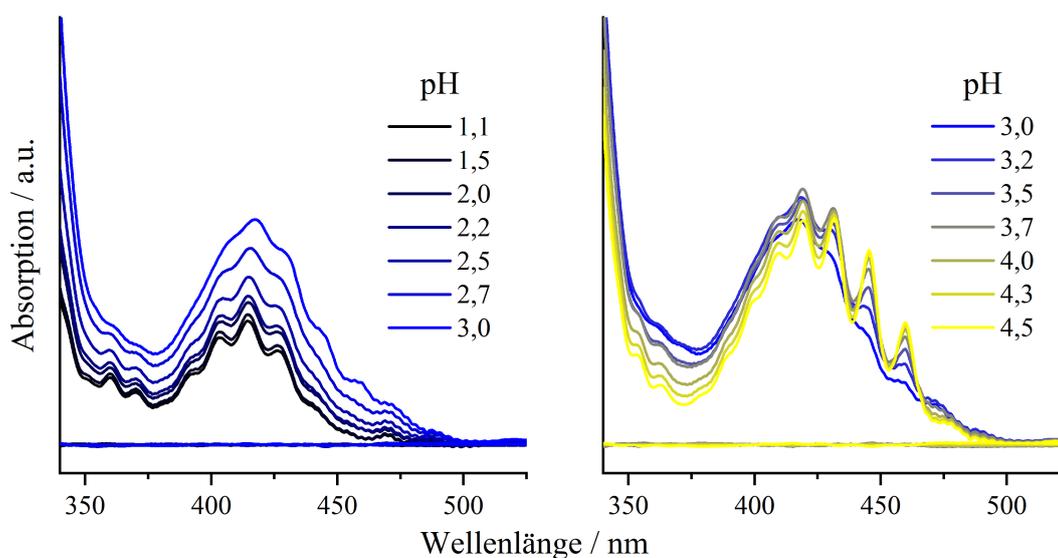


**Abbildung 4.11:** ITFA-Auswertung der UV/VIS-Spektren von Serie 1 (vgl. Abbildung 4.7). Dargestellt sind die reproduzierten Spektren unter Berücksichtigung der drei wichtigsten Faktoren. Unter den Spektren ist der Anteil dargestellt, der nicht mit diesen Faktoren beschrieben werden kann.

wurde, gibt es Schwierigkeiten sowie Unsicherheiten bei der Identifizierung eines dritten  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -Komplexes. Dahingehend wurden die Matrizen  $\bar{D}$  für  $j = 3$  und  $j = 4$  berechnet (entsprechend den Annahmen drei oder vier Spezies). Die reproduzierten Daten mit den drei wichtigsten Faktoren ( $j = 3$ ) sind in Abbildung 4.11 dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass bereits drei Faktoren ausreichen, um die gemessenen Spektren zu reproduzieren. Dies wird anhand des Residuums, d.h. dem Anteil, der in den  $s - n$  Faktoren steckt, deutlich. Dieser ist bereits mit drei Faktoren unerheblich. Die Reproduktion der Daten mit den vier wichtigsten Faktoren ist in Abbildung 4.12 abgebildet.

Die Hinzunahme eines weiteren Faktors ( $j = 4$ ) für die Reproduktion der Daten hat keinen nennenswerten Einfluss auf die reproduzierten Spektren. Somit konnte auch auf diesem Wege kein eindeutiger Hinweis für die Existenz einer vierten Spezies und damit eines dritten  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -Komplexes gefunden werden. Da dies einen grundlegenden Widerspruch zur Literatur darstellt, soll im letzten Teil dieses Kapitels der Ursprung der Annahme, dass drei  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -Komplexe in Lösung existieren, identifiziert, analysiert und diskutiert werden.

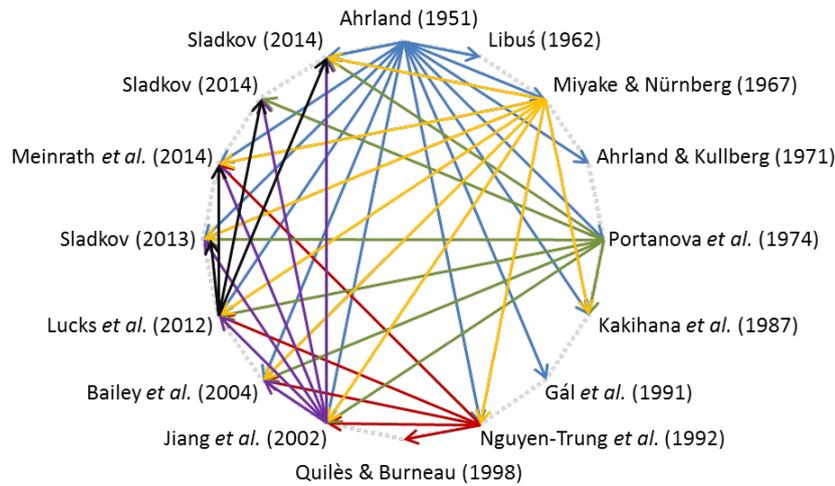


**Abbildung 4.12:** ITFA-Auswertung der UV/VIS-Spektren von Serie 1 (vgl. Abbildung 4.7). Dargestellt sind die reproduzierten Spektren unter Berücksichtigung der vier wichtigsten Faktoren. Unter den Spektren ist der Anteil dargestellt, der nicht mit diesen Faktoren beschrieben werden kann.

## 4.2 Potentiometrische Messungen zur Bestimmung der Speziation

Die Lumineszenz- und UV/VIS-Spektren in Abschnitt 4.1.1 und 4.1.2 können mit der sukzessiven Bildung von zwei  $\text{UO}_2^{2+}\text{-AcO}^-$ -Komplexen anstelle von drei interpretiert werden. Dies widerspricht dem Konsens in der Literatur. Aus diesem Grund soll der Ursprung dieser Annahme im Detail diskutiert werden. Abbildung 4.13 fasst die wichtigsten Publikationen zu dieser Fragestellung zusammen, wobei die Pfeile symbolisieren, welche Studien dabei von einer bestimmten später erschienenen Veröffentlichung zitiert wurden.

Wichtige Untersuchungen wurden im Jahr 1951 von Ahrland durchgeführt.[183, 206, 207] Dies wird auch anhand von Abbildung 4.13 deutlich, da seine Studie mit nur einer Ausnahme von allen nachfolgenden zitiert wurde. Dabei wurden die Ergebnisse zu keinem Zeitpunkt in Frage gestellt. Ahrland bestimmte mittels Potentiometrie die durchschnittliche Anzahl an koordinierenden  $\text{AcO}^-$ -Molekülen pro  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit ( $\bar{n}$ ). Dabei wurde aus verschiedenen Messreihen ein maximaler Wert von 3 berechnet. Unter Berücksichtigung der seit 1951 erlangten Erkenntnisse hinsichtlich der komplexen Chemie des Urans sowie der experimentellen Bedingungen der durchgeführten Titrationsexperimente, kommt bei genauer Analyse die Frage auf, ob diese indirekte Messmethode für diese Fragestellung geeignet ist. Bei der Potentiometrie handelt es sich um eine indirekte Methode, da eine Größe bestimmt wird, die nur indirekt mit der Bildung der  $\text{UO}_2^{2+}\text{-AcO}^-$ -Komplexe zusammenhängt. Dies wird anhand von Gleichung 4.9 und 4.10 deutlich. Das  $\text{AcOH-AcO}^-$ -Gleichgewicht wird durch die Komplexbildung verschoben, was sich in einer Änderung der Protonenkonzentration widerspiegelt.



**Abbildung 4.13:** Literatur-Korrelationsdiagramm: Zusammenfassung wichtiger Studien hinsichtlich der Speziationsanalyse im  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -System.[85, 141, 183–186, 188–194, 196–198] Die Pfeile symbolisieren, welche Studie eine zuvor erschienene Publikation zitiert.



Als Grundlage für die Berechnung von  $\bar{n}$  diene Gleichung 4.11. Die Differenz im Zähler ist *die* Menge an  $\text{AcO}^-$ , die sich in den gebildeten Komplexen befindet.

$$\bar{n} = \frac{[\text{AcO}^-]_{\text{gesamt}} - \boxed{[\text{AcO}^-]_{\text{frei}}}}{[\text{UO}_2^{2+}]} \quad 4.11$$

Für die Berechnung von  $[\text{AcO}^-]_{\text{frei}}$ , der Konzentration an freiem  $\text{AcO}^-$  in Lösung, wird die gemessene Protonenkonzentration unter Zuhilfenahme von Gleichung 4.13 verwendet, welche sich durch Umstellen von Gleichung 4.12 ergibt.  $K_S$ , die Säurekonstante für  $\text{AcOH}$ , wurde in einem separaten Experiment in Abwesenheit von  $\text{UO}_2^{2+}$  bestimmt.

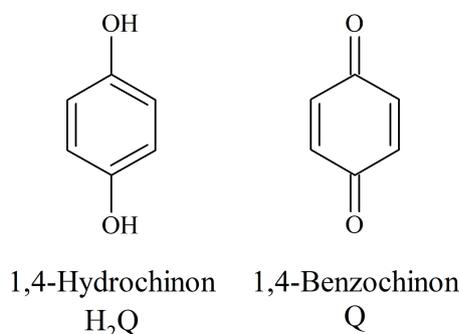
$$\boxed{K_S} = \frac{\boxed{[\text{AcO}^-]_{\text{frei}}} \cdot \boxed{H^+}}{[\text{AcOH}]} \quad 4.12$$

$$\boxed{[\text{AcO}^-]_{\text{frei}}} = \frac{\boxed{K_S} \cdot [\text{AcOH}]}{\boxed{H^+}} \quad 4.13$$

Bei diesem Ansatz wird angenommen, dass die gemessene Änderung der Protonen-

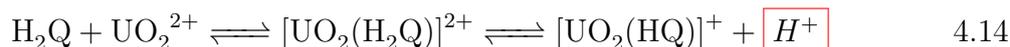
konzentration nur auf die Komplexbildung von  $\text{AcO}^-$  mit  $\text{UO}_2^{2+}$  und die damit verbundene Verschiebung des  $\text{AcOH-AcO}^-$ -Gleichgewichtes zurückzuführen ist. Es wird damit ausgeschlossen, dass ein anderer Prozess parallel abläuft, welcher Protonen freisetzt und damit das Ergebnis verfälschen würde. Bereits in einer früheren Studie veröffentlichte Ahrlund selbst Ergebnisse, welche deutlich machen, dass solche Prozesse doch ablaufen.[206]

Für die potentiometrischen Messungen wurde eine Chinhydron-Elektrode verwendet. Chinhydron ist ein Stoffgemisch mit äquimolaren Anteilen an 1,4-Hydrochinon ( $\text{H}_2\text{Q}$ ) und 1,4-Benzochinon ( $\text{Q}$ ) (Abbildung 4.14). Hydrochinon wurde als Feststoff so zu der zu untersuchenden Lösung gegeben, dass eine gesättigte Lösung vorlag. Ein Platindraht diente als Elektrode.[183, 206–208] Bei den Untersuchungen Ahrlands war  $\text{UO}_2^{2+}$  also in direktem Kontakt mit dem Elektrodenmaterial  $\text{H}_2\text{Q}$  und  $\text{Q}$ .



**Abbildung 4.14:** Struktur von 1,4-Hydrochinon und 1,4-Benzochinon.

In den potentiometrischen Studien zur  $\text{UO}_2^{2+}$ -Hydrolyse wies Ahrlund explizit darauf hin, dass es zu einer Wechselwirkung von  $\text{H}_2\text{Q}$  und  $\text{UO}_2^{2+}$  kam. Diese hatte zur Folge, dass die gemessene Protonenkonzentration höher war als erwartet. Dieser Fehler wurde als  $\Delta E_q$  bezeichnet. Der erste  $pK_S$ -Wert von  $\text{H}_2\text{Q}$  liegt bei 9,85.[86] Unter den Bedingungen, bei denen  $\Delta E_q$  bestimmt wurde (pH 1), sollte daher ausschließlich vollständig protoniertes  $\text{H}_2\text{Q}$  vorliegen. Eine Wechselwirkung von  $\text{UO}_2^{2+}$  mit  $\text{HQ}^-$  und eine daraus resultierende Verschiebung des  $\text{H}_2\text{Q-HQ}^-$ -Gleichgewichts kann dahingehend als Ursache für  $\Delta E_q$  ausgeschlossen werden. Ein weitaus wahrscheinlicherer Prozess ist die Wechselwirkung von  $\text{UO}_2^{2+}$  mit  $\text{H}_2\text{Q}$  nach Gleichung 4.14.



Im ersten Schritt findet eine Annäherung von  $\text{UO}_2^{2+}$  und  $\text{H}_2\text{Q}$  statt. Die Struktur des  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{Q})]^{2+}$ -Komplexes wurde optimiert und die DIs für Bindungen berechnet. Die Ergebnisse sind zusammen mit Werten für  $\text{H}_2\text{Q}$  ohne  $\text{UO}_2^{2+}$  in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Der DI und damit die Stärke für die  $\text{U-O}_{(\text{H}_2\text{Q})}$ -Bindung ist vergleichbar mit Was-

**Tabelle 4.6:** Berechnete DIs für Bindungen in Hydrochinon, Essigsäure und Monofluoressigsäure in An- und Abwesenheit von  $\text{UO}_2^{2+}$ .

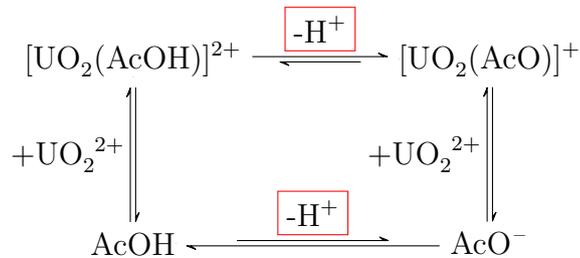
Komponente	Bindung	DI
$\text{H}_2\text{Q}$	$\text{O}-\text{H}^{\text{a}}$	0,58
$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{Q})]^{2+}$	$\text{U}-\text{O}_{(\text{H}_2\text{Q})}$	0,33
	$\text{O}-\text{H}$	0,50
$\text{AcOH}$	$\text{O}-\text{H}^{\text{b}}$	0,55
$[\text{UO}_2(\text{AcOH})]^{2+}$	$\text{U}-\text{O}_{(\text{AcOH})}$	0,34 (monodentat)
		0,32 (C=O, bidentat)
	$\text{O}-\text{H}$	0,50 (monodentat) 0,47 (bidentat)
$\text{FCH}_2\text{COOH}$	$\text{O}-\text{H}^{\text{c}}$	0,53

<sup>a</sup>  $pK_S = 9,85$  [86] ( $K_S = 1,4 \cdot 10^{-10}$ )    <sup>b</sup>  $pK_S = 4,76$  [86] ( $K_S = 1,7 \cdot 10^{-5}$ )    <sup>c</sup>  $pK_S = 2,59$  [86] ( $K_S = 2,6 \cdot 10^{-3}$ )

sermolekülen, welche  $\text{UO}_2^{2+}$  in der äquatorialen Ebene koordinieren (0,34, vgl. Tabelle 4.4). Der DI für die  $\text{O}-\text{H}$ -Bindung der koordinierenden Hydroxygruppe in  $\text{H}_2\text{Q}$ , sinkt in Gegenwart von  $\text{UO}_2^{2+}$  deutlich von 0,58 auf 0,50. Dies ist auf die elektronenziehende Wirkung der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit zurückzuführen. Der DI liegt damit unter dem Wert für die  $\text{O}-\text{H}$ -Bindung in der Monofluoressigsäure, welche einen  $pK_S$ -Wert von 2,59 besitzt (vgl. Tabelle 4.6). Die Daten zeigen, dass das Proton in  $\text{H}_2\text{Q}$  in Gegenwart von  $\text{UO}_2^{2+}$  deutlich acider wird und damit als Ursache für  $\Delta E_q$  betrachtet werden kann. Die Protonen, die durch diesen Prozess freigesetzt werden (vgl. zweite Reaktion in Gleichung 4.14), verfälschen das Ergebnis für  $\bar{n}$  insofern, dass der Wert größer ist, als dies tatsächlich der Fall ist.[206]

Bei den Untersuchungen im  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -System wurde davon ausgegangen, dass die Affinität von  $\text{AcO}^-$  zu  $\text{UO}_2^{2+}$  höher ist, als die von  $\text{H}_2\text{Q}$  und dass damit der Einfluss von  $\Delta E_q$  mit zunehmender Komplexierung verschwindet. Nichtsdestotrotz kann der gleiche Effekt, der bei  $\text{H}_2\text{Q}$  in Form von  $\Delta E_q$  beobachtet wurde, auch bei  $\text{AcOH}$  auftreten. Die DIs für einen  $[\text{UO}_2(\text{AcOH})]^{2+}$ -Komplex wurden ebenfalls berechnet und sind zusammen mit Werten für  $\text{AcOH}$  in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Der DI für die  $\text{U}-\text{O}_{(\text{AcOH})}$ -Bindung ist erneut vergleichbar mit den Werten für die  $\text{U}-\text{O}_{(\text{H}_2\text{Q})}$ -Bindung sowie mit denen von koordinierenden Wassermolekülen. Dies spricht dafür, dass die Koordination der protonierten Säure in Lösung auftreten kann. Die  $\text{O}-\text{H}$ -Bindung der Carboxygruppe wird dadurch deutlich schwächer und das Proton damit acider. Der DI dieser Bindung sinkt auch hier unter den Wert der Monofluoressigsäure (vgl. Tabelle 4.6).

Aufgrund dieser Erkenntnisse kann davon ausgegangen werden, dass die bei der potentiometrischen Titration im  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -System bestimmte Änderung der Protonenkonzentration nicht nur von der einfachen Dissoziation von  $\text{AcOH}$  mit dem  $K_S$ , welches in Abwesenheit von  $\text{UO}_2^{2+}$  bestimmt wurde, herrührt. Vielmehr gibt es einen zweiten Prozess, bei dem Protonen freigesetzt werden, der in dem folgenden Schema dargestellt ist.



Das Schema zeigt die zwei Wege, auf denen sich unter sauren Bedingungen im  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -System Komplexe bilden können (zur Vereinfachung wurde sich auf den  $[\text{UO}_2(\text{AcO})]^+$ -Komplex beschränkt). Ein Weg führt über die direkte Wechselwirkung von  $\text{UO}_2^{2+}$  mit  $\text{AcO}^-$ , wohingegen der zweite Weg über  $[\text{UO}_2(\text{AcOH})]^{2+}$  führt. Unter Verwendung von Gleichung 4.11 und 4.13 wurde von Ahrlund angenommen, dass die Komplexbildung nur über den ersten Weg stattfindet. Unter den Gesichtspunkten der vorangegangenen Diskussion kann der zweite Weg jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Dieser Prozess führt zwar ebenso zur Freisetzung von Protonen, welche letztendlich auch auf die Komplexbildung zwischen  $\text{AcO}^-$  und  $\text{UO}_2^{2+}$  zurückgeht, geht jedoch von einer anderen Komponente als  $\text{AcOH}$  aus. Das Proton von  $\text{AcOH}$  in Gegenwart von  $\text{UO}_2^{2+}$  ist deutlich acider, sodass der entsprechende  $K'_S$ -Wert deutlich größer als der von  $\text{AcOH}$  ist. Eine größere Säurekonstante würde nach Gleichung 4.13 zu einem größeren Wert für  $[\text{AcO}^-]_{\text{frei}}$  und in Folge dessen nach Gleichung 4.11 zu einer geringeren durchschnittlichen Anzahl an koordinierten  $\text{AcO}^-$ -Molekülen pro  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit,  $\bar{n}$ , führen. Um zu verdeutlichen, wie sensitiv  $\bar{n}$  gegenüber einer Änderung von  $K_S$  ist, wurde ermittelt, wie groß diese Änderung ( $\Delta K_S$ ) sein muss, damit sich der Wert für  $\bar{n}$  um eins verringert. Dies wurde beispielhaft für Werte einer Titrationsreihe aus der Studie von Ahrlund durchgeführt und ist in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Die Werte für  $\Delta K_S$  zeigen, wie sensitiv  $\bar{n}$  gegenüber Änderungen von  $K_S$  ist. Änderungen in der sechsten Nachkommastelle sorgen bereits dafür, dass der Wert für  $\bar{n}$  um eins kleiner wird. Bei der Betrachtung der DIs und  $K_S$ -Werte in Tabelle 4.6 unter diesem Gesichtspunkt, ist eine deutlich größere Veränderung für  $K'_S$  in  $[\text{UO}_2(\text{AcOH})]^{2+}$  zu erwarten.

In welchen Anteilen die beiden Wege der Komplexbildung in Lösung ablaufen kann an dieser Stelle jedoch nicht gesagt werden. Der Grund dafür ist zum einen, dass beide Wege zu dem gleichen Produkt führen und zum anderen dass der  $[\text{UO}_2(\text{AcOH})]^{2+}$ -Komplex eher einen kurzlebigen Übergangszustand darstellt. Je nach pH-Wert dissoziiert dieser entweder schnell wieder in seine Ausgangskomponenten oder bildet unter

**Tabelle 4.7:** Einfluss von  $K_S$  auf die Berechnung der Anzahl an koordinierenden  $\text{AcO}^-$ -Molekülen pro  $\text{UO}_2^{2+}$  Einheit ( $\bar{n}$ ): Berechnung der Änderung von  $K_S$  ( $\Delta K_S$ ), die notwendig ist, um die ermittelte durchschnittliche Anzahl an koordinierenden  $\text{AcO}^-$ -Molekülen pro  $\text{UO}_2^{2+}$  Einheit ( $\bar{n}$ ) um den Wert 1 zu verringern.

$C'_A / \text{mM}$ <sup>a</sup>	$C_M / \text{mM}$ <sup>a</sup>	$[H^+] / \text{mM}$ <sup>b</sup>	$K_S$ [ $\cdot 10^{-3}$ ] <sup>b</sup>	$[A] / \text{mM}$ <sup>b</sup>	$\bar{n}$ <sup>b</sup>	$K'_S$ für $\bar{n}-1$ [ $\cdot 10^{-3}$ ]	$\Delta K_S$ [ $\cdot 10^{-3}$ ]
164,30	8,33	0,154	0,0261	139,91	2,89	0,0278	0,0017
207,50	7,90	0,147	0,0260	183,77	2,96	0,0272	0,0012
246,50	7,50	0,143	0,0259	223,51	3,02	0,0269	0,0009
281,80	7,14	0,140	0,0259	261,63	2,78	0,0267	0,0008
343,00	6,52	0,135	0,0256	324,75	2,74	0,0262	0,0006

<sup>a</sup> übernommen aus [183], Tab. 3A <sup>b</sup> neu berechnet, basierend auf den EMF-Werten (Tab. 1 und 3A) und Gleichungen in [183]

Abspaltung eines Protons einen stabilen  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -Komplex. Entsprechend ist dieser Übergangszustand experimentell nicht greifbar. Als Fazit kann festgehalten werden, dass die mittels Potentiometrie ermittelten Werte für  $\bar{n}$  als eine Näherung betrachtet und tendenziell als zu hoch eingestuft werden sollten.

### 4.3 Schlussbemerkung und Ausblick

Das  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -System unter sauren Bedingungen scheint zunächst ein umfassend charakterisiertes und gut beschriebenes Modellsystem zu sein. Lücken in der spektroskopischen Beschreibung der gebildeten Komplexe sind auf bisher nicht aufgeklärte Prozesse der Lumineszenzlöschung sowie Hürden in der Datenauswertung zurückzuführen.

Vielversprechende Methoden der Datenverarbeitung, wie die *Parallel Factor Analysis* (PARAFAC), versagen bei diesem System aufgrund des dynamischen Quenchens. Es führt dazu, dass die Lumineszenzlebensdauer, eine normalerweise Spezies-spezifische Größe, innerhalb einer Messreihe nicht konstant bleibt, was eine Grundvoraussetzung für die Auswertung mit PARAFAC ist. Aus diesem Grund sind die neuen Erkenntnisse in dieser Arbeit hinsichtlich des zugrundeliegenden Quenching-Mechanismus von enormer Bedeutung. Während Prozesse wie die Abstraktion eines Protons oder Elektronentransfer das Quenchen in diesem System bisher nicht erklären konnten, zeigen die neuen Ergebnisse, dass es sich um ein dissoziatives Quenchen handelt. Dabei bildet sich zunächst im Grundzustand ein Komplex zwischen Quencher und  $\text{UO}_2^{2+}$ , dessen Existenz durch UV/VIS-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Die Bindung zwischen den beiden Komponenten wird im angeregten Zustand geschwächt, sodass der Komplex unter strahlungsloser Abgabe der Energie dissoziiert. Theoretische Berechnungen untermauern diese Hypothese, indem sie die Schwächung der Bindung zwischen Quencher

und  $\text{UO}_2^{2+}$  abbilden. An diesem Punkt werden weiterführende analoge Rechnungen für Komplexe mit mehr als einem koordinierten Liganden durchgeführt. Ziel ist es, so die Lumineszenz bzw. das postulierte nicht-dissoziieren dieser Komplexe im angeregten Zustand zu bestätigen. Das generierte qualitative Verständnis auf molekularer Ebene bietet nun eine Grundlage für weiterführende Untersuchungen, um die ablaufenden Prozesse quantifizieren zu können.

Die Ermittlung von spektroskopischen Parametern war hingegen nur zum Teil erfolgreich. Es konnten Lumineszenzeigenschaften für den  $[\text{UO}_2(\text{AcO})]^+$ -Komplex bei niedrigen Temperaturen extrahiert werden. Des Weiteren konnte die Lumineszenz für *einen* weiteren  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -Komplex beschrieben werden. In diesem Zusammenhang haben die durchgeführten Versuche vielmehr die grundlegende Frage nach der Anzahl der Spezies in diesem System aufgeworfen, da die Interpretation der Daten auf verschiedenen Wegen mit lediglich zwei Komplexen sinnvoll möglich war. Mit anderen Worten ausgedrückt: es konnten keine spektroskopischen Informationen mittels TRIFS und UV/VIS unter den gewählten Bedingungen für einen dritten Komplex bestimmt werden.

Potentiometrie spielte bei der Beschreibung des  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -Systems eine zentrale Rolle und wurde dahingehend genauer betrachtet. Die kritische Auseinandersetzung mit experimentellen Parametern in Zusammenhang mit den verwendeten Gleichungen zur Auswertung der potentiometrischen Daten führen zu dem Schluss, dass ein wichtiger Prozess stattfindet, der die Resultate signifikant beeinflusst. Bei diesem handelt es sich um die Wechselwirkung von  $\text{UO}_2^{2+}$  und der protonierten Form des Liganden, welcher ebenso zur Komplexbildung führen kann. Die chemischen Eigenschaften des Liganden werden aber durch die elektronenziehende Wirkung der  $\text{UO}_2^{2+}$  stark verändert. Würde dieser Prozess berücksichtigt werden, würde die berechnete mittlere Anzahl an koordinierenden Ligand-Molekülen pro  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit kleiner werden. Dies wiederum würde das Fehlen in den spektroskopischen Daten erklären. Die gleiche Fragestellung wurde auch im  $\text{UO}_2^{2+}$ -Isosaccharinsäure-System aufgeworfen und wird dahingehend im folgenden Kapitel ausführlich diskutiert.[157]

## 5 Die Wechselwirkung zwischen $\text{UO}_2^{2+}$ und $\alpha$ -Isosaccharinsäure

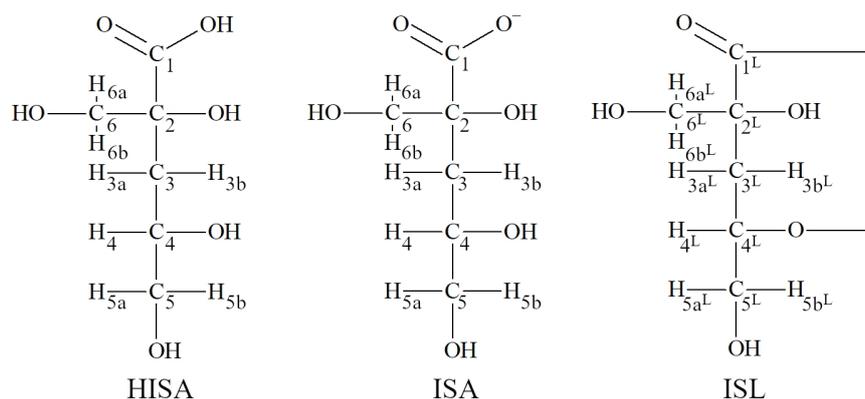
Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben wurde, spielt ISA als organischer Ligand im Kontext eines Endlagers für nuklearen Abfall eine zentrale Rolle. Dies gilt besonders für LAW und MAW. Ein Großteil der Untersuchungen zur Wechselwirkung von ISA mit Radionukliden zielten auf Auswirkungen auf die Löslichkeit sowie Sorption der Radionuklide und folglich auf deren Mobilität ab. Hinsichtlich der Risikoabschätzung für ein zukünftiges Endlager sind entsprechende  $K_L$ - und  $K_d$ -Werte sowie Komplexbildungskonstanten unerlässlich. Die Grundlage für belastbare thermodynamische Daten, basierend auf Sorptions- bzw. Löslichkeitsexperimenten, ist die Annahme eines sinnvollen Modells. Diese Modelle und die vorgeschlagenen Spezies gewinnen an Plausibilität und Belastbarkeit, wenn sie direkt spektroskopisch nachgewiesen werden. Dahingehend sind Strukturinformationen hinsichtlich des Liganden und dessen daraus resultierenden Eigenschaften zur Komplexierung von Metallen von großem Nutzen für die sinnvolle Interpretation von Löslichkeits- und Sorptionsexperimenten. Solche strukturellen Informationen beschränken sich im Fall von ISA auf einfache Metallzentren.

Lediglich Birjkumar *et al.* beschäftigten sich in einer Studie mit der Wechselwirkung von  $\text{UO}_2^{2+}$  mit ISA auf struktureller aber gleichzeitig auch vorrangig theoretischer Ebene.[57] Arbeiten, welche sich explizit mit der Struktur von  $\text{UO}_2^{2+}$ - oder anderen Actinyl-ISA-Komplexen befassen, wurden bisher nicht veröffentlicht. Da die Linearität einer Actinyl-Einheit jedoch strukturelle Unterschiede der Komplexe im Vergleich zu sterisch weniger anspruchsvollen sphärischen Metallzentren impliziert, besteht hier eine Datenlücke. Diese soll, basierend auf umfassenden spektroskopischen und theoretischen Methoden, im Rahmen dieser Arbeit geschlossen werden. Das  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-System wurde experimentell von Rao *et al.* mittels Potentiometrie und Kalorimetrie untersucht.[58] In Abschnitt 4.2 wurde Potentiometrie als alleinstehende Methode bereits ausführlich diskutiert und bewertet. Dies wird in diesem Kapitel fortgesetzt. Die Studie wurde unter sauren Bedingungen durchgeführt, wobei die Bildung der Lactonform keine Berücksichtigung im Zusammenhang mit der Komplexbildung fand. Im Gegensatz dazu wird dieser Aspekt ein zentraler Punkt in dieser Arbeit sein. Eine weitere Studie von Warwick *et al.* wird ebenfalls im Licht der neuen Erkenntnisse diskutiert.[54]

Ziel ist es, die strukturellen Eigenschaften der gebildeten Komplexe im  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-System zu beschreiben und deren Bildung auf molekularer Ebene zu verstehen. Zu diesem Zweck wurden verschiedene spektroskopische und spektrometrische Methoden mit theoretischen Berechnungen kombiniert, um das System von der Metall- und Ligandenseite charakterisieren zu können.<sup>8</sup>

---

<sup>8</sup>Die Ergebnisse in diesem Kapitel sind Teil der Veröffentlichung *Complex formation between  $\text{UO}_2^{2+}$  and  $\alpha$ -isosaccharinic acid: insights on a molecular level*. [157] Entsprechende Abbildungen wurden direkt oder in leicht modifizierter Form übernommen und ins Deutsche übersetzt.



**Abbildung 5.1:** Struktur von HISA, ISA und ISL sowie die Kennzeichnung der C- und H-Atome. Diese Nummerierung wird im weiteren Verlauf neben NMR auch für andere spektroskopische Methoden beibehalten.

## 5.1 Präparation von ISA und Generierung von Referenzdaten

Eine grundlegende Voraussetzung für alle weiterführenden Untersuchungen war die Präparation von reiner NaISA. Nach der Synthese (vgl. Abschnitt 3.2) wurde das Produkt mittels NMR-Spektroskopie auf seine Reinheit untersucht. Gleichzeitig dienten diese Messungen zur Generierung von Referenzdaten, um präzise Fragestellungen hinsichtlich der Wechselwirkung mit  $\text{UO}_2^{2+}$  beantworten zu können. Neben NMR-Spektroskopie wurde ESI-MS als zusätzliche Methode zur Verifizierung der Reinheit herangezogen. Um im weiteren Verlauf Struktur-bezogene Informationen gewinnen zu können, wurde als komplementäre Methode zur NMR- auch ATR-FTIR-Spektroskopie angewendet. Da in der Literatur keine Referenzdaten für diese Methode vorhanden sind, mussten diese ebenso generiert werden. Ziel war es, besonders bei NMR- und ATR-FTIR-Spektroskopie detaillierte und spezifische Informationen für jede der drei Formen (HISA, ISA und ISL) zu extrahieren.

### 5.1.1 NMR-Spektroskopie

NMR-Spektroskopie wurde bereits von Shaw, Glaus *et al.* und Cho *et al.* verwendet, um die verschiedenen Formen der Isosaccharinsäure zu charakterisieren.[17, 34, 209] Demzufolge wurde diese Methode an dieser Stelle genutzt, um die Reinheit der präparierten NaISA-Stammlösung zu verifizieren. Die Kennzeichnungen der C-Atome und Protonen in den entsprechenden Molekülen sind in Abbildung 5.1 dargestellt und werden im Folgenden zur Beschreibung und Zuordnung experimenteller Beobachtungen herangezogen.

Um die Signale der einzelnen Moleküle eindeutig zuordnen zu können, wurden  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - sowie  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektren bei verschiedenen pH-Werten (2,2, 4,2 und 10,0) aufgenommen (Abbildung A8 und A9). Die nachfolgend diskutierten und identifizierten

**Tabelle 5.1:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale einer 50 mM NaISA-Lösung bei pH 2,2, 4,2 und 10.

C-Atom	$\delta(^{13}\text{C})$ von HISA/ISA / ppm <sup>a</sup>			$\delta(^{13}\text{C})$ von ISL / ppm <sup>b</sup>
	pH 2,2	pH 4,2	pH 10	pH 2,2
1	180,5	182,0	182,8	181,4
2	79,4	80,1	80,3	82,4
3	40,4	40,5	40,5	35,7
4	70,0	70,8	71,2	79,4
5	68,7	68,9	68,9	65,4
6	70,7	70,7	70,9	66,2

<sup>a</sup> die Messung erfolgte direkt nach der Probenherstellung    <sup>b</sup> die Messung erfolgte acht Tage nach der Probenherstellung

**Tabelle 5.2:**  $^1\text{H}$ -NMR-Signale einer 50 mM NaISA-Lösung bei pH 2,2, 4,2 und 10.

H-Atom	$\delta(^1\text{H})$ von HISA/ISA / ppm <sup>a</sup>			$\delta(^1\text{H})$ von ISL / ppm <sup>b</sup>
	pH 2,2	pH 4,2	pH 10	pH 2,2
3a/3b (dd/dd)	1,93/1,73	1,87/1,70	1,85/1,69	2,34/2,32
4 (m)	3,96	3,90	3,88	4,87
5a/5b (dd/dd)	3,55/3,47	3,60/3,46	3,63/3,46	3,92/3,68
6a/b (d/d)	3,85/3,59	3,76/3,55	3,72/3,53	3,78/3,72

<sup>a</sup> die Messung erfolgte direkt nach der Probenherstellung    <sup>b</sup> die Messung erfolgte acht Tage nach der Probenherstellung    dd: Dublett vom Dublett; d: Dublett; m: Multiplett

Signale sind in Tabelle 5.1 und 5.2 zusammengefasst.

Bei den HSQC-Spektren handelt es sich um zweidimensionale (2D) Spektren, bei welchen eine Achse das  $^1\text{H}$ - und die andere das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum darstellt. Das  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum zeigt ein Signal für jedes Proton, welches direkt an ein C-Atom gebunden ist. Entsprechend sind für  $\text{C}_1$  und  $\text{C}_2$  keine Signale vorhanden. Das  $^{13}\text{C}$ -Signal mit der größten chemischen Verschiebung kann eindeutig dem Carboxyl-Kohlenstoff in HISA und ISA bzw. dem Ester-Kohlenstoff in ISL ( $\text{C}_1$ ) zugeordnet werden. Grund dafür sind die beiden benachbarten O-Atome, welche die Elektronendichte an diesem C-Atom verringern. Um eine bessere Auflösung der Signale in den 2D-Spektren zu erhalten, wurde dieser Bereich in den HSQC-Spektren nicht dargestellt (Abbildung A8). Das zweite  $^{13}\text{C}$ -Signal, welches keine Korrelation mit einem Protonensignal aufweist, jedoch weiter zum Hochfeld verschoben ist, ist  $\text{C}_2$  zuzuordnen. Da  $\text{C}_3$  keine stark elek-

tronenziehenden, sondern lediglich C- und H-Atome als Nachbarn besitzt, zeigt es die kleinste chemische Verschiebung. Entsprechendes gilt auch für die Signale von H<sub>3a</sub> und H<sub>3b</sub> im Protonenspektrum. Die <sup>13</sup>C-Signale von C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> und C<sub>6</sub> liegen vergleichsweise nah beieinander, da sie je ein elektronenziehendes O-Atom als Nachbar besitzen. Über die Korrelationen in den HSQC-Spektren ist jedoch eine eindeutige Zuordnung möglich. Das C<sub>4</sub>-H<sub>4</sub>-Signal ist experimentell bedingt gegenphasig (rote Signale) zu den C<sub>5</sub>-H<sub>5a/5b</sub>- bzw. C<sub>6</sub>-H<sub>6a/6b</sub>-Signalen und zeigt Korrelationen zwischen C-Atomen mit ungerader Anzahl an direkt gebundenen Protonen an. Letztere lassen sich anhand der charakteristischen Signale selbst im Protonenspektrum unterscheiden. H<sub>5a</sub> und H<sub>5b</sub> zeigen ein Paar von Dubletts von Dubletts, während H<sub>6a</sub> und H<sub>6b</sub> ein Paar von Dubletts aufweisen. Somit können alle Signale in den NMR-Spektren eindeutig zugeordnet werden.

Die experimentell ermittelten Werte der hergestellten NaISA-Stammlösung stimmen sehr gut mit den vorhandenen Literaturwerten überein (Tabelle A1 und A2). Beim Vergleich der Signale bei pH 10 mit den Literaturwerten ist eine konstante Abweichung von  $2,8 \pm 0,1$  ppm für die C-Atome und  $0,09 \pm 0,01$  ppm für die Protonen festzustellen. Diese Abweichungen sind möglicherweise auf unterschiedliche Referenzverbindungen sowie pH-Werte zurückzuführen, wobei TMSP in dieser Arbeit und Wasser bzw. Aceton in [17, 209] verwendet wurden. Die bei pH 2,2 und direkt nach der Probenpräparation gemessenen Signale können der protonierten Form HISA und jene bei pH 10 der deprotonierten Form ISA zugeordnet werden. Die Verschiebung der NMR-Signale mit steigendem pH-Wert wurde bereits von Cho *et al.* beschrieben.[34] Bei pH 4,2 liegen beide Formen in Lösung vor, wobei in den entsprechenden NMR-Spektren lediglich ein Set an Signalen zu sehen ist. Dies ist auf die im Vergleich zur NMR-Zeitskala schnelle Protolysereaktion zurückzuführen. Die gemessenen Signale bei pH 4,2 stellen demnach eine über alle austauschenden Spezies gemittelte chemische Verschiebung dar.

### 5.1.2 ESI-MS

Neben NMR-Spektroskopie wurde die NaISA-Stammlösung außerdem mittels ESI-MS untersucht. Die detektierten Komponenten im  $m/z$ -Bereich von 200 bis 2000, deren Peaks mindestens 2% der Intensität des Basispeaks aufwiesen sowie die entsprechenden Zuordnungen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Alle darin aufgeführten Komponenten können ISA bzw. HISA zugeordnet werden.

Im  $m/z$ -Bereich von 100 bis 200 (Daten nicht gezeigt) kann der Basispeak bei 185 der Verbindung  $[^{23}\text{NaC}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]^+$  ( $[\text{NaISL}]^+$ ) zugeordnet werden. Neben Peaks, welche ebenfalls in der Blindmessung der Raumluft wiederzufinden sind, wurden lediglich zwei Signale mit 4% ( $m/z = 167$ ) bzw. 3% ( $m/z = 143$ ) der Intensität des Basispeaks detektiert. Dabei handelt es sich um die Verbindungen  $[^{23}\text{NaC}_6\text{H}_8\text{O}_4]^+$  sowie  $[^{23}\text{NaC}_4\text{H}_8\text{O}_4]^+$ . Da die NMR-Spektren jedoch keinerlei Hinweise auf Verunreinigungen gaben, können diese Signale auf die Fragmentierung der ISA bei der Ionisation bzw. der Überfüh-

**Tabelle 5.3:** Mittels ESI-MS bestimmte Komponenten in einer 15 mM NaISA-Lösung (pH 4) im  $m/z$ -Bereich von 200 bis 2000.

$m/z$ (relative Intensität / %)	Zuordnung
203 (100)	$[^{23}\text{Na}(^{12}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)]^+$
383 (39)	$[^{23}\text{Na}(^{12}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_2]^+$
204 (7)	$[^{23}\text{Na}(^{13}\text{C}^{12}\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_6)]^+$
384 (5)	$[^{23}\text{Na}(^{13}\text{C}^{12}\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_6)(^{12}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)]^+$
505 (5)	$[^{23}\text{Na}_2\ ^{35}\text{ClO}_4(^{12}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_2]^+$
405 (4)	$[^{23}\text{Na}_2(^{12}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)(^{12}\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)]^+$
225 (2)	$[^{23}\text{Na}_2(^{12}\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)]^+$
415 (2)	$[(^{12}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_3\text{O})]^+$

rung in die Gasphase zurückgeführt werden. Bei ersterer wurden zwei  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle vom HISA-Molekül abgespalten, wohingegen bei letzterer kohlenstoffhaltige Fragmente fehlen. Alle weiteren Peaks hatten eine Intensität von weniger als 2% des Basispeaks.

Sowohl mittels NMR-Spektroskopie als auch ESI-MS wurden keinerlei Hinweise auf Verunreinigungen in der verwendeten NaISA-Stammlösung nachgewiesen, was die Grundlage für weiterführende Untersuchungen in Gegenwart von  $\text{UO}_2^{2+}$  bildet.

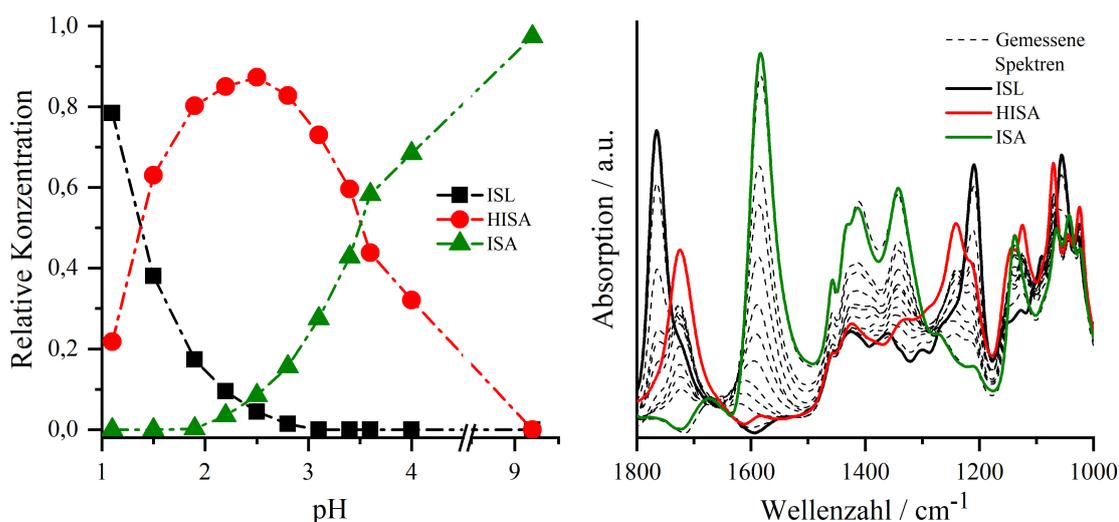
### 5.1.3 ATR-FTIR-Spektroskopie

Um Referenzdaten für diese Methode zu erhalten, wurden Spektren von 90 mM NaISA-Lösungen bei pH-Werten zwischen 1 und 4 aufgenommen. Zusätzlich wurde eine Probe bei pH 9,2 gemessen, da hier ausschließlich die deprotonierte Form ISA zu erwarten ist. Die gemessenen Spektren sind als gestrichelte Linien in Abbildung 5.2 (rechts) dargestellt.

Der Verlauf der Spektren zwischen  $1800$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  deutet bereits auf drei verschiedene Spezies hin. Die drei intensiven Banden in diesem Bereich ( $1765$ ,  $1724$  und  $1583\text{ cm}^{-1}$ ) zeigen einen unterschiedlichen Verlauf in Abhängigkeit des pH-Wertes. Mittels ITFA wurden die Einzelkomponentenspektren der drei Komponenten (Abbildung 5.2 (rechts)) sowie deren Verteilung innerhalb der Proben (Abbildung 5.2 (links)) ermittelt. Letztere erlaubt bereits ohne genaue Analyse der einzelnen Bandenlagen eine sinnvolle Zuordnung.

Bei den niedrigsten pH-Werten dominiert ISL, welches mit steigendem pH-Wert in HISA umgewandelt wird. Eine weitere Erhöhung des pH-Wertes führt dann zu einer Deprotonierung der Carboxygruppe und damit zur Bildung von ISA. Basierend auf der Verteilung im Bereich von pH 2,8 bis 4,0, in welchem keine nennenswerten Mengen an ISL vorliegen, wurde ein  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert von  $3,6 \pm 0,1$  bestimmt, welcher gut mit dem Wert von Rai und Kitamura übereinstimmt.[210]

Jeweils eine der drei bereits angesprochenen Banden im Bereich von  $1800$  und



**Abbildung 5.2:** Bestimmung der ATR-FTIR-Einzelkomponentenspektren von ISL, HISA und ISA mittels ITFA: (links) Verteilung der Komponenten in dem untersuchten pH-Bereich; (rechts) gemessene (gestrichelte Linien) und berechnete Einzelkomponentenspektren (durchgehende Linien).

1500  $\text{cm}^{-1}$  findet sich in einem der drei Einzelkomponentenspektren wieder und lässt sich anhand der Speziesverteilung nun genau zuordnen. Diese und weitere Zuordnungen dominanter Schwingungsmodi der einzelnen Komponenten sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

ISL weist neben der für  $\gamma$ -Lactone charakteristischen Streckschwingung der Carbonylgruppe bei 1765  $\text{cm}^{-1}$  zwei intensive Banden bei 1209 sowie 1055  $\text{cm}^{-1}$  auf. Letztere sind der asymmetrischen und symmetrischen  $\text{C}_1\text{--O--C}_4$ -Streckschwingung des Lactonrings zuzuordnen.[211] Die  $\text{C}_1\text{=O}$ -Streckschwingung ist für HISA bei 1724  $\text{cm}^{-1}$  zu finden. Die intensive Bande bei 1240  $\text{cm}^{-1}$  ist mit der Schwingung der  $\text{C}_1\text{--OH}$ -Bindung assoziiert.[211]. Im Fall von Lactat wurde diese der Deformations- und Streckschwingung zugeordnet.[212] Besonders wichtig für die Charakterisierung der Bindungsmotive in Metall-Carboxylat-Komplexen ist die asymmetrische und symmetrische Streck-schwingung ( $\nu_{as}$  und  $\nu_{sym}$ ) der deprotonierten Carboxygruppe.  $\nu_{as}$  ist als einzelne Bande bei 1583  $\text{cm}^{-1}$  zu finden. Im Gegensatz dazu tritt  $\nu_{sym}$  in einem Bereich auf, in welchem auch Deformationsschwingungen der Methylengruppe zu erwarten sind. Da die Bande bei 1413  $\text{cm}^{-1}$  bis pH 4 kontinuierlich zunimmt und sich bei pH 9,2 deutlich von den anderen abhebt, wurde diese  $\nu_{sym}$  zugeordnet. Diese Position ist vergleichbar mit strukturell ähnlichen Verbindungen.[212, 213]  $\text{C}_{2/4/5/6}\text{--OH}$ -Streckschwingungen der Alkohol-Gruppen ergeben intensive Banden im Bereich von 1150  $\text{cm}^{-1}$  bis 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Dabei sind die Banden bei 1125  $\text{cm}^{-1}$  für HISA und 1138  $\text{cm}^{-1}$  für ISA höchstwahrscheinlich dem tertiären Alkohol zuzuordnen ( $\text{C}_2\text{--OH}$ ), da diese generell bei höheren Wellenzahlen zu erwarten sind als die der sekundären und primären Alkohole.[211] Die Bereiche für letztere überlappen, was eine eindeutige Zuordnung der entsprechenden

**Tabelle 5.4:** Schwingungsbanden von ISL, HISA und ISA.

Komponente	Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
ISL	1765	$\nu\text{C}_1=\text{O}$
	1209	$\nu_{as}\text{C}_1-\text{O}-\text{C}_4$
	1055	$\nu_{sym}\text{C}_1-\text{O}-\text{C}_4$
HISA	1724	$\nu\text{C}_1=\text{O}$
	1240	$\delta + \nu\text{C}_1-\text{OH}$
	1150-1000	$\nu\text{C}_{2/4/5/6}-\text{OH}$
ISA	1583	$\nu_{as}\text{C}_1\text{OO}^-$
	1413	$\nu_{sym}\text{C}_1\text{OO}^-$
	1150-1000	$\nu\text{C}_{2/4/5/6}-\text{OH}$

$\nu$ : Streckschwingung,  $\delta$ : Deformationsschwingung, as: asymmetrisch, sym: symmetrisch

Banden an diesem Punkt nicht möglich macht.

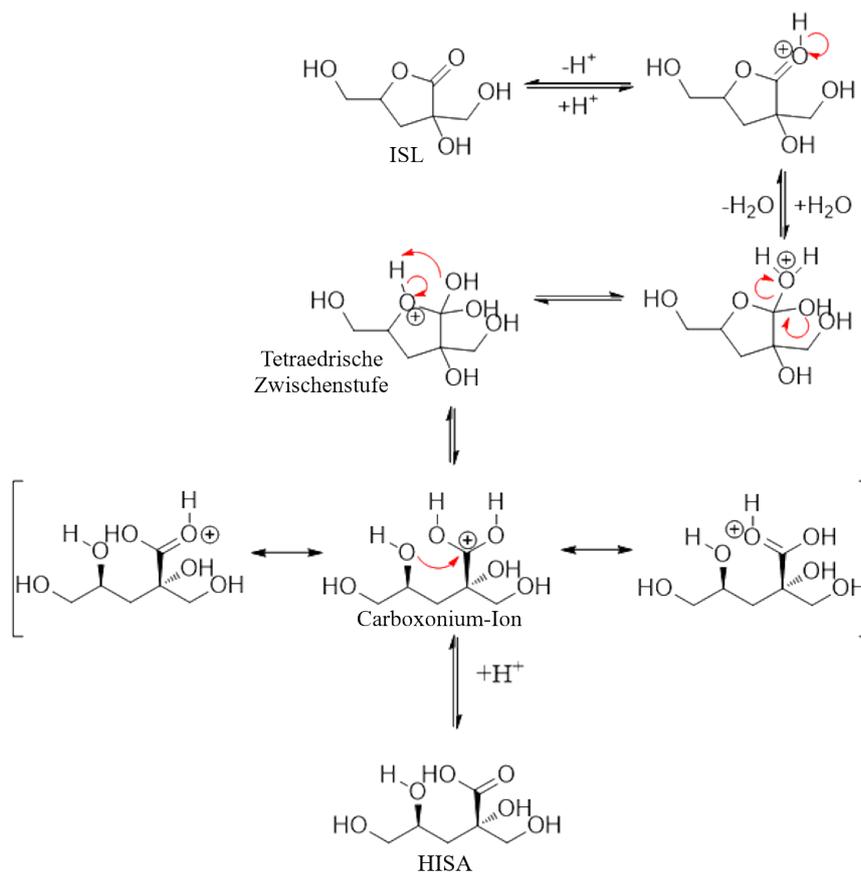
## 5.2 Einfluss von $\text{UO}_2^{2+}$ auf die Bildung von ISL

Bei der Untersuchung eines Systems mit HISA unter sauren Bedingungen muss die Lactonform (ISL) stets berücksichtigt werden. Bei der Bildung von ISL aus HISA handelt es sich um eine säurekatalysierte Reaktion, welche verhältnismäßig langsam ist.[33, 214] Der Mechanismus des zugrundeliegenden Prozesses wurde von der allgemeinen protonenkatalysierten Substitutionsreaktion[215] auf das HISA-ISL-System übertragen und ist in Abbildung 5.3 dargestellt.

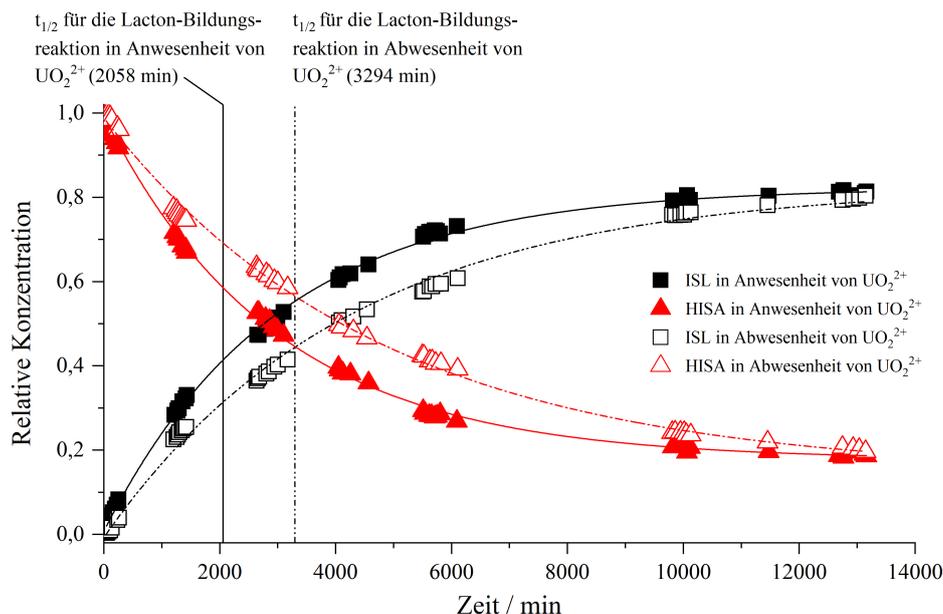
Wie in Abschnitt 2.4.1 bereits beschrieben wurde, ist  $\text{UO}_2^{2+}$  in der Lage, die Reaktivität von Verbindungen durch seine elektronenziehende Wirkung zu verändern. Ob und wie sich dies auf die Umwandlung von HISA zu ISL auswirkt, wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt. Basierend auf den experimentellen Ergebnissen sowie unter Zuhilfenahme theoretischer Berechnungen wurde außerdem der Einfluss von  $\text{UO}_2^{2+}$  auf den Lacton-Bildungsmechanismus auf molekularer Ebene beschrieben.

### 5.2.1 Charakterisierung der Lactonbildung mittels NMR-Spektroskopie

Basierend auf den NMR-Untersuchungen des reinen Liganden (Abschnitt 5.1.1), die zeigten, dass sich bei einem pH von 2,2 nach acht Tagen deutlich mehr ISL in der Lösung befand, als direkt nach der Probenpräparation, wurde ein analoges Experiment durchgeführt. Die Protonenspektren zweier 60 mM NaISA-Lösungen (pH 2,2) wurden über einen Zeitraum von über 13 000 min (ca. 216 h bzw. 9 d) gemessen, wobei eine



**Abbildung 5.3:** Mechanismus der Bildung von ISL aus HISA durch eine protonenkatalysierte nukleophile Substitutionsreaktion (adaptiert von [215]). Durch Protonierung der Carboxygruppe von HISA bildet sich ein Mesomerie-stabilisiertes Carboxonium-Ion. Es folgt ein nukleophiler Angriff durch den sekundären Alkohol ( $\text{C}_4\text{-OH}$ ) am aktivierten Carboxyl-C-Atom. Durch Umlagerungen und Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  bildet sich ISL.



**Abbildung 5.4:** Einfluss von  $\text{UO}_2^{2+}$  auf die Umwandlung von HISA zu ISL: die einzelnen Datenpunkte basieren auf  $^1\text{H}$ -NMR Messungen von 60 mM NaISA-Lösungen in Ab-(gestrichelte Linie und leere Symbole) und Anwesenheit von 15 mM  $\text{UO}_2^{2+}$  (durchgehende Linie und gefüllte Symbole). Die experimentellen Daten wurden mit einer exponentiellen Funktion angepasst (Details in Tabelle 5.5).

der Proben 15 mM  $\text{UO}_2^{2+}$  enthielt. Die NMR-Spektren der einzelnen Zeitpunkte sind in Abbildung A10 zu sehen. Anhand der Veränderung der  $\text{H}_{3a}/\text{H}_{3b}$ - und  $\text{H}_{3a}^{\text{L}}/\text{H}_{3b}^{\text{L}}$ -Signale, welche deutlich voneinander getrennt sind, ist eine Umwandlung von HISA zu ISL bereits deutlich zu erkennen. Um quantitative Aussagen bezüglich der relativen Anteile an HISA und ISL treffen zu können, wurden die Integrale der  $\text{H}_{3a}/\text{H}_{3b}$ - ( $I_{\text{HISA}}$ ) und  $\text{H}_{3a}^{\text{L}}/\text{H}_{3b}^{\text{L}}$ -Signale ( $I_{\text{ISL}}$ ) verwendet. Die relativen Konzentrationen der beiden Komponenten wurden mittels Gleichung 5.1 und 5.2 berechnet und sind als Punkte in Abbildung 5.4 dargestellt.

$$[\text{ISL}]_{\text{rel}} = \frac{I_{\text{ISL}}}{I_{\text{ISL}} + I_{\text{HISA}}} \quad 5.1$$

$$[\text{HISA}]_{\text{rel}} = \frac{I_{\text{HISA}}}{I_{\text{ISL}} + I_{\text{HISA}}} \quad 5.2$$

Wie erwartet ist eine Zunahme der ISL- mit abnehmender HISA-Konzentration zu erkennen, wobei die Änderungen zu Beginn stärker sind, als gegen Ende der Messungen. Gleichung 5.3 zeigt, dass es sich bei der Umwandlung von HISA zu ISL um eine Reaktion erster Ordnung handelt. Die Abnahme von HISA mit der Zeit kann demnach mit Gleichung 5.4 beschrieben werden, wobei Integration und Umformung Gleichung 5.5 ergeben.

**Tabelle 5.5:** Parameter der Umwandlung von HISA zu ISL: die experimentellen Daten in Abbildung 5.4 wurden mit einer monoexponentiellen Funktion angepasst.

Messreihe	$R^2$ / %	$A_0$ / %	$A_\infty$ / %	$k$ / $\text{min}^{-1}$	$t_{1/2}$ / min
HISA ohne $\text{UO}_2^{2+}$	99,74	98,80	14,37	$2,10 \cdot 10^{-4}$	3294
ISL ohne $\text{UO}_2^{2+}$	99,76	-0,76	82,69	$2,36 \cdot 10^{-4}$	2934
HISA mit $\text{UO}_2^{2+}$	99,76	99,36	17,75	$3,37 \cdot 10^{-4}$	2056
ISL mit $\text{UO}_2^{2+}$	99,94	0,71	82,28	$3,36 \cdot 10^{-4}$	2066

$R^2$ : Bestimmtheitsmaß des Fits mit der Funktion  $y = A_1 \cdot e^{-x/t_1} + y_0$ , mit  $x = t$  und  $y = A_t$  (relative Konzentration zum Zeitpunkt  $t$ );  $A_0$ : relative Ausgangskonzentration (Zeitpunkt  $t = 0$ ,  $A_0 = A_1 + y_0$ );  $A_\infty$ : relative Konzentration im Gleichgewicht (Zeitpunkt  $t = \infty$ ,  $A_\infty = y_0$ );  $k$ : Reaktionsgeschwindigkeit ( $k = 1/t_1$ );  $t_{1/2}$ : Halbwertszeit der Reaktion ( $t_{1/2} = \ln(2) \cdot t_1$ )



$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^1 \quad 5.4$$

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad 5.5$$

Um weitere Parameter dieser Reaktion zu erhalten, wurde für den Fit der experimentellen Daten in Abbildung 5.4 eine monoexponentielle Funktion (analog zu Gleichung 5.5) verwendet. Die Resultate der Anpassungen sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Die Halbwertszeit ( $t_{1/2}$ ) von Reaktion 5.3 in Abwesenheit von  $\text{UO}_2^{2+}$  liegt bei 3294 min, während die Geschwindigkeitskonstante ( $k$ )  $2,10 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  beträgt. Ekberg *et al.* und Brown *et al.* ermittelten deutlich kürzere Halbwertszeiten bei niedrigeren pH-Werten, was wiederum im Einklang mit dem säurekatalysierten Reaktionsmechanismus steht.[33, 214] In Anwesenheit von  $\text{UO}_2^{2+}$  verläuft die Reaktion wesentlich schneller, was sich in einem höheren Wert für  $k$  ( $3,37 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ) und einem niedrigeren für  $t_{1/2}$  (2058 min) widerspiegelt. Die extrapolierten Konzentrationen zu den Zeitpunkten  $t_0$  ( $A_0$ ) und  $t_\infty$  ( $A_\infty$ ) liegen unabhängig von  $\text{UO}_2^{2+}$  im gleichen Bereich. Entsprechend der IUPAC-Definition ist ein Katalysator eine Substanz, welche die Geschwindigkeit einer Reaktion erhöht, ohne die Lage des Gleichgewichts zu beeinflussen.[4] Daher kann aus den Ergebnissen geschlossen werden, dass  $\text{UO}_2^{2+}$  die Umwandlung von HISA

**Tabelle 5.6:** Identifizierung des Bindungspartners von  $\text{UO}_2^{2+}$  hinsichtlich des Einflusses auf die Lactonbildung: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale von HISA und ISL in An- und Abwesenheit von  $\text{UO}_2^{2+}$ .

H-Atom	$\delta(^1\text{H})$ von HISA/ISA / ppm			$\delta(^1\text{H})$ von ISL / ppm		
	ohne $\text{UO}_2^{2+a}$	mit $\text{UO}_2^{2+b}$	$\Delta\delta(^1\text{H})$	ohne $\text{UO}_2^{2+a}$	mit $\text{UO}_2^{2+b}$	$\Delta\delta(^1\text{H})$
3a/3b	1,93/1,73	2,00/1,81	0,07/0,08	2,34/2,32	2,34/2,31	0,00/-0,01
4	3,96	3,98	0,02	4,87		<sup>c</sup>
5a/5b	3,55/3,47	3,56/3,48	0,01/0,01	3,92/3,68	3,92/3,68	0,00/0,00
6a/6b	3,85/3,59	3,91/3,67	0,06/0,08	3,78/3,72	3,79/3,72	0,01/0,00

<sup>a</sup> Werte aus Tabelle 5.2    <sup>b</sup> 60 mM NaISA, 15 mM  $\text{UO}_2^{2+}$ , pH 2,2, Messung 102 min nach der Präparation    <sup>b</sup> 60 mM NaISA, 15 mM  $\text{UO}_2^{2+}$ , pH 2,2, Messung 10 116 min nach der Präparation  
<sup>c</sup> keine eindeutige Zuordnung durch störendes Wassersignal möglich

zu ISL katalysiert.

Beim Vergleich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums der  $\text{UO}_2^{2+}$ -haltigen Probe, welches nach 102 min aufgenommen wurde, mit dem Referenzspektrum von HISA (50 mM NaISA, pH 2,2) wird deutlich, dass der Einfluss auf die Signale der Protonen an den Positionen  $\text{H}_{3a}/\text{H}_{3b}$  sowie  $\text{H}_{6a}/\text{H}_{6b}$  am größten ist (Tabelle 5.6, Abbildung A11a und A11b).

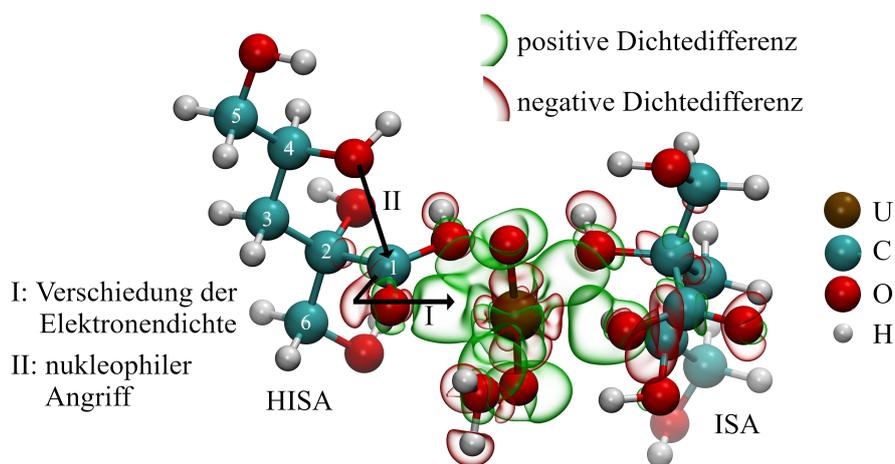
Da sich diese Protonen in der Nähe der Carboxygruppe befinden, tritt die Wechselwirkung zwischen  $\text{UO}_2^{2+}$  und HISA höchstwahrscheinlich in diesem Bereich auf. Der Vergleich des  $^1\text{H}$ -NMR Spektrums der  $\text{UO}_2^{2+}$ -haltigen Probe, welches nach 10 116 min aufgenommen wurde, mit dem Referenzspektrum von ISL (50 mM NaISA, pH 2,2; Messung acht Tage nach Präparation) offenbart hingegen, dass keine Wechselwirkung zwischen  $\text{UO}_2^{2+}$  und ISL auftritt, da die entsprechenden  $^1\text{H}$ -Signale nahezu unverändert sind (Tabelle 5.6, Abbildung A11c und A11d). Die Änderung der Reaktionskinetik kann daher auf die Wechselwirkung von  $\text{UO}_2^{2+}$  mit HISA zurückgeführt werden.

### 5.2.2 Einfluss von $\text{UO}_2^{2+}$ auf den Lacton-Bildungsmechanismus

Um den Einfluss der Wechselwirkung von  $\text{UO}_2^{2+}$  mit HISA besser nachvollziehen zu können, wurde die dabei auftretende Veränderung der Elektronendichte berechnet. Diese ist in Abbildung 5.5 dargestellt.

$^1\text{H}$ -NMR-Messungen zeigen, dass  $\text{UO}_2^{2+}$  mit HISA unter sauren Bedingungen wechselwirkt. Die Verschiebung der 3a/3b- sowie 6a/6b-Signale (vgl. Tabelle 5.6) deutet auf eine Wechselwirkung im Bereich der Carboxygruppe hin. ATR-FTIR-Messungen bei niedrigen pH-Werten zeigen zudem die Verschiebung der Bande der Carbonyl-Streckschwingung ( $\text{C}_1=\text{O}$ ) zu niedrigeren Wellenzahlen.<sup>9</sup> Diese Verschiebung korreliert

<sup>9</sup>Die Diskussion dieser Ergebnisse erfolgt im Rahmen der Strukturaufklärung der  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Komplexe in Abschnitt 5.4.1.2



**Abbildung 5.5:** Einfluss der durch  $\text{UO}_2^{2+}$  induzierten veränderten Elektronendichte im HISA-Molekül auf den Lacton-Bildungsmechanismus: Die Verringerung der Elektronendichte am Carbonylkohlenstoff ( $\text{C}_1$ ) erleichtert den nukleophilen Angriff durch den sekundären Alkohol  $\text{C}_4\text{-OH}$ .

mit positiven Banden für ISL und kann ebenso auf die Wechselwirkung von  $\text{UO}_2^{2+}$  mit HISA zurückgeführt werden. Dies zeigt sich auch in Abbildung 5.5, da sich die Elektronendichte entlang der  $\text{C}_1=\text{O}$ -Bindung verringert. Diese Schwächung der Bindung resultiert im IR-Spektrum in einer Verschiebung der Bande zu niedrigeren Energien.

Die beschriebene Wechselwirkung zwischen  $\text{UO}_2^{2+}$  und HISA hat einen positiven Einfluss auf die Bildung von ISL. Dies konnte sowohl mit ATR-FTIR- als auch mit NMR-Spektroskopie gezeigt werden.<sup>7</sup> Die Ursache für diesen Effekt liegt in dem zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus der Lactonbildung. Die Bildung von ISL aus HISA unter sauren Bedingungen folgt einer protonenkatalysierten nukleophilen Substitutionsreaktion (vgl. Abbildung 5.3). Durch die Protonierung des Carbonyl-Sauerstoffs der protonierten Carboxygruppe bildet sich ein resonanzstabilisiertes Carboxonium-Ion. Verglichen mit der Carboxygruppe selbst handelt es sich dabei um ein besseres Acylierungsmittel. Die induzierte positive Ladung am Carboxyl-Kohlenstoff erleichtert den nukleophilen Angriff durch das O-Atom des sekundären Alkohols ( $\text{C}_4\text{-OH}$ ) an das aktivierte  $\text{C}_1$ -Atom. Die Bildung dieser tetraedrischen Zwischenstufe ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion. Darauf folgende Umlagerungen sowie die Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  führen letztendlich zur Bildung von ISL. Wie in Abbildung 5.5 zu sehen ist, führt die Koordination von HISA an  $\text{UO}_2^{2+}$  ebenso zu einer Verringerung der Elektronendichte am Carboxyl-Kohlenstoff ( $\text{C}_1$ ). Dies ist vergleichbar mit der Aktivierung dieses Kohlenstoffatoms im ersten Schritt des protonenkatalysierten Mechanismus durch Protonierung. Dementsprechend kann auch hier der nukleophile Angriff leichter erfolgen.

Diese Erkenntnis ist für das molekulare Verständnis der  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA Wechselwirkung sowie anderer  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ligand-Systeme von großer Bedeutung. Wie in Abschnitt 2.4.1 be-

schrieben, führt die Komplexbildung zu einer Veränderung der chemischen Reaktivität der einzelnen Komponenten. Während sich die Wechselwirkung in Metall-Aquokomplexen auf den  $pK_S$ -Wert auswirkt, spiegelt sich die veränderte Reaktivität im  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-System in einer schnelleren Kinetik der Lactonbildung wider. Wie experimentell gezeigt wurde, beruht diese auf der Wechselwirkung von  $\text{UO}_2^{2+}$  mit der protonierten Form der Säure. Dass eine solche Wechselwirkung auftritt, wurde bereits im vorangegangenen Kapitel im  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -System diskutiert. Jedoch konnte sie in diesem Fall nicht nachgewiesen werden, da sie zu einer Deprotonierung der Carboxygruppe und damit gleichzeitig zur Komplexbildung führt.

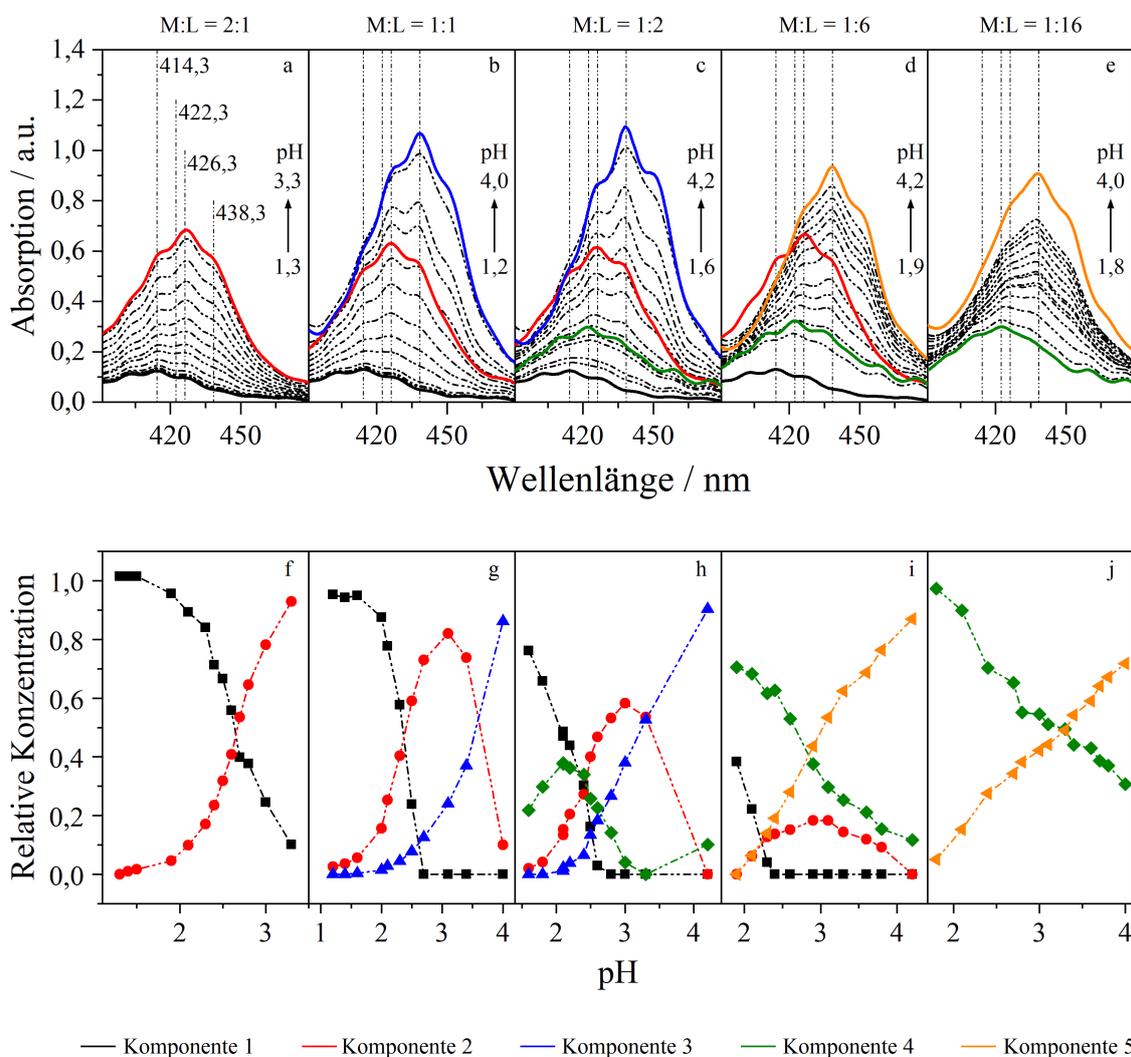
Wie in Abbildung 5.5 zu sehen ist, verringert sich auch am Proton der Carboxygruppe die Elektronendichte. Dies deutet auf eine erhöhte Acidität dieses Protons in Gegenwart von  $\text{UO}_2^{2+}$  hin. Ob ausgehend von HISA die Lactonbildung oder die Deprotonierung stattfindet ist pH-abhängig. Bei höheren pH-Werten sollte die Deprotonierung und die damit verbundene Komplexbildung bevorzugt werden, da allein die Mesomerie-Stabilisierung der negativen Ladung der deprotonierten Carboxygruppe bereits einen deutlichen Energiegewinn ( $30 \text{ kcal mol}^{-1}$ [215]) mit sich bringt. Unter Berücksichtigung der erlangten Erkenntnisse wird nun die Komplexbildung zwischen  $\text{UO}_2^{2+}$  und ISA im Detail analysiert.

## 5.3 Anzahl und Stöchiometrie der dominierenden $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Spezies

### 5.3.1 Bestimmung der Anzahl mittels UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektroskopie erlaubt einen tieferen Einblick in das  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-System von der Metall-Seite aus. Um die Anzahl der dominierenden  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Spezies zu ermitteln, wurden pH-Serien bei unterschiedlichen  $\text{UO}_2^{2+}$ -zu-ISA- (M:L)-Verhältnissen aufgenommen. Die gemessenen Spektren (gestrichelte Linien in Abbildung 5.6 (a-e)) wurden dann mit ITFA im Bereich von 390 bis 480 nm ausgewertet. Die erhaltenen Einzelkomponentenspektren sind als durchgehende Linien in Abbildung 5.6 (a-e) und die Verteilung der entsprechenden Spezies darunter in Abbildung 5.6 (f-j) dargestellt.

Um die gemessenen Spektren bei einem M:L-Verhältnis von 2:1 zu reproduzieren, sind zwei Komponenten (1 und 2) notwendig. Die Erhöhung des pH-Wertes ist zum einen von einer Zunahme der Absorption und zum anderen von einer Verschiebung des Absorptionsmaximums von 414,3 hin zu 426,3 nm begleitet. Die Einzelkomponentenspektren der Komponenten 1 und 2 wurden als Referenzen für die ITFA-Auswertung der Serien mit einem M:L-Verhältnis von 1:1, 1:2 sowie 1:6 verwendet. Bei einem äquimolaren Verhältnis von  $\text{UO}_2^{2+}$  und ISA wird bei höheren pH-Werten eine zusätzliche Verschiebung des Maximums von 426,3 zu 438,3 nm beobachtet. Dementsprechend ist eine zusätzliche Komponente (3) erforderlich, um die gemessenen Daten zu reproduzieren. Komponente 4 ist notwendig, um die verbleibenden Serien (M<L) zu beschreiben. Dabei ist auffällig, dass sich die Anteile der Komponente 4 mit einem Absorptionsma-



**Abbildung 5.6:** UV/VIS-Spektroskopie zur Ermittlung der Anzahl dominierender  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Spezies: pH Serien wurden bei verschiedenen  $\text{UO}_2^{2+}$ :NaISA-Verhältnissen aufgenommen und mit ITFA im Bereich von 390 bis 480 nm ausgewertet. Die obere Reihe zeigt die gemessenen Spektren als gestrichelte und die Einzelkomponentenspektren als durchgehende Linien. Die untere Reihe zeigt die Verteilung der einzelnen Komponenten innerhalb der Messreihe (M:L = 2:1 (a/f), 1:1 (b/g), 1:2 (c/h), 1:6 (d/i) und 1:16 (e/j)).

ximum bei 422,3 nm mit zunehmendem Überschuss des Liganden erhöhen und gleichzeitig die Bildung der Komponente 2 unterdrückt wird. Folglich sind bei dem größten ISA-Überschuss lediglich zwei Komponenten notwendig (4 und 5), um die gemessenen Spektren zu reproduzieren.

Da das limitierende Absorptionsmaximum bei allen Serien, außer der ersten, bei 438,3 nm zu finden ist, liegt die Vermutung nahe, dass es sich dabei um die gleiche chemische Spezies handelt. Jedoch zeigen die Einzelkomponentenspektren der Komponente mit dem entsprechenden Maximum bei Serie 2 und 3 (Komponente 3 bei M:L=1:1 und 1:2) eine größere Extinktion als bei Serie 4 und 5 (Komponente 5 bei M:L=1:6 und 1:16). Des Weiteren bilden sich diese Komponenten zum einen aus Komponente 2 und zum anderen aus Komponente 4. Daraus kann geschlossen werden, dass je nach M:L-Verhältnis unterschiedliche, limitierende Spezies gebildet werden, deren Bildung unterschiedliche Mechanismen zugrunde liegen.

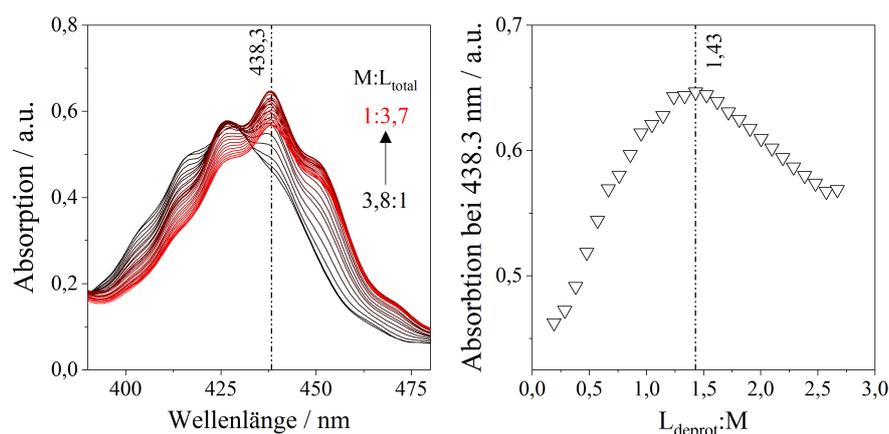
Die gemittelten Einzelkomponentenspektren sind in Abbildung A13 zu sehen. Das Spektrum von Komponente 1 zeigt ein Maximum bei 414,3 nm sowie einen Extinktionskoeffizienten von  $8,51 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Dies stimmt gut mit den Literaturwerten für den  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ -Komplex überein.[197, 204] Daher kann aus den UV/VIS Messungen geschlossen werden, dass sich unter den experimentellen Bedingungen vier dominante  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA Komplexe bilden. Die spektralen Ähnlichkeiten von Komponente 3 und 5 sind bereits ein Hinweis für strukturelle Gemeinsamkeiten dieser Spezies, was in Abschnitt 5.4.2 untersucht wird. Um die Komplexe genauer beschreiben zu können, wurde im nächsten Schritt die Stöchiometrie einzelner Spezies bestimmt.

## 5.3.2 Bestimmung der Stöchiometrie

### 5.3.2.1 UV/VIS-Spektroskopie

Basierend auf diesen Erkenntnissen der UV/VIS-Messungen, wurde die Methode der kontinuierlichen Variation, auch als Job Plot bekannt, angewendet. Ziel war es die Stöchiometrie der dritten UV/VIS-Komponente zu bestimmen. Dahingehend wurde die Absorption bei 438,3 nm als Bezugsgröße verwendet.

Es wurde ein Titrationsexperiment durchgeführt, bei dem eine 100 mM NaISA-Lösung schrittweise zu einer 15 mM  $\text{UO}_2^{2+}$ -Lösung bei pH 4 hinzugegeben wurde (Abschnitt 3.3.1). Nach jedem Schritt wurde das Absorptionsspektrum aufgenommen. Diese sind in Abbildung 5.7 (links) zu sehen. Die Absorption bei 438,3 nm wurde dann gegen das Verhältnis von deprotoniertem Liganden ( $L_{\text{deprot}}$ ) zu  $\text{UO}_2^{2+}$  aufgetragen, was in Abbildung 5.7 (rechts) dargestellt ist. Der Umkehrpunkt bei 1,43 spricht für ein  $L_{\text{deprot}}:\text{UO}_2^{2+}$ -Verhältnis von 1,5:1. Dementsprechend deutet dies auf eine 2:3-Stöchiometrie ( $\text{UO}_2^{2+}:\text{ISA}$ ) in Komponente 3 hin.



**Abbildung 5.7:** Bestimmung der  $\text{UO}_2^{2+}$ :ISA-Stöchiometrie einer UV/VIS-Komponente durch Variation des  $\text{UO}_2^{2+}$ :NaISA-Verhältnisses: UV/VIS-Spektren der Titration einer 15 mM  $\text{UO}_2^{2+}$ - mit einer 100 mM NaISA-Lösung bei pH 4 (links), Auftragung der Absorption bei 438,3 nm gegen das Verhältnis von deprotoniertem Liganden zu  $\text{UO}_2^{2+}$  (rechts).

### 5.3.2.2 ESI-MS

Um weitere Informationen hinsichtlich der Stöchiometrie in den  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Komplexen zu erlangen, wurden ausgewählte Proben mittels ESI-MS charakterisiert. Die  $\text{UO}_2^{2+}$ -Konzentration betrug 1,5 mM und das M:L-Verhältnis war 2:1, 1:1 und 1:4 bei einem pH von 4. Die aufgenommenen Spektren in Abbildung A16 repräsentieren die detektierten Signale in den einzelnen Proben. Die entsprechenden UV/VIS-Spektren der Proben sind in Abbildung A14b dargestellt. Für die erste Probe (M:L=2:1) wurden die Signale mit mindestens 5 % und für die anderen beiden Proben (M:L=1:1 und 1:4) mit mehr als 2 % des Basispeaks berücksichtigt.

Um die relative Häufigkeit der dominanten Stöchiometrien ( $\text{UO}_2^{2+}$ :ISA) der detektierten Komponenten zu bestimmen, wurde deren relative Intensität mit der Anzahl an enthaltenen  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheiten multipliziert. Diese wurde dann auf die Gesamtintensität der  $\text{UO}_2^{2+}$ -haltigen Komponenten bezogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst.

In den ersten beiden Proben mit einem Überschuss an  $\text{UO}_2^{2+}$  (2:1) bzw. äquimolaren Konzentrationen wurden vorrangig  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Komponenten mit einer Stöchiometrie von 2:1 gemessen. Dieser Anteil verringerte sich bei einem M:L-Verhältnis von 1:4 in der dritten Probe. Hier wurden zusätzlich Komponenten mit Stöchiometrien von 1:1 und 1:2 sowie 2:3 detektiert. Auffällig ist, dass die 1:1- und 1:2-Komponenten in vergleichbarer Häufigkeit auftreten. Möglicherweise stammen diese ursprünglich von 2:3-Komplexen ( $\text{UO}_2^{2+}$ :ISA), welche in Lösung vorlagen. Ein Indiz dafür ist das Absorptionsmaximum dieser Probe bei 438,3 nm. Für diese Spezies wurde bei vergleichbaren initialen  $\text{UO}_2^{2+}$ :ISA-Verhältnissen mittels UV/VIS-Spektroskopie eine Stöchiometrie von 2:3 bestimmt (vgl. Abschnitt 5.3.2.1). Diese könnten bei der Überführung

**Tabelle 5.7:** Mittels ESI-MS gemessene  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Stöchiometrien in 1,5 mM  $\text{UO}_2^{2+}$ -Lösungen mit 0,75, 1,5 und 6 mM NaISA.

M:L in der Probe	Relative Häufigkeit der $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA Komponenten / %					
	1:0	2:1	1:1	1:2	2:3	1:3
2:1 <sup>a</sup>	62,9	34,8	2,3	-	-	-
1:1 <sup>b</sup>	31,0	56,3	12,7	-	-	-
1:4 <sup>c</sup>	-	24,0	26,8	23,9	17,6	7,7

<sup>a</sup> Absorptionsmaxima bei 414,3 und 426,3    <sup>b</sup> 426,3    <sup>c</sup> 426,3 und 438,3 nm

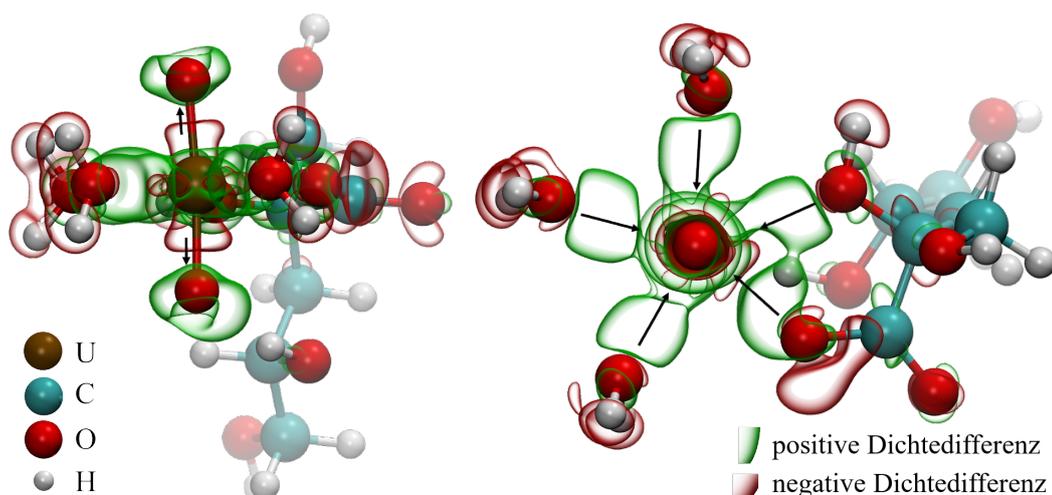
in die Gasphase, aber auch später im Massenspektrometer durch die Kollision mit  $\text{N}_2$ -Molekülen in zwei stabile 1:1- und 1:2-Bruchstücke gespalten worden sein.

## 5.4 Strukturelle Eigenschaften der $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Komplexe

Abbildung 5.8 zeigt die Veränderung der Elektronendichte bei der Bildung eines Komplexes zwischen  $\text{UO}_2^{2+}$  und ISA. Diese Darstellung soll im weiteren Verlauf helfen, die beobachteten Änderungen in den Spektren der einzelnen Methoden besser nachvollziehen zu können.

Wie bereits in Abschnitt 2.4.1 beschrieben wurde, handelt es sich bei  $\text{UO}_2^{2+}$  um eine starke Lewis-Säure. Die Wechselwirkung mit Lewis-Basen, wobei es sich im Falle der Isosaccharinsäure um die O-Atome handelt, führt folglich zu einer Umverteilung der Elektronendichte zwischen Elektronendonator und -akzeptor. Generell treten zwei wichtige Veränderungen auf. Die elektronenziehende Wirkung des zentralen U-Atoms führt zu einer Verschiebung der Elektronendichte weg von den Liganden in der äquatorialen Ebene hin zum Metallzentrum. Die Valenzelektronen der Liganden gehen dabei auf die Valenzorbitale (5f, 6p und 6d) des Urans über. Dies spiegelt sich in den roten Bereichen an den direkt koordinierenden O-, aber auch an den daran gebundenen C- bzw. H-Atomen sowie den grünen Bereichen zwischen den koordinierenden O- und dem zentralen U-Atom wider.

Die Valenzorbitale des Urans sind jedoch auch an der Bindung der axialen O-Atome beteiligt. Diese Konkurrenzsituation zeigt sich auch in Abbildung 5.8, da die Elektronendichte zwischen dem U- und den axialen O-Atomen durch die Koordination von ISA erniedrigt und damit die Bindung geschwächt wird. Folglich weisen die axialen O-Atome selbst eine erhöhte Elektronendichte auf. Als Folge dieser Elektronenumverteilung sind neben der Veränderung der Reaktivität, was bereits im Rahmen der Lactonbildung diskutiert wurde, auch die Veränderungen der spektroskopischen Eigenschaften sowohl des Liganden als auch der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit zu nennen, die im Folgenden genutzt werden, um die strukturellen Eigenschaften der gebildeten Komplexe zu bestimmen.



**Abbildung 5.8:** Veränderung der Elektronendichteverteilung in einem  $[\text{UO}_2(\text{ISA})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ -Komplex (links: Blick auf die  $\text{U}-\text{O}_{\text{yl}}$ -Bindung; rechts: Blick entlang der  $\text{U}-\text{O}_{\text{yl}}$ -Bindung).

#### 5.4.1 Identifizierung von dominanten Bindungsstellen

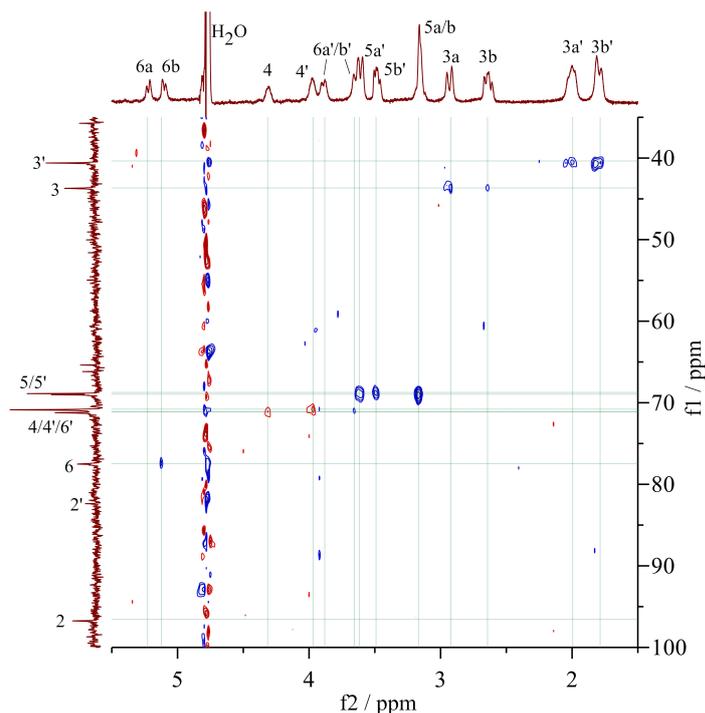
##### 5.4.1.1 NMR-Spektroskopie

Die chemische Verschiebung eines bestimmten Kerns im NMR-Spektrum hängt besonders von der Elektronendichte um diesen herum ab, da diese abschirmend auf das elektromagnetische Feld wirkt. Entsprechend führen die bereits diskutierten Änderungen hinsichtlich der Verteilung der Elektronendichte durch die Bildung von Komplexen zwischen  $\text{UO}_2^{2+}$  und ISA auch zu Änderungen in den NMR-Spektren. Elektronenziehende Nachbaratome bzw. Koordinationspartner in Komplexen verringern die Elektronendichte und das entsprechende Signal erscheint verschoben zum Tieffeld. Daher ist eine besondere Veränderung hinsichtlich der Signal-Position von Atomen des Liganden zu erwarten, welche direkt mit dem stark elektronenziehenden  $\text{UO}_2^{2+}$  wechselwirken oder benachbart zu diesen sind.

2D-Multiplizität-aufgelöste  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektren stellten sich bereits bei der Identifizierung von Signalen des reinen Liganden als besonders aussagekräftig heraus, da damit eine eindeutige Zuordnung der Signale in den  $^1\text{H}$ - sowie  $^{13}\text{C}$ -Spektren möglich war (Abschnitt 5.1.1). Abbildung 5.9 zeigt das  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum einer 30 mM NaISA-Lösung mit 15 mM  $\text{UO}_2^{2+}$  bei pH 4,2. Die einzelnen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren sind in Abbildung A12a und A12b dargestellt.

Die Präsenz von  $\text{UO}_2^{2+}$  hat einen signifikanten Einfluss auf bestimmte Signalpositionen. Tabelle 5.8 fasst  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale in Ab- und Anwesenheit von  $\text{UO}_2^{2+}$  sowie die Veränderung der Positionen ( $\Delta\delta$ ) zusammen, welche im folgenden Verlauf genauer diskutiert werden.

In der Region, in der das Signal des Carboxyl-Kohlenstoffs ( $\text{C}_1$ ) zu erwarten ist, sind



**Abbildung 5.9:**  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum einer 30 mM NaISA-Lösung in Gegenwart von 15 mM  $\text{UO}_2^{2+}$  bei pH 4,2. Die Zuordnungen an den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren bezieht sich auf die Nummerierung in Abbildung 5.1.

zwei Signale zu sehen (A12b). Das Signal mit der höheren Intensität ist im Vergleich zu dem ISA-Signal in Abwesenheit von  $\text{UO}_2^{2+}$  um 8,5 ppm verschoben, wohingegen das zweite Signal in diesem Bereich lediglich um 0,9 ppm verschoben ist.

Weitere Zuordnungen erfolgen anhand des HSQC-Spektrums in Abbildung 5.9. Das Kohlenstoffsignal bei 96,8 ppm zeigt keine Korrelation mit Protonen, weshalb es dem Kohlenstoff des tertiären Alkohols  $\text{C}_2$  zugeordnet werden kann. Im Vergleich zum freien Liganden ist es um 16,4 ppm verschoben. Ein zweites Signal bei 82,4 ppm, welches ebenfalls keine Korrelation im HSQC-Spektrum aufweist, zeigt hingegen eine deutlich geringere Verschiebung. Die Signale mit der niedrigsten Verschiebung befinden sich bei 43,7 und 40,6 ppm und können  $\text{C}_3$  zugeordnet werden. Die beiden andersphasigen (roten)  $^{13}\text{C}$ -Signale bei 71,2 und 70,8 ppm gehören zu  $\text{C}_4$ , welche nahezu unverändert im Vergleich zum Signal in Abwesenheit von  $\text{UO}_2^{2+}$  sind. Ein Paar von Dubletts im  $^1\text{H}$ -Spektrum ist bei 5,23 und 5,13 ppm zu finden. Diese sind im Vergleich zu der entsprechenden Position in Abwesenheit von  $\text{UO}_2^{2+}$  deutlich verschoben. Eines der beiden Signale zeigt eine Korrelation mit dem  $^{13}\text{C}$ -Signal bei 77,5 ppm, welches entsprechend dem Kohlenstoff des primären Alkohols in  $\beta$ -Position zur Carboxygruppe,  $\text{C}_6$ , zugeordnet werden kann. Zwei intensive Signale resultieren aus der Kopplung von den Kohlenstoffsignalen bei 69,1 und 68,9 ppm mit Protonensignalen bei 3,62, 3,50 und 3,17 ppm. Diese  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen sind identisch mit der Position von  $\text{C}_5$  in Abwesenheit von  $\text{UO}_2^{2+}$ . Die beiden übrigen  $^1\text{H}$ -Signale bei 3,90 ppm und 3,65 ppm korrelieren

**Tabelle 5.8:** Identifizierung von dominanten Bindungsstellen für  $\text{UO}_2^{2+}$  am ISA-Molekül: Verschiebung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale von HISA bzw. ISA in Anwesenheit von  $\text{UO}_2^{2+}$ .

$^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ - Korrelation	$\delta(^{13}\text{C}) / \text{ppm}^{\text{a}}$			$\delta(^1\text{H}) / \text{ppm}^{\text{b}}$		
	Referenz für ISA <sup>i</sup> und HISA <sup>ii</sup>	mit $\text{UO}_2^{2+}$ (Set 1 <sup>I</sup> und 2 <sup>II</sup> )	$\Delta\delta$	Referenz für ISA <sup>i</sup> und HISA <sup>ii</sup>	mit $\text{UO}_2^{2+}$ (Set 1 <sup>I</sup> und 2 <sup>II</sup> )	$\Delta\delta$
$\text{C}_{1,-}$	182,8 <sup>i</sup>	191,3 <sup>I</sup>	8,5	-	-	-
	180,5 <sup>ii</sup>	181,4 <sup>II</sup>	0,9	-	-	-
$\text{C}_{2,-}$	80,4 <sup>i</sup>	96,8 <sup>I</sup>	16,4	-	-	-
	79,4 <sup>ii</sup>	82,4 <sup>II</sup>	3,0	-	-	-
$\text{C}_3, \text{H}_{3\text{a}}/\text{H}_{3\text{b}}$	40,5 <sup>i</sup>	43,7 <sup>I</sup>	3,2	1,85/1,69 <sup>i</sup>	2,94/2,66 <sup>I</sup>	1,85/0,97
	40,4 <sup>ii</sup>	40,6 <sup>II</sup>	0,2	1,93/1,73 <sup>ii</sup>	2,01/1,81 <sup>II</sup>	0,08/0,08
$\text{C}_4, \text{H}_4$	71,2 <sup>i</sup>	71,2 <sup>I</sup>	0,0	3,88 <sup>i</sup>	4,32 <sup>I</sup>	0,44
	70,0 <sup>ii</sup>	70,8 <sup>II</sup>	0,8	3,96 <sup>ii</sup>	3,99 <sup>II</sup>	0,03
$\text{C}_5, \text{H}_{5\text{a}}/\text{H}_{5\text{b}}$	68,9 <sup>i</sup>	69,1 <sup>I</sup>	0,2	3,63/3,46 <sup>i</sup>	3,17 <sup>I</sup>	-0,46/-0,29
	68,7 <sup>ii</sup>	68,9 <sup>II</sup>	0,2	3,55/3,47 <sup>ii</sup>	3,62/3,50 <sup>II</sup>	0,07/0,03
$\text{C}_6, \text{H}_{6\text{a}}/\text{H}_{6\text{b}}$	70,9 <sup>i</sup>	77,5 <sup>I</sup>	6,8	3,72/3,53 <sup>i</sup>	5,23/5,13 <sup>I</sup>	1,51/1,60
	70,7 <sup>ii</sup>	70,8 <sup>II</sup>	0,1	3,85/3,59 <sup>ii</sup>	3,90/3,65 <sup>II</sup>	0,05/0,06

<sup>a</sup> Referenzwerte aus Tabelle 5.1    <sup>b</sup> Referenzwerte aus Tabelle 5.2

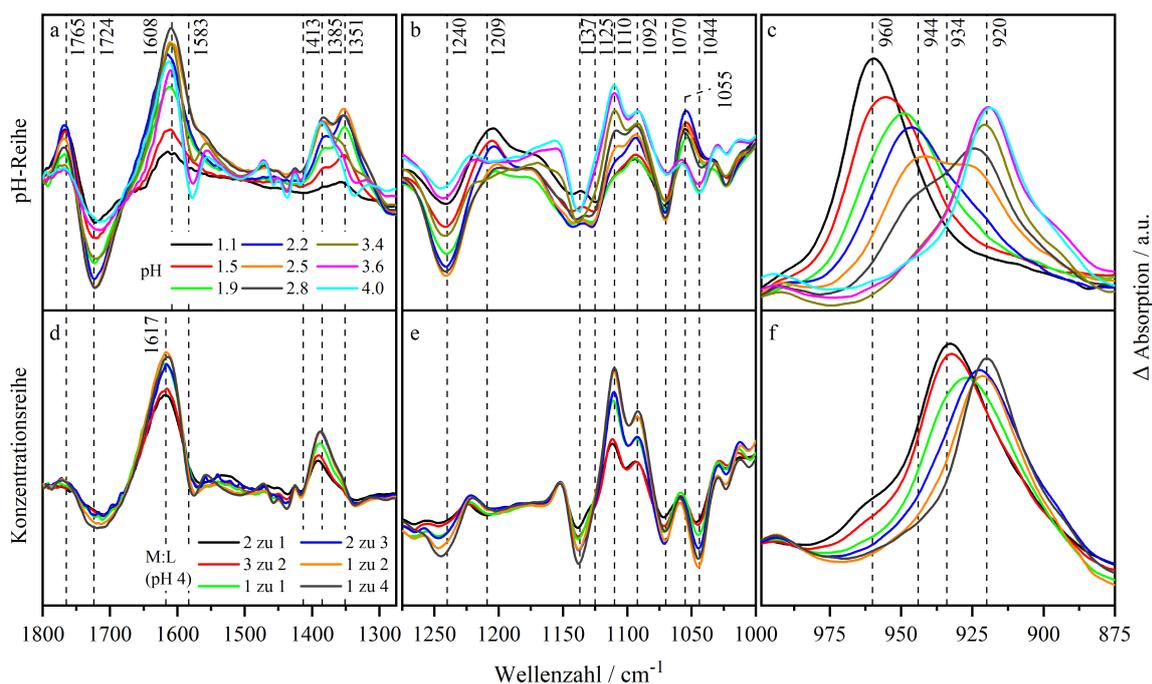
mit dem  $^{13}\text{C}$ -Signal bei 70,8 ppm. Letzteres ist identisch mit der Position von  $\text{C}_6$  ohne den Einfluss von  $\text{UO}_2^{2+}$ .

Damit konnten für jedes C-Atom sowie detektierbare Proton zwei Sets von Signalen identifiziert werden, welche mit den Indizes <sup>I</sup> bzw. <sup>II</sup> in Tabelle 5.8 versehen wurden. Beim Vergleich der  $^1\text{H}$ -Verschiebungen von Set II in Tabelle 5.8 mit denen in Tabelle 5.6, wird deutlich, dass diese in der gleichen Größenordnung liegen. Dies zeigt, dass Set II aus der Wechselwirkung von HISA mit  $\text{UO}_2^{2+}$  resultiert.

#### 5.4.1.2 ATR-FTIR-Spektroskopie

Neben NMR- wurde auch ATR-FTIR-Spektroskopie zur Bestimmung der Strukturmo- tive in  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA Komplexen genutzt. Die Ermittlung von Referenzdaten des reinen Liganden wurde in Abschnitt 5.1.3 beschrieben.

Strukturelle Änderungen des Liganden durch die Wechselwirkung mit  $\text{UO}_2^{2+}$  wur- den mittels Differenzspektren identifiziert. Zu diesem Zweck wurden Proben bei glei- chem pH, gleicher NaISA-Konzentration sowie gleicher Ionenstärke hergestellt, wie die Proben zur Ermittlung der Einzelkomponentenspektren des Liganden (pH 9,2 wurde



**Abbildung 5.10:** ATR-FTIR-Differenzspektren zur Identifizierung von koordinierenden funktionellen Gruppen: (a-c) pH-Reihe (90 mM NaISA, 11,25 mM  $\text{UO}_2^{2+}$ , 1 M NaCl), (d-f) Konzentrationsreihe (11,25 mM  $\text{UO}_2^{2+}$ , pH 4, 1 M NaCl).

hierbei jedoch nicht berücksichtigt). Der Unterschied bestand darin, dass diese Proben zusätzlich 11,25 mM  $\text{UO}_2^{2+}$  enthielten. Von den aufgenommenen Spektren der  $\text{UO}_2^{2+}$ -haltigen Proben wurden die entsprechenden Spektren der  $\text{UO}_2^{2+}$ -freien Proben abgezogen. Diese Herangehensweise wurde unter anderem von Heller *et al.* verwendet.[216] Sie erleichtert die Auswertung, da nur Signale sichtbar sind, welche durch die Wechselwirkung zwischen Ligand und  $\text{UO}_2^{2+}$  hinzukommen (positive Banden) bzw. verschwinden (negative Banden). Neben der pH-Reihe wurde eine Konzentrationsreihe bei gleicher  $\text{UO}_2^{2+}$ -Konzentration und pH 4 präpariert, jedoch mit variierendem  $\text{UO}_2^{2+}$ -zu-NaISA (M:L)-Verhältnis. Die Differenzspektren der beiden Testreihen sind in Abbildung 5.10 dargestellt.

Informationen hinsichtlich struktureller Änderungen des ISA-Moleküls durch die Wechselwirkung mit  $\text{UO}_2^{2+}$  spiegeln sich im Bereich zwischen 1800 und 1000  $\text{cm}^{-1}$  wieder (Abbildung 5.10a, b, d und e). In den Spektren der pH-Serie sind negative Banden bei 1724, 1240, 1125 und 1070  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen, welche besonders bis pH 3,4 präsent sind. Diese Banden gehören zu HISA. Das bedeutet, dass in Gegenwart von  $\text{UO}_2^{2+}$  weniger HISA in Lösung ist. Im gleichen pH-Bereich sind deutliche positive Banden bei 1765, 1209 sowie 1055  $\text{cm}^{-1}$  vorhanden. Diese wiederum zeigen eine erhöhte ISL-Konzentration in Anwesenheit von  $\text{UO}_2^{2+}$ . Diese Tatsache ist im Einklang mit den Erkenntnissen aus Abschnitt 5.2, da sie die schnellere Kinetik der Umwandlung von

HISA zu ISL in Anwesenheit von  $\text{UO}_2^{2+}$  widerspiegeln. Ebenso ist die gleiche Position der ISL-Banden eine Bestätigung, dass diese Form nicht mit  $\text{UO}_2^{2+}$  wechselwirkt. Die positive Bande in der pH-Reihe bei  $1351\text{ cm}^{-1}$  korreliert mit den Banden der Lactonform. Mittels NMR-Messungen konnte gezeigt werden, dass  $\text{UO}_2^{2+}$  mit HISA im Bereich der Carboxygruppe wechselwirkt (vgl. Abschnitt 5.2.1). Die Koordination von  $\text{UO}_2^{2+}$  an das Carbonyl-Sauerstoffatom führt zu einer Schwächung der C=O-Bindung. Dies wird anhand der verringerten Elektronendichte entlang der C=O-Bindung im HISA-Molekül in Abbildung 5.5 deutlich. Im IR-Spektrum bedeutet dies eine Verschiebung der C=O-Bande hin zu niedrigeren Energien und damit Wellenzahlen, da weniger Energie notwendig ist, um diese Schwingung anzuregen. Somit sind diese bisher angesprochenen Banden auf die Wechselwirkung zwischen HISA und  $\text{UO}_2^{2+}$  sowie dem damit verbundenen Effekt auf die Lactonbildung zurückzuführen.

Weitere positive Banden in der pH-Reihe sind bei  $1608$ ,  $1385$  und  $1110\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Diese Banden treten nicht in den Einzelkomponentenspektren von ISL, HISA oder ISA auf, korrelieren jedoch mit der sukzessiven Verschiebung der asymmetrischen Streckerschwingung ( $\nu_3$ ) der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit. Wie bereits im Zusammenhang mit Abbildung 5.8 beschrieben wurde, ist dies auf die Schwächung der  $\text{U}-\text{O}_{\text{ax}}$ -Bindung durch die Koordination von organischen Liganden in der äquatorialen Ebene von  $\text{UO}_2^{2+}$  zurückzuführen. Somit sind die zu Beginn dieses Absatzes genannten positiven Banden ISA-Molekülen zuzuordnen, welche an  $\text{UO}_2^{2+}$  koordinieren. Während die Banden im Bereich zwischen  $1150$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$  auf die Beteiligung von C–OH-Gruppen bei der Komplexbildung hinweisen, stammen die Banden bei  $1608$  und  $1385\text{ cm}^{-1}$  von der symmetrischen ( $\nu_{\text{sym}}$ ) und asymmetrischen ( $\nu_{\text{asym}}$ ) Streckerschwingung der deprotonierten Carboxygruppe. Wie bereits angesprochen zeigt deren Verschiebung im Vergleich zur  $\text{UO}_2^{2+}$ -freien Lösung die Wechselwirkung mit  $\text{UO}_2^{2+}$ . Die Differenz zwischen diesen beiden Schwingungsbanden,  $\Delta\nu$ , dient häufig dazu, das Bindungsmotiv der Carboxygruppe zu identifizieren. Eine genauere Diskussion erfolgt in Abschnitt 5.4.3.  $\Delta\nu$  beträgt in der pH-Reihe  $223\text{ cm}^{-1}$ .

Ein signifikanter Unterschied zwischen der pH-Reihe und der Konzentrationsreihe ist das Fehlen der positiven ISL-Banden sowie der Bande bei  $1351\text{ cm}^{-1}$ . Dies ist jedoch im Einklang mit dem säurekatalysierten Reaktionsmechanismus der Lactonbildung. Des Weiteren ist der Anteil an ISA unter diesen Bedingungen deutlich höher (vgl. Abbildung 5.2). Somit unterdrücken die Mesomeriestabilisierung der deprotonierten Carboxygruppe sowie die Komplexbildung von ISA mit  $\text{UO}_2^{2+}$  die Bildung des Lactons. Auch in der Konzentrationsreihe deuten die Änderungen im Bereich zwischen  $1150$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$  auf die Beteiligung von C–OH-Gruppen bei der Komplexbildung hin.  $\Delta\nu$  ist mit  $232\text{ cm}^{-1}$  etwas größer als in der pH-Reihe.

$\nu_3$  der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit ist bei pH 1,1 in der pH-Reihe bei  $960\text{ cm}^{-1}$  zu finden (Abbildung 5.10 c). Die Werte  $962$  bzw.  $960\text{ cm}^{-1}$  wurden in der Literatur für das  $\text{UO}_2^{2+}$ -Aquoion angegeben.[154, 189, 217] Da weder große Mengen an HISA noch ISA bei

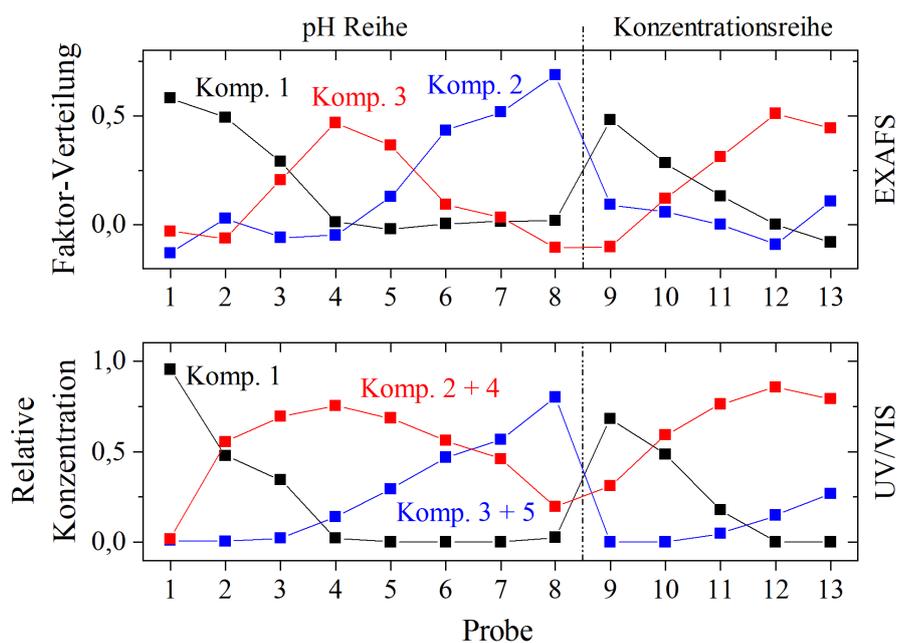
diesem pH vorliegen, sondern hauptsächlich ISL (vgl. Abbildung 5.2), ist es nicht überraschend, dass das Aquoion unter diesen Bedingungen dominiert. Mit steigendem pH-Wert ist eine sukzessive Verschiebung zunächst zu  $944$  und dann zu  $920\text{ cm}^{-1}$  zu verzeichnen. Im Gegensatz dazu ist das Aquoion bei einem M:L-Verhältnis von 2:1 bei pH 4 bereits kaum mehr vorhanden (Abbildung 5.10 f). Stattdessen dominiert eine Spezies mit einer Bande bei  $934\text{ cm}^{-1}$ . Diese initiale Verschiebung bei der Konzentrationsreihe ist deutlich größer als bei der pH-Reihe. Mit zunehmendem M:L-Verhältnis verschiebt sich die Bande weiter zu  $920\text{ cm}^{-1}$ . Dies wiederum ist identisch mit der pH-Reihe, was auf eine ähnliche Koordinationssphäre hinweist. Die unterschiedliche initiale Verschiebung hingegen ist ein Indiz für verschiedene initial gebildete Komplexe und damit unterschiedliche Komplexbildungsmechanismen, welche von der eingesetzten NaISA-Konzentration abhängen. Eine vergleichbare Beobachtung wurde bereits bei der Auswertung der UV/VIS-Spektren gemacht (vgl. Abschnitt 5.3.1).

#### 5.4.2 Identifizierung von Spezies mit ähnlichen strukturellen Eigenschaften mittels EXAFS- und UV/VIS-Spektroskopie

Um weitere strukturell relevante Informationen der gebildeten Komplexe zu erhalten, wurden  $15\text{ mM UO}_2^{2+}$ -Lösungen in Gegenwart von NaISA mittels EXAFS untersucht. Es wurde auch hier eine Konzentrations- und eine pH-Reihe präpariert (experimentelle Details in Abschnitt 3.3.5). Von den gleichen Proben wurden UV/VIS-Spektren aufgenommen. Durch den Vergleich der Verteilung der EXAFS- und UV/VIS-Komponenten sollten jene Komponenten mit ähnlichen strukturellen Eigenschaften identifiziert werden.

Die EXAFS- und UV/VIS-Spektren (Abbildung A17 und Abbildung A15) wurden mittels ITFA ausgewertet. Bei der Auswertung der EXAFS-Spektren wies die Indikatorfunktion (IND) ein Minimum bei  $n = 3$  auf. Dies spricht für drei strukturell unterschiedliche Umgebungen der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit und daher dominante Struktur motive. Die Anwendung der VARIMAX-Funktion erlaubt eine qualitative Abschätzung der Verteilung dieser Motive innerhalb der gemessenen Proben, was in Abbildung 5.11 (oben) dargestellt ist. Basierend auf den Erkenntnissen aus Abschnitt 5.3.1 wurden die UV/VIS-Spektren der Proben, unter Verwendung der Einzelkomponentenspektren in Abbildung A13, mittels ITFA ausgewertet. Die Spektren sowie die Verteilung der fünf Spezies sind in Abbildung A15 dargestellt.

Die unterschiedliche Anzahl der mittels EXAFS und UV/VIS identifizierten Spezies (drei und fünf) kann mit der unterschiedlichen Sensitivität der Methoden begründet werden. EXAFS-Signale hängen ausschließlich von der strukturellen Umgebung in unmittelbarer Nähe des betrachteten Zentralatoms ab. Daher ist die geringere Anzahl der mittels EXAFS identifizierten Komponenten ein Hinweis darauf, dass einige der UV/VIS-Komponenten strukturelle Ähnlichkeiten besitzen. Deren Identifizierung erfolgte durch den Vergleich der VARIMAX-Verteilung der Strukturkomponenten (Ab-

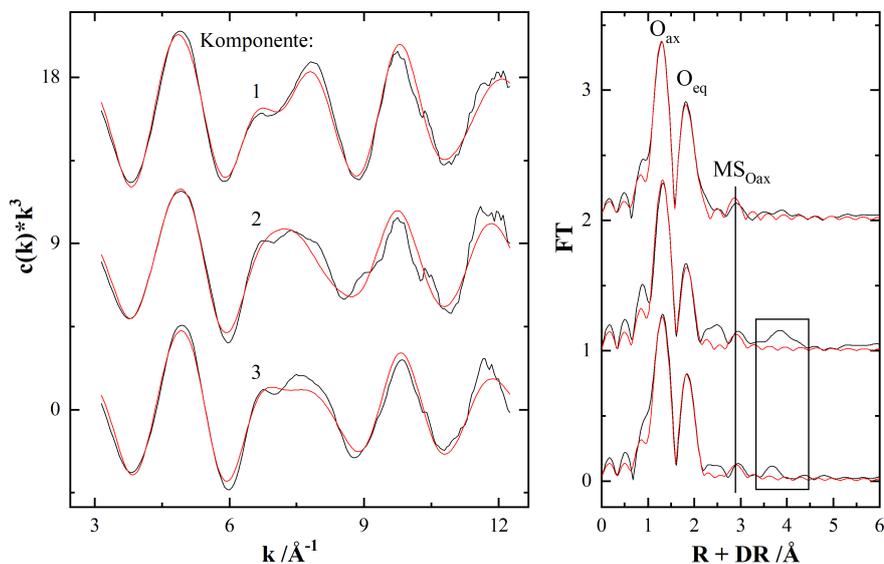


**Abbildung 5.11:** Identifikation strukturell ähnlicher Komponenten mittels EXAFS und UV/VIS-Spektroskopie: (oben) VARIMAX-Verteilung der drei EXAFS-Komponenten (1 schwarz; 2 blau, 3 rot), (unten) mittels ITFA berechnete relative Konzentrationen der UV/VIS-Komponenten (1 schwarz, 2+4 rot, 3+5 blau). Die Probennummern beziehen sich auf Tabelle 3.3.

bildung 5.11 oben) mit der Verteilung der UV/VIS-Komponenten. Nur wenn die relativen Konzentrationen der UV/VIS-Komponenten 2 und 4 bzw. 3 und 5 addiert werden, folgen die EXAFS-basierte VARIMAX-Verteilung sowie die UV/VIS-basierten relativen Konzentrationen dem gleichen Trend (vgl. Abbildung 5.11 oben vs. unten). Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die mittels UV/VIS identifizierten Komponenten 2 und 4 bzw. 3 und 5 strukturelle Ähnlichkeiten aufweisen.

Um die EXAFS-Spektren der drei Komponenten zu isolieren wurde, die ITT-Funktion angewandt, wobei die mittels UV/VIS bestimmten relativen Konzentrationen verwendet und während der Iteration konstant gehalten wurden. Mit den damit erhaltenen Einzelkomponentenspektren konnten die gemessenen EXAFS-Spektren sehr gut reproduziert werden (vgl. Abbildung A17), was die Korrektheit der Behandlung der UV/VIS-Daten unterstreicht. Die Shell-Fits der isolierten Spektren und die resultierenden EXAFS-Strukturparameter sind in Abbildung 5.12 gezeigt sowie in Tabelle 5.9 zusammengefasst. Der multiple Streupfad  $\text{U}-\text{O}_{\text{ax1}}-\text{U}-\text{O}_{\text{ax2}}$  (MS von  $\text{O}_{\text{ax}}$ ) entlang der axialen Sauerstoffatome ( $\text{O}_{\text{ax}}$ ) der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit wurde bei dem Fit berücksichtigt, während der radiale Abstand ( $R$ ) und der Debye-Waller Faktor ( $\sigma^2$ ) als zweifach den entsprechenden Werten  $R$  und  $\sigma^2$  von  $\text{O}_{\text{ax}}$  gesetzt wurden.

Die strukturellen Parameter von Komponente 1 stimmen mit den Literaturwerten für den  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ -Komplex überein.[85] Für alle Komponenten wurde eine Koordinationszahl an äquatorialen Sauerstoffatomen  $\text{O}_{\text{eq}}$  von fünf ermittelt. Der Abstand

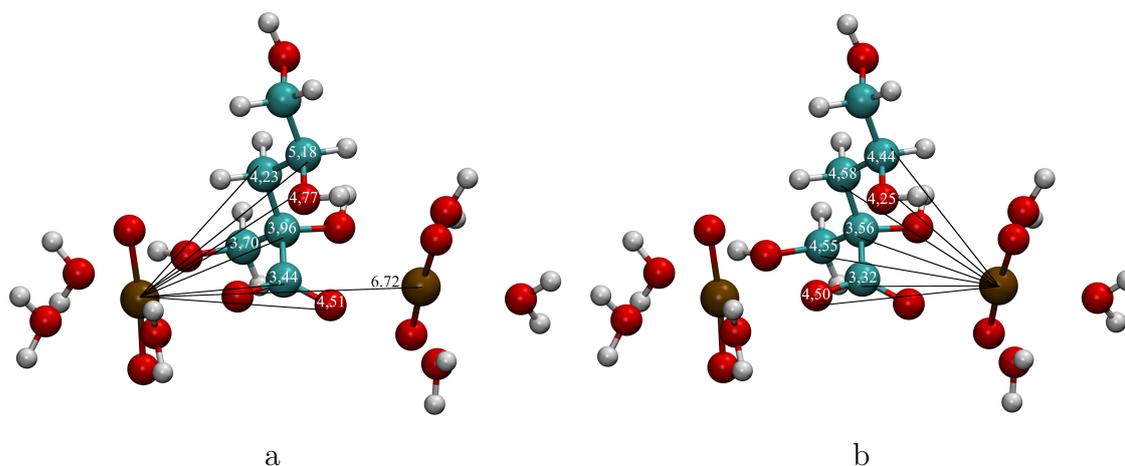


**Abbildung 5.12:** U L<sub>III</sub>-Kanten EXAFS-Spektren und dazugehörige FT der isolierten Einzelkomponenten (schwarz) mit entsprechendem Shell-Fit (rot, vgl. Tabelle 5.9).

**Tabelle 5.9:** EXAFS-basierte Strukturparameter für die isolierten Einzelkomponenten.

Komponente	Schale	Koordinationszahl	R / Å	$\sigma^2$ / Å <sup>2</sup>	$\Delta E_0$ / eV
1	O <sub>ax</sub>	2*	1,762(1)	0,0010(1)	3,1(3)
			1,764[85]	0,0013[85]	
	MS von O <sub>ax</sub>	/2	/3,524	/0,002	/3,1
	O <sub>eq</sub>	5,2(3)	2,414(3)	0,0073(5)	/3,1
		5,1[85]	2,403[85]	0,0067[85]	
2	O <sub>ax</sub>	2*	1,782(2)	0,0015(2)	1,8(6)
	MS von O <sub>ax</sub>	/2	/3,564	/0,0030	/1,8
	O <sub>eq</sub>	4,7(5)	2,364(7)	0,0011(1)	/1,8
3	O <sub>ax</sub>	2*	1,772(2)	0,0020(2)	3,2(4)
	MS von O <sub>ax</sub>	/2	/3,544	/0,0040	/3,2
	O <sub>eq</sub>	4,9(3)	2,380(4)	0,0079(7)	/3,2

\*: festgehaltene Parameter; /: verlinkte Parameter; R: radialer Abstand;  $\sigma^2$ : Debye-Waller Faktor;  $\Delta E_0$ : Verschiebung des Energieschwellenwerts; Standardabweichung ist in Klammern angegeben; Amplituden-Reduktions Faktor  $S_0^2$ ; MS: Multipler Streupfad (U–O<sub>ax1</sub>–U–O<sub>ax2</sub>)



**Abbildung 5.13:** Abstände von U- zu C- und O-Atomen eines koordinierenden ISA-Moleküls in einem 2:1-Komplex: Abstände im Sechsring- (a) und Fünfring- (b).

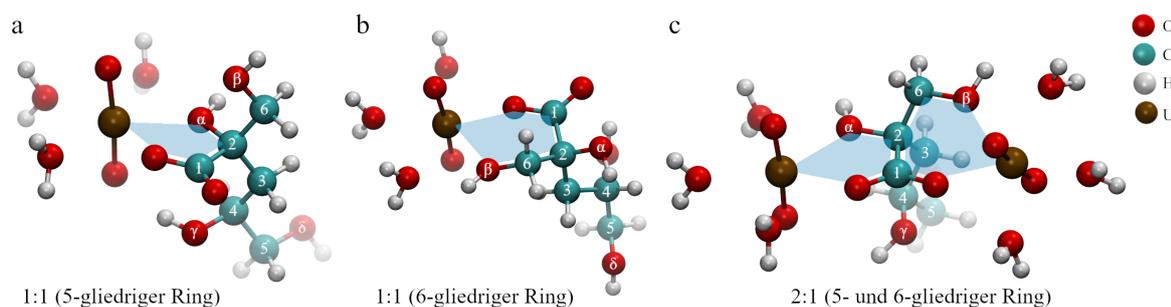
ist jedoch bei Komponente 2 und 3 mit 2,36 Å bzw. 2,38 Å deutlich kleiner als bei Komponente 1, bei welcher der Abstand 2,41 Å beträgt. Dies ist auf eine Wechselwirkung mit ISA zurückzuführen. Im Fall von Komponente 2 und 3 ist des Weiteren ein Signal zwischen 3,35 und 4,46 Å in der FT zu erkennen (vgl. Abbildung 5.12). Dies kann mit verschiedenen einfach- sowie mehrfach-Streupfaden erklärt werden. Abbildung 5.13 zeigt Abstände vom U-Atom zu C- und O-Atomen eines als Sechsring- (a) oder Fünfring-koordinierendes (b) ISA-Moleküls<sup>10</sup>. Aufgrund der großen Anzahl an sich überlappenden Effekten wurde dies bei dem Shell-Fit nicht berücksichtigt. Der U–U-Abstand in diesem Komplex liegt bei 6,72 Å und damit außerhalb dieses Bereichs.

### 5.4.3 Ableitung von dominanten Struktureinheiten

In den aufgenommenen NMR-Spektren wurde eine deutliche Verschiebung der  $\text{C}_1$ -,  $\text{C}_2$ - und  $\text{C}_6$ -Signale beobachtet (Tabelle 5.8). Die Verschiebung zum Tieffeld spiegelt die verringerte Elektronendichte an den entsprechenden C-Atomen durch die elektronenziehende Wirkung von  $\text{UO}_2^{2+}$  wider. Daher zeigen die deutlich verschobenen Signale die Beteiligung der  $\text{C}_1\text{OO}^-$ -,  $\text{C}_2\text{-OH}$ - und  $\text{C}_6\text{-OH}$ -Gruppen an der Koordination der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit. Im Gegensatz dazu zeigen die NMR-Daten zudem, dass die  $\gamma$ - ( $\text{C}_4\text{-OH}$ ) und  $\delta$ -Hydroxygruppen ( $\text{C}_5\text{-OH}$ ) nicht an der Koordination beteiligt sind, da hier keine signifikante Veränderung durch die Anwesenheit von  $\text{UO}_2^{2+}$  festgestellt wurde.

Die Kombination von NMR- mit ATR-FTIR-Daten erlaubt einen detaillierten Rückschluss auf die dominanten Bindungsmotive in den gebildeten  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Komplexen. Zunächst sprechen die deutlichen Veränderungen im Bereich von 1150 und 1000  $\text{cm}^{-1}$

<sup>10</sup>Dieser Komplex wurde verwendet, da hier das Fünfring- und Sechsring-Motiv kombiniert wird. Außerdem deuten die experimentellen Ergebnisse darauf hin, dass dieser Komplex in Lösung vorliegt, was in Abschnitt 5.4.3 und 5.5 ausführlich diskutiert wird.



**Abbildung 5.14:** DFT-optimierte Strukturen der dominanten Bindungsmotive in  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Komplexen.

auch hier für die Beteiligung der Hydroxygruppen, da in diesem Bereich die C–OH-Streckschwingungen auftreten. Des Weiteren spiegelt die Verschiebung der asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingung der  $\text{C}_1\text{OO}^-$ -Gruppe ( $\nu_{as}$  und  $\nu_{sym}$ ) die Beteiligung dieser funktionellen Einheit wider. Die Veränderung der Differenz zwischen  $\nu_{as}$  und  $\nu_{sym}$  ( $\Delta\nu$ ) im Vergleich zum  $\text{UO}_2^{2+}$ -freien System, wird häufig zur genaueren Beschreibung der Koordination der Carboxygruppe verwendet.[179, 189, 218, 219] Eine Verkleinerung von  $\Delta\nu$  spricht für eine bidentate Koordination der Carboxygruppe, bei der beide O-Atome an das Metallzentrum koordinieren. Da dies jedoch nicht beobachtet wurde, kann dieses Bindungsmotiv ausgeschlossen werden. Die beobachtete Vergrößerung von  $\Delta\nu$  deutet vielmehr auf eine monodentate Koordination der Carboxygruppe hin, bei der ein O-Atom an das Metallzentrum koordiniert. Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Bindungsmodi liegt in dem unterschiedlichen Einfluss auf die Geometrie der Carboxygruppe. Während die monodentate Bindung besonders die C–O-Bindungslängen beeinflusst, hat die bidentate Koordination einen signifikanten Einfluss auf den O–C–O-Bindungswinkel.[220] Für ein verbrückendes Bindungsmotiv, bei dem jedes O-Atom der Carboxygruppe ein separates Metallzentrum bindet, wurde postuliert, dass  $\Delta\nu$  entweder kleiner wird oder unverändert bleibt.[179, 218] Deacon und Phillips führten ebenso Beispiele auf, bei denen  $\Delta\nu$  größer war, sodass dieses verbrückende Bindungsmotiv basierend auf den NMR- und ATR-FTIR-Daten nicht ausgeschlossen werden kann.[219]

Zusammenfassend ergeben sich daher drei potentielle dominante Bindungsmotive für  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Komplexe, welche in Abbildung 5.14 dargestellt sind: (a) monodentate Koordination der Carboxygruppe und der  $\alpha$ -Hydroxygruppe ( $\text{C}_2\text{–OH}$ , 5-gliedriger Ring), (b) monodentate Koordination der Carboxygruppe und der  $\beta$ -Hydroxygruppe ( $\text{C}_6\text{–OH}$ , 6-gliedriger Ring) und (c) die Carboxygruppe verbrückt zwei  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheiten, wobei eine davon an die  $\alpha$ - und die andere an die  $\beta$ -Hydroxygruppe bindet.

Die Bindungsmotive in Abbildung 5.14 sind im Einklang mit der generellen Ansicht in der Literatur, dass die Hydroxygruppen neben der Carboxygruppe eine wichtige Rolle bei der Koordination des Metallzentrums spielen. Birjkumar *et al.* berücksichtigten den 5- und 6-gliedrigen Ring in ihren theoretischen Berechnungen und zeigten, dass der

Energieunterschied unter sauren Bedingungen zu klein ist, um die Existenz einer der beiden Motive ausschließen zu können.[57] Diese Tatsache ist allem Anschein nach auf die lineare und damit sterisch anspruchsvollere Struktur der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit zurückzuführen. Für  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  und  $\text{Pu}^{4+}$  als sphärische Koordinationszentren wurde neben der Carboxy- und  $\alpha$ -, auch die Beteiligung der  $\gamma$ -Hydroxygruppe ( $\text{C}_4\text{-OH}$ ) postuliert, sodass das Metallzentrum in einer Art Nest von koordinierende O-Atomen sitzt.[31, 40, 47] Im Fall der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit ist die Koordination von Liganden aufgrund der axialen O-Atome maßgeblich auf die äquatoriale Ebene beschränkt (Abschnitt 2.4.1). Aus diesem Grund ist die Koordination eines weiteren O-Atoms des ISA-Moleküls nicht möglich. Dies wird auch anhand von Abbildung 5.14 a deutlich. Aufgrund der sterischen Hinderung durch die axialen O-Atome, kann die  $\gamma$ -Hydroxogruppe nicht an das zentrale U-Atom koordinieren.

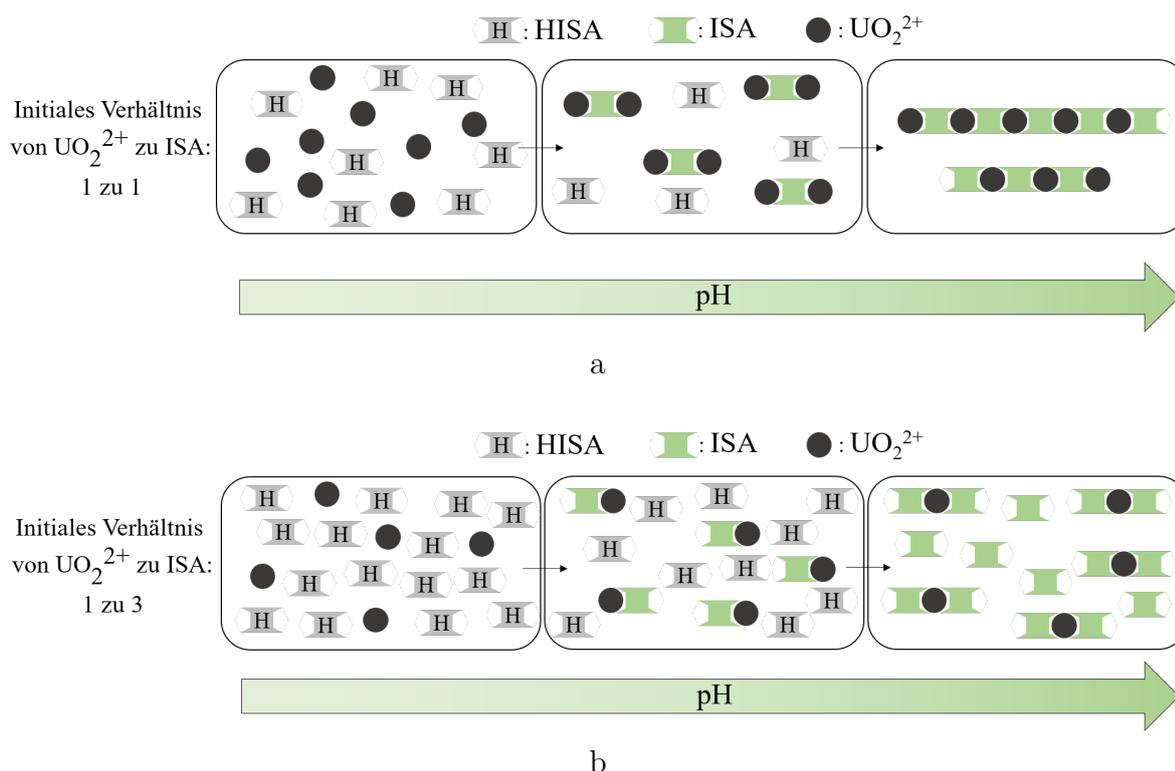
Da die Möglichkeit einer dreifachen Koordination des Urans unter Beteiligung der  $\gamma$ -Hydroxygruppe aus sterischen Gründen ausgeschlossen werden kann, scheint der energetische Unterschied zwischen der zweifachen Koordination durch die Carboxygruppe und der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Hydroxygruppe nicht signifikant zu sein, sodass Beide in Lösung existieren. Damit sind die theoretischen Befunde von Birjkumar *et al.* für die Koexistenz des 5- und -6-gliedrigen Ringes als Bindungsmotiv und die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit im Einklang.

Das verbrückende Bindungsmotiv in Abbildung 5.14 c konnte experimentell nicht ausgeschlossen, aber auch nicht direkt nachgewiesen werden, da es die beiden Struktur motive 5- und 6-gliedriger Ring vereint. Basierend auf dem experimentellen Nachweis der beiden Bindungsmotive ist die Möglichkeit zur Verbrückung von  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheiten durch ISA der naheliegendste Ansatz, die nachgewiesenen polynuklearen Spezies (Abschnitt 5.3.2) sowie die mittels UV/VIS-Spektroskopie bestimmte Speziation (Abschnitt 5.3.1) zu erklären.

## 5.5 Ableitung von Bildungsmechanismen der $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Komplexe

Basierend auf den umfassenden Ergebnissen aus den vorangegangenen Abschnitten ist es nun möglich, die Bildung der  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Komplexe auf molekularer Ebene zu beschreiben sowie die identifizierten Spezies genau zuzuordnen.

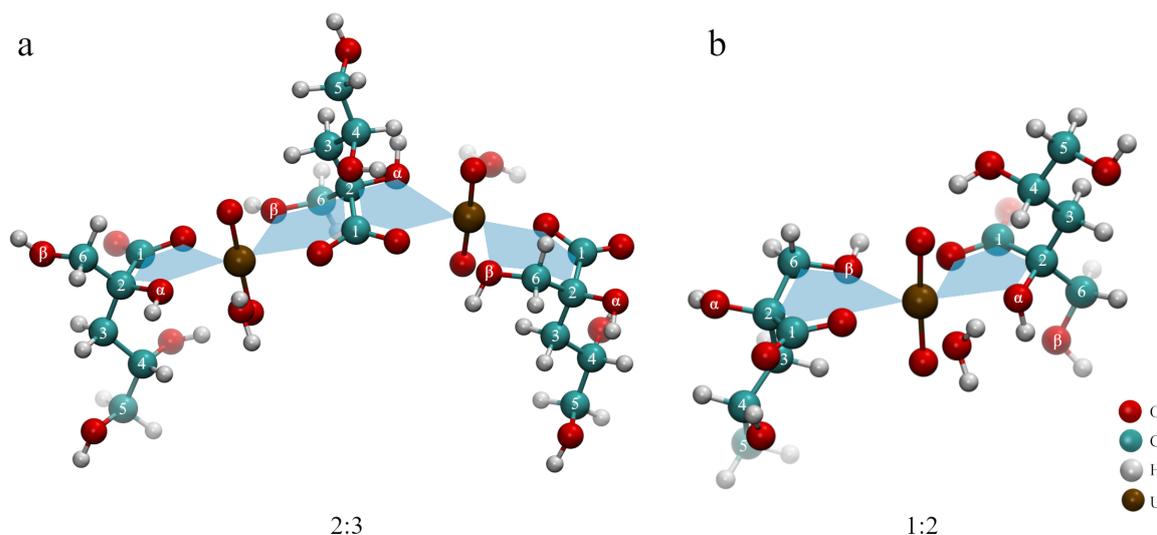
UV/VIS- und ATR-FTIR-Messungen deuteten bereits auf die Bildung verschiedener Spezies in Abhängigkeit vom  $\text{UO}_2^{2+}$ -zu-ISA-Verhältnis (M:L) in Lösung hin. Bei einem Verhältnis von 2:1 bildete sich mit steigendem pH eine Spezies mit einem Absorptionsmaximum bei 426,3 nm und einer asymmetrischen Streckschwingung der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit ( $\nu_3$ ) bei  $934\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 5.6 a und 5.10 f). Abbildung 5.6 f zeigt außerdem, dass das initiale  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ -Aquoion nahezu vollständig in diese Komponente umgewandelt wurde. Eine Schlüsselerkenntnis, um die Vorgänge zu verstehen, ist der experimentelle Nachweis von zwei Bindungsstellen pro ISA-Molekül. Damit ist bei einem M:L-Verhältnis von 2:1 in Lösung das Metall-zu-Bindungsstellen-Verhältnis



**Abbildung 5.15:** Bildungsmechanismen der  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Komplexe bei verschiedenen M:L-Verhältnissen: (a) Bildung von 2:1-Einheiten im ersten und Verbrückung dieser im zweiten Schritt; (b) Bildung von 1:1-Komplexen im ersten Schritt, wobei HISA die Bildung polynuklearer Spezies verhindert. Bildung von 1:2-Komplexen im zweiten Schritt.

1:1. Somit kann jedes  $\text{UO}_2^{2+}$  in Lösung eine Bindungsstelle besetzen und es würden Komplexe mit einer Stöchiometrie von 2:1 ( $\text{UO}_2^{2+}$ :ISA) gebildet. Dies ist im ersten Teil von Abbildung 5.15a schematisch dargestellt. Diese Hypothese ist im Einklang mit den Ergebnissen der ESI-MS-Messungen. In der Probe, welche ein Absorptionsmaximum bei 426,3 nm zeigt (M:L=2:1 und 1:1), wurden vorrangig Komponenten mit einem  $\text{UO}_2^{2+}$ :ISA-Verhältnis von 2:1 detektiert (Abbildung A14b und Tabelle 5.7). Unter Berücksichtigung der mittels EXAFS bestimmten generellen Koordinationszahl von fünf kann die erste Spezies  $[(\text{UO}_2)_2(\text{ISA})(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  zugeordnet werden. Die optimierte Struktur ist in Abbildung 5.14 c dargestellt.

Beim Übergang von einem zweifachen Überschuss von  $\text{UO}_2^{2+}$  zu äquimolaren Konzentrationen erhöht sich entsprechend das Metall-zu-Bindungsstellen-Verhältnis von 1:1 auf 1:2. Damit kann jedes  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ion zwei Bindungsstellen besetzen. Die Koordination eines zweiten ISA-Moleküls in der äquatorialen Ebene des  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ions ist mit einer weiteren Verschiebung des Absorptionsmaximums von 426,3 zu 438,3 nm verbunden (vgl. Abbildung 5.6 b). Gleichzeitig verschiebt sich  $\nu_3$  hin zu  $920\text{ cm}^{-1}$  (vgl. Abbildung 5.10 f). Somit kann die Verbrückung der initial gebildeten  $[(\text{UO}_2)_2(\text{ISA})(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Komplexe durch weitere ISA-Moleküle zur Bildung von polynuklearen Ketten mit



**Abbildung 5.16:** DFT-Optimierte Strukturen der limitierenden  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Spezies:  $[(\text{UO}_2)_2(\text{ISA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  (a) und  $[\text{UO}_2(\text{ISA})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (b). In beiden Fällen hat eine  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit zwei Bindungspartner in der äquatorialen Ebene.

der allgemeinen Zusammensetzung  $[(\text{UO}_2)_m(\text{ISA})_n(\text{H}_2\text{O})_x]^{2m-n}$  (mit  $m > 2$  und  $n = m + 1, m$  oder  $m - 1$ ) führen. Dieser Prozess ist im zweiten Schritt von Abbildung 5.15a dargestellt. Eine vergleichbare kettenartige Struktur wurde auch in der Kristallstruktur von  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  beobachtet.[221]

Je höher der Überschuss an ISA wird, desto kürzere Ketten sind notwendig um eine zweifache Koordination der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheiten zu erreichen. Kürzere Ketten bzw. kleinere polynukleare Spezies sind in Lösung möglicherweise stabiler als längere, wobei auch mit abnehmender Länge die positive Gesamtladung abnimmt. Dies ist im Einklang mit der 2:3 Stöchiometrie ( $\text{UO}_2^{2+}:\text{ISA}$ ), welche mittels UV/VIS und ESI-MS ermittelt wurde. Die optimierte Struktur eines  $[(\text{UO}_2)_2(\text{ISA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ -Komplexes ist in Abbildung 5.16 a dargestellt.

In Abschnitt 5.2 wurde gezeigt, dass  $\text{UO}_2^{2+}$  auch mit HISA wechselwirkt, was eine Konkurrenzreaktion zur Komplexbildung darstellt. Dies lässt sich aus dem Verlauf der aus den UV/VIS-Spektren gewonnenen Verteilung der dominanten Komponenten bei verschiedenen initialen M:L-Verhältnissen ableiten (Abbildung 5.6 f-j). Mit steigendem Überschuss an eingesetzter NaISA wird bei niedrigeren pH-Werten Komponente 4 mit einem Absorptionsmaximum bei 422,3 nm dominanter und unterdrückt die Bildung von Komponente 2 ( $[(\text{UO}_2)_2(\text{ISA})(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ). Da das Absorptionsspektrum der ATR-FTIR pH-Reihe bei pH 1,1 noch ein Maximum bei 414,3 nm aufweist und sich erst mit steigendem pH zu 422,3 nm verschiebt (vgl. Abbildung A14e), reicht HISA als schwächerer Ligand offensichtlich nicht aus, um diese Verschiebung hervorzurufen.  $\nu_3$  von  $\text{UO}_2^{2+}$  ist bei pH 1,1, bei dem ISL und HISA dominieren, noch bei  $960\text{ cm}^{-1}$  zu finden, was wiederum dem  $\text{UO}_2^{2+}$ -Aquoion zugeordnet werden kann. Das spricht dafür, dass Komponente

4 in den UV/VIS-Spektren generell  $[\text{UO}_2(\text{ISA})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ -Komplexen zugeordnet werden kann, wobei die Wassermoleküle mit schwächer gebundenen HISA-Molekülen austauschen können. Die Wahrscheinlichkeit ein HISA-Molekül in der äquatorialen Ebene einer  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit zu finden, steigt mit steigender NaISA-Konzentration, was den Verlauf der Speziation in Abbildung 5.6 f-j erklärt. Die Verweildauer eines HISA-Moleküls an einer  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit muss jedoch lange genug sein, um die tetraedrische Zwischenstufe beim Übergang von HISA zu ISL zu katalysieren. Dadurch verhindert die Wechselwirkung zwischen  $\text{UO}_2^{2+}$  und HISA die Bildung polynuklearer Spezies, was im ersten Schritt in Abbildung 5.15b dargestellt ist. Eine optimierte Struktur eines  $[\text{UO}_2(\text{HISA})(\text{ISA})(\text{H}_2\text{O})]^+$ -Komplexes ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Liegt dieser Komplex in Lösung vor und wird der pH erhöht, kommt es statt zur Lactonbildung zur Ausbildung eines neutralen  $[\text{UO}_2(\text{ISA})_2(\text{H}_2\text{O})]$ -Komplexes, dessen optimierte Struktur in Abbildung 5.16 a zu sehen ist. Dieser Komplex zeigt ebenso ein Absorptionsmaximum bei 438,3 nm sowie eine asymmetrische Streckschwingung der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit bei  $920\text{ cm}^{-1}$ .

Eine weitere Beobachtung, welche den Bildungsmechanismus untermauert, verbirgt sich hinter den UV/VIS-Spektren der  $\text{UO}_2^{2+}$ -haltigen Lösung des Experiments, bei dem die Bildung von ISL mittels NMR-Spektroskopie untersucht wurde (vgl. Abbildung A14c). Zu Beginn des Experiments, wo fast ausschließlich HISA vorliegt, liegt das Absorptionsmaximum bei 422,3 nm. Dies wurde dem  $[\text{UO}_2(\text{HISA})(\text{ISA})(\text{H}_2\text{O})]^+$ -Komplex zugeordnet. Mit der Zeit und damit auch mit abnehmender HISA-Konzentration verschiebt sich das Absorptionsmaximum zu höheren Wellenlängen in Richtung 426,3 nm. Dies kann mit der abnehmenden Anzahl an HISA-Molekülen begründet werden, welche die Bildung von polynuklearen Komplexen unterdrücken. Der Verlauf der Absorptionsspektren stellt also einen Übergang vom mittleren Zustand in Abbildung 5.15b zum mittleren in 5.15a dar.

Tabelle 5.10 fasst die spektroskopischen Parameter der identifizierten Komplexe zusammen. Es wird deutlich, dass die polynuklearen Spezies  $[(\text{UO}_2)_m(\text{ISA})_n(\text{H}_2\text{O})_x]^{2m-n}$  und  $[(\text{UO}_2)_2(\text{ISA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_1^+$  sowie der  $[\text{UO}_2(\text{ISA})_2(\text{H}_2\text{O})]$ -Komplex vergleichbare spektroskopische Parameter aufweisen, sodass sie basierend auf diesen Methoden nicht eindeutig unterschieden werden könnten. Diese spektroskopischen Gemeinsamkeiten lassen sich auf strukturelle Ähnlichkeiten zurückführen. Wie in Abbildung 5.16 ersichtlich wird, haben die  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheiten in beiden Spezies zwei Koordinationspartner in ihrer äquatorialen Ebene. Dass der Rückschluss von gemeinsamen strukturellen Eigenschaften auf vergleichbare spektroskopische Eigenschaften zulässig ist, zeigt die Kombination von EXAFS und UV/VIS (Abschnitt 5.4.2).

Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit kann geschlussfolgert werden, dass die Lactonform ISL keinen direkten Einfluss auf die Komplexbildung hat. Da sie jedoch in direktem Zusammenhang mit der Konzentration an HISA steht, sollte die Einstellung des HISA-ISL-Gleichgewichts bei der Bestimmung von thermodynamischen Daten

**Tabelle 5.10:** Zuordnung und spektroskopische Eigenschaften der identifizierten  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Spezies.

Komponente	Zugeordneter Komplex	Absorptionsmaximum / nm ( $\epsilon$ / $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\nu_3 (\text{UO}_2^{2+})$ / $\text{cm}^{-1}$
1	$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	414,3 (8,5)	960
2	$[(\text{UO}_2)_2(\text{ISA})(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	426,3 (42,8)	934
3	$[(\text{UO}_2)_m(\text{ISA})_n(\text{H}_2\text{O})_x]^{2m-n}$ <sup>a</sup> $[(\text{UO}_2)_2(\text{ISA})_3(\text{H}_2\text{O})_{21}]^+$	438,3 (72,0)	920
4	$[\text{UO}_2(\text{ISA})(\text{H}_2\text{O})_3]^{+b}$	422,3 (20,5)	944
5	$[\text{UO}_2(\text{ISA})_2(\text{H}_2\text{O})]$	438,3 (61,4)	920

<sup>a</sup> mit  $m > 2$  und  $n = m + 1, m$  oder  $m - 1$  <sup>b</sup> Wassermoleküle können mit einem oder mehreren HISA-Molekülen austauschen

unbedingt berücksichtigt werden. Der Vergleich der UV/VIS-Spektren der EXAFS-Proben direkt und 15 d nach der Präparation (Abbildung A14g und A14h) zeigt, dass die Einstellung keinen nennenswerten Einfluss auf die dominanten Spezies in Lösung hat. Die Wechselwirkung zwischen  $\text{UO}_2^{2+}$  und HISA und die damit verbundene Veränderung der Reaktivität des Liganden darf jedoch nicht aus den Augen verloren werden. Dies ist besonders wichtig bei Methoden, bei denen eben diese Reaktivität ausschlaggebend für die ermittelte Speziation ist. Dieser Aspekt spielt bei der Studie von Rao *et al.* im  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-System eine wichtige Rolle.[58]

## 5.6 Vergleich und Auseinandersetzung mit Literaturdaten

Während die Ergebnisse dieser Arbeit dahingehend mit den theoretischen Untersuchungen von Birjkumar *et al.* übereinstimmen, dass 5- und 6-gliedrige Ringe als dominante Bindungsmotive in Lösung koexistieren, konnten unter den gewählten experimentellen Bedingungen keine Hinweise auf eine bidentate Koordination der Carboxygruppe gefunden werden. Experimentelle Studien im  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-System sind rar. Rao *et al.* verwendeten Potentiometrie und Kalorimetrie um neben  $\text{Fe}^{3+}$  auch die Wechselwirkung von  $\text{UO}_2^{2+}$  mit ISA zu charakterisieren.[58] Basierend auf den potentiometrischen Daten postulierten Rao *et al.* die Bildung von  $[\text{UO}_2(\text{ISA})_n]^{2-n}$ -Komplexen mit  $n=1$  bis 3. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch geschlossen, dass maximal zwei ISA-Moleküle an eine  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit koordinieren. In Abschnitt 4.2 wurden potentiometrische Messungen und deren potentielle Unsicherheiten bereits ausgiebig diskutiert. Im  $\text{UO}_2^{2+}$ -AcO<sup>-</sup>-System konnte die Wechselwirkung zwischen  $\text{UO}_2^{2+}$  und AcOH nicht direkt gezeigt werden. Im Gegensatz dazu konnte die Wechselwirkung von  $\text{UO}_2^{2+}$  mit

HISA eindeutig nachgewiesen werden. Zum einen wurde gezeigt, dass sich die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale in Gegenwart von  $\text{UO}_2^{2+}$  verschieben und zum anderen wurde ein positiver Einfluss auf die Kinetik der Umwandlung von HISA zu ISL nachgewiesen. Am Ende von Abschnitt 5.2 wurde bereits diskutiert, dass durch die Lewis-Acidität des Urans auch die Elektronendichte am Proton der Carboxygruppe verringert wird (vgl. Abbildung 5.5). Der  $pK_S$ -Wert wäre entsprechend niedriger und der  $K_S$ -Wert höher. Welche Auswirkungen dies auf  $\bar{n}$ , die mittlere Anzahl an koordinierenden Ligandmolekülen pro Zentralatom, hat, wurde bereits in Abschnitt 4.2 diskutiert. Aufgrund der Diskrepanz zwischen den Ergebnissen von Rao *et al.* und dieser Arbeit, soll dies an dieser Stelle dennoch erneut hervorgehoben werden. Rao *et al.* verwendeten für die Berechnung von  $\bar{n}$  folgende Gleichung:

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L^-] \cdot (1 + K_S \cdot [H^+])}{C_M} \quad 5.6$$

In diesem Ansatz wird angenommen, dass  $K_S$  in Gegenwart von  $\text{UO}_2^{2+}$  konstant bleibt. Eine zu erwartende Erhöhung von  $K_S$  würde zu einem kleineren Wert im Zähler und damit zu kleineren Werten für  $\bar{n}$  führen. Somit kann die Diskrepanz auf die bei der Berechnung von  $\bar{n}$  nicht berücksichtigte, jedoch experimentell in dieser Arbeit nachgewiesene Wechselwirkung zwischen  $\text{UO}_2^{2+}$  und HISA sowie die damit einhergehende Veränderung der Reaktivität zurückgeführt werden.

Dementsprechend würde  $K_S$  einen Korrekturfaktor benötigen. Eine Quantifizierung des Effekts von  $\text{UO}_2^{2+}$  auf  $K_S$  ist zu diesem Zeitpunkt nicht möglich. Dahingehend sollten potentiometrische Messungen stets mit anderen Methoden kombiniert werden. Eine Möglichkeit in  $\text{UO}_2^{2+}$ -Systemen wären UV/VIS- oder TRLFS-Messungen. Es könnten zwei Titrationsexperimente parallel durchgeführt werden, wobei einmal die Protonenkonzentration und einmal das Absorptions- oder Lumineszenzspektrum gemessen wird. Die qualitative Interpretation hinsichtlich der Anzahl der gebildeten Spezies könnte dann unter Zuhilfenahme der spektroskopischen Daten auf ihre Sinnhaftigkeit überprüft werden.

In einer anderen Studie charakterisierten Warwick *et al.* die Wechselwirkung von divalenten Kationen, einschließlich  $\text{UO}_2^{2+}$ , mit ISA.[54] Die Stöchiometrie ( $\text{M}^{2+}$ :ISA) der gebildeten Komplexe wurde über Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Zu diesem Zweck wurden 1 mL Aliquote einer 0,1 M Metalllösung zu 20 mL einer 0,1 M NaISA-Lösung gegeben. In anderen Einheiten gesprochen wurden bei jedem Schritt 0,1 mmol Metall zu 2 mmol NaISA gegeben. Die Leitfähigkeit wurde nach jedem Schritt gemessen. Die  $\text{M}^{2+}$ :ISA-Stöchiometrie wurde anhand des Wendepunkts in der gemessenen Leitfähigkeit festgemacht. Für  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  wurde der Wendepunkt bei einer Zugabe von 20 mL Metalllösung gefunden. Dies entspricht der gleichen Menge an initial eingesetzter NaISA-Stoffmenge (2 mmol). Folglich wurde eine Stöchiometrie von 1:1 an-

genommen. Die gleiche Stöchiometrie wurde auch im Fall von  $\text{UO}_2^{2+}$  geschlussfolgert, obwohl der Wendepunkt bereits nach einer Zugabe von nur 10 mL gefunden wurde, was einer Stoffmenge von 1 mmol entspricht. An diesem Punkt ist das Verhältnis von  $\text{UO}_2^{2+}$  zu ISA jedoch 1:2. Dahingehend sollte für dieses System eine Stöchiometrie von 1:2 angenommen werden. Diese Interpretation ist wiederum im Einklang mit der Stöchiometrie, welche im Rahmen dieser Arbeit bei einem Überschuss von ISA postuliert wurde. Da man bei dem Titrationsexperiment von Warwick *et al.* von einem 20fachen Überschuss an ISA nach dem ersten Titrationsschritt ausgeht, untermauert die neu berechnete Stöchiometrie die Interpretation der Daten dieser Arbeit. Die 1:2 Stöchiometrie ist außerdem im Einklang mit Löslichkeitsuntersuchungen von Kobayashi *et al.*[52]

## 5.7 Schlussbemerkung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die Wechselwirkung zwischen  $\text{UO}_2^{2+}$  und ISA untersucht. Es wurden Methoden angewendet, welche die Charakterisierung des Systems von der Metall- und bzw. oder von der Ligandenseite erlaubten. Außerdem wurden aufgestellte Hypothesen durch theoretische Berechnungen untermauert. Einzig dieser Multimethodenansatz erlaubte die Identifizierung der dominanten Spezies sowie die Beschreibung der ablaufenden Prozesse auf molekularer Ebene.

Die neuen Erkenntnisse erweitern das generelle Verständnis bezüglich der Wechselwirkung des  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ions mit komplexen, organischen Liganden, was ein wichtiger Aspekt im Rahmen der Endlagerforschung ist. Sie lenken die Aufmerksamkeit jedoch unweigerlich auch auf andere Forschungsgebiete. In diesem Kontext ist als eines der zentralen Ergebnisse die Wechselwirkung von  $\text{UO}_2^{2+}$  mit der protonierten Form des Liganden zu nennen. Diese Wechselwirkung hat einen signifikanten Einfluss auf die chemischen Eigenschaften und somit auch auf die Reaktivität des Liganden. Die Beschreibung der Rolle der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit bei der Lactonbildung leistet einen Beitrag zu einem erweiterten Verständnis der katalytischen Aktivität. Jede neue Information kann in diesem Zusammenhang möglicherweise hilfreich sein, das Abfallprodukt Uran in der Zukunft sinnvoll in der chemischen Industrie einzusetzen. Auch die Chemie der ISA ist hiervon nicht ausgenommen. ISA, die als Nebenprodukt in großen Mengen bei der Papierherstellung entsteht, wurde bereits häufiger als Ausgangsstoff für chemische Synthesen von antibiotischen, antiviralen oder Stoffen mit anti-Tumor-Wirkung eingesetzt.[222–225] Dabei spielt auch die Lactonform eine zentrale Rolle. Eine neue Studie mit ISA zur Schutzgruppenchemie zeigt, wie wichtig die Untersuchung bezüglich der Reaktivität für einen potentiellen Einsatzes bei chemischen Synthesen ist.[226] Dahingehend ist auch die Beschreibung der veränderten Reaktivität von ISA im Rahmen dieser Arbeit von wesentlicher Bedeutung.

Um die katalytische Aktivität in diesem System genauer zu beschreiben, könnte der Frage nachgegangen werden, ob die axialen O-Atome der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit bei der Reak-

tion eine Rolle spielen. Abbildung 5.8 zeigt, dass sich eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Proton der  $\gamma$ -Hydroxygruppe und einem axialen O-Atom bildet. Diese wird dadurch verstärkt, dass die axialen O-Atome durch die Bildung des Komplexes eine erhöhte Elektronendichte besitzen. Als Folge der Wasserstoffbrückenbindung ist die Elektronendichte an dem O-Atom der Hydroxygruppe leicht erhöht. Unter Berücksichtigung des Lacton-Bildungsmechanismus (Abbildung 5.3) würde dies den nukleophilen Angriff erleichtern. Um die Frage nach der Beteiligung der axialen O-Atome zu beantworten, könnten analoge NMR-Experimente zur Verfolgung der Kinetik der Lactonbildung durchgeführt werden, wobei statt  $\text{UO}_2^{2+}$   $\text{U}^{4+}$  eingesetzt wird. Außerdem wäre es von Interesse, wie sich die katalytische Aktivität von  $\text{UO}_2^{2+}$  im angeregten Zustand verändert. Im angeregten Zustand ist  $\text{UO}_2^{2+}$  ein stärkeres Elektrophil als im Grundzustand. Die Lactonbildung könnte dahingehend unter dem zusätzlichen Einflussfaktor UV-Licht untersucht werden.

Da die Wechselwirkung zwischen  $\text{UO}_2^{2+}$  und HISA experimentell nachgewiesen werden konnte und sich dahingehend auch die Acidität der Carboxygruppe erhöht, erscheint die Potentiometrie als alleinstehende Methode zur Charakterisierung von Ligand-Metall-Wechselwirkungen in  $\text{UO}_2^{2+}$ -Systemen als ungeeignet. Zukünftige potentiometrische Untersuchungen sollten unbedingt mit spektroskopischen Methoden kombiniert und komplementär betrachtet werden. In  $\text{UO}_2^{2+}$ -Systemen bieten sich hier UV/VIS, IR und TRLFS an, um mittels Spektroskopie ein postuliertes Modell zu verifizieren.

Um das umfassende Verständnis im  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-System zu generieren, war es notwendig unter sauren Bedingungen zu arbeiten. Der Grund dafür ist, Konkurrenzreaktionen wie die Hydrolyse oder die Komplexbildung mit Carbonat möglichst zu unterbinden, sodass beobachtete spektroskopische Veränderungen nur auf die Wechselwirkung der beiden Komponenten  $\text{UO}_2^{2+}$  und ISA zurückzuführen sind. Nichtsdestotrotz können die Erkenntnisse dieser Arbeit genutzt werden, um Ergebnisse von Untersuchungen unter Endlager-relevanten Bedingungen zu interpretieren. Unter diesem Gesichtspunkt soll an dieser Stelle das zweite zentrale Ergebnis dieses Kapitels, die Fähigkeit von ISA Metallzentren zu verbrücken, hervorgehoben werden.

Im Rahmen der Masterarbeit von Paul Dullies zum Thema "*Untersuchungen zum Einfluss von Isosaccharinsäure auf die U(VI)-Rückhaltung an Ca-Bentonit unter alkalischen Bedingungen*" wurde gezeigt, dass enorm hohe Konzentrationen an ISA notwendig sind, um die Rückhaltung von  $\text{UO}_2^{2+}$  an Ca-Bentonit zwischen pH 8 und 13 negativ zu beeinflussen.[227]<sup>11</sup> Dies geschah erst bei einem  $\text{UO}_2^{2+}$ :ISA-Verhältnis von 1:100000. Mittels TRLFS-Spektren konnte gezeigt werden, dass das  $\text{UO}_2^{2+}$  in den Überständen als  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Komplex vorliegt, wobei eine genauere Charakterisierung nicht möglich war. Philipp *et al.* zeigten, dass negativ geladene  $\text{UO}_2^{2+}$ -Hydroxokomplexe vermit-

<sup>11</sup>Die Masterarbeit wurde am Institut für Ressourcenökologie angefertigt. Die Arbeit ist somit Teil des EU-Projektes MIND (Microbiology in Nuclear Waste Disposal) und des BMWi-Projektes GRaZ (Geochemische Radionuklidrückhaltung an Zementalterationsphasen.)

telt über  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen an die negativ geladene Bentonit-Oberfläche binden.[228] Ein ähnlicher Mechanismus ist auch für die  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Komplexe denkbar, welche sich zunächst in Lösung bilden. Diese können über die noch freie Bindungsstelle am ISA-Molekül an ein  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion koordinieren und dann ebenso an die Bentonit-Oberfläche binden. Ternäre und quarternäre Komplexe zusammen mit  $\text{Ca}^{2+}$  und ISA (und  $\text{OH}^-$ ) wurden bereits für Th und Pu postuliert.[30, 42, 48, 229] Bei sehr hohen Konzentrationen an ISA können dann auch die  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen vollständig in Form von  $\text{Ca}^{2+}$ -ISA-Komplexen vorliegen.[229, 230] Dies hätte zur Folge, dass keine  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen für die Verbrückung zwischen  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Komplex und der Bentonit-Oberfläche zur Verfügung stehen würden und so die Rückhaltung negativ beeinflusst wird.

In einer Studie von Tasi *et al.* wurde gezeigt, dass Pu-ISA-Kolloide einen maßgeblichen Einfluss auf die Löslichkeit von Pu haben.[47] Tasi *et al.* zeigten ebenfalls, dass die Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen destabilisierend auf die Kolloide wirkt, wobei dieser Effekt jedoch nicht erklärt werden konnte.[48] Es ist denkbar, dass die Pu-ISA-Kolloide durch die Verbrückung von Pu-Atomen durch ISA-Moleküle und damit durch die Bildung polynuklearer Komplexe in Lösung entstehen, welche sich dann zu Kolloiden zusammenlagern. Bei zusätzlichen  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen in Lösung, würden zusätzliche Bindungsstellen der ISA mit diesen besetzt werden. Infolge dessen stehen weniger Bindungsstellen für die Verbrückung von Pu-Atomen zur Verfügung, sodass es nicht zu Bildung von polynuklearen Komplexen und Kolloiden kommt.

Weiterführende Untersuchungen im  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-System, welche auf den Erkenntnissen dieser Arbeit aufbauen, lassen sich in drei Gruppen einteilen:

- Ausgehend von der synthetisierten NaISA-Lösung wurde versucht mit  $\text{UO}_2^{2+}$  Kristalle zu züchten, um das verbrückende Bindungsmotiv in einer Kristallstruktur nachzuweisen. Diese Versuche waren bisher nicht erfolgreich und führten lediglich zu amorphen Produkten. Möglicherweise sollte von der Lactonform ausgegangen werden, welche auch ohne  $\text{Na}^+$  hergestellt werden kann. Des weiteren könnten die Parameter Lösungsmittel, pH-Wert, M:L-Verhältnisse, Hintergrundelektrolyt sowie Temperatur variiert werden.
- Die Speziationsuntersuchungen können auf hohe pH-Werte und niedrigere  $\text{UO}_2^{2+}$ -Konzentrationen ausgedehnt werden. In einem ersten Schritt sollte überprüft werden, ob die in dieser Arbeit nachgewiesenen Spezies auch unter solchen Bedingungen vorliegen. Hier bietet sich die TRLFS an, da die Nachweisgrenze deutlich niedriger ist, als bei UV/VIS- oder ATR-FTIR-Spektroskopie. Es sollten zunächst unter sauren Bedingungen Referenzspektren der einzelnen Spezies aufgenommen werden, welche dann mit denen bei hohen pH-Werten bzw. niedrigeren Konzentrationen verglichen werden können.
- Basierend auf der umfassenden Beschreibung der Komplexbildungsmechanismen können nun exakte experimentelle Bedingungen gewählt werden, um thermody-

namische Größen zu bestimmen. Dabei können die Bedingungen (M:L-Verhältnis, pH) so gewählt werden, dass nur ein dominanter Prozess stattfindet. Damit könnte beispielsweise kalorimetrisch die Umwandlung von HISA zu ISL, die Bildung der  $[(\text{UO}_2)_2(\text{ISA})(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ - sowie  $[\text{UO}_2(\text{ISA})_2(\text{H}_2\text{O})]$ -Komplexe untersucht werden. Die Generierung neuer thermodynamischer Daten ist notwendig, da die bisherigen experimentellen Arbeiten im  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-System im Licht der neuen Erkenntnisse nicht belastbar erscheinen.

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Wechselwirkung zwischen  $\text{UO}_2^{2+}$  und den Cellulose-Abbauprodukten Acetat ( $\text{AcO}^-$ ) und  $\alpha$ -Isosaccharinsäure ISA untersucht. Acetat wird zwar bei dem abiotischen Abbau von Cellulose nur in sehr geringen Anteilen gebildet, besitzt jedoch als Modell für komplexe organische Liganden mit Carboxygruppen im Rahmen von Untersuchungen zur Metall-Ligand-Wechselwirkung eine besondere Bedeutung. Dementsprechend sollten Lücken hinsichtlich der spektroskopischen Charakterisierung der  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -Spezies geschlossen werden.

In der Literatur wurde bisher lediglich beschrieben, dass der  $[\text{UO}_2(\text{AcO})]^+$ -Komplex bei Zimmertemperatur nicht luminesziert, wobei das Auftreten von statischem und dynamischen Quenchen nachgewiesen wurde.[141] Der zugrundeliegende Quenching-Mechanismus konnte in einer Folgestudie, basierend auf theoretischen Berechnungen, nicht identifiziert werden.[142] Die experimentellen Bedingungen wurden in dieser Arbeit so gewählt, dass die drei in der Literatur beschriebenen  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -Komplexe erfasst werden sollten. Dies wurde unter Zuhilfenahme der UV/VIS-Spektroskopie parallel zu den Lumineszenzmessungen untersucht. Die Aufnahme von statischen und zeitaufgelösten Lumineszenzspektren erfolgte bei  $20^\circ\text{C}$  und bei  $-125^\circ\text{C}$ . Bei tiefen Temperaturen konnte eine intensive Lumineszenz des  $[\text{UO}_2(\text{AcO})]^+$ -Komplexes nachgewiesen werden. Um eine Erklärung für das Quenchen bei Zimmertemperatur zu finden, wurden theoretische Berechnungen durchgeführt, wobei Bindungsstärken sowie die Ladungen der einzelnen Atome im Grund- und niedrigsten angeregten Zustand berechnet wurden. So konnte gezeigt werden, dass die Anregung der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit zu einer Schwächung der  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -Bindung führt. Infolgedessen kann der Komplex im angeregten Zustand leichter dissoziieren und so die Anregungsenergie der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit strahlungslos abgegeben werden. Die Energiebarriere dieses dynamischen Prozesses kann jedoch bei tiefen Temperaturen nicht überwunden werden, was die Lumineszenz bei  $-125^\circ\text{C}$  erklärt. Somit konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals das Quenchen im  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -System beschrieben und so das generelle Verständnis photophysikalischer Prozesse in  $\text{UO}_2^{2+}$ -Systemen erweitert werden.

Im Rahmen der Lumineszenzmessungen konnte keine dritte  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -Spezies gefunden werden, weshalb bei der gleichen  $\text{UO}_2^{2+}$ -Konzentration ( $50\ \mu\text{M}$ ) UV/VIS-Messungen durchgeführt wurden. Die Auswertung erfolgte unter den Annahmen dass entweder zwei oder drei  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -Komplexe existieren. Die Bildung von nur zwei Komplexen war ausreichend, um die gemessenen UV/VIS-Spektren zu beschreiben. Dies stimmt jedoch nicht mit der generellen Annahme in der Literatur überein, dass es sich um drei Komplexe handelt. Dahingehend wurde die Potentiometrie als Ausgangspunkt dieser Annahme genau analysiert und unter Berücksichtigung der chemischen Eigenschaften der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit diskutiert. Ergebnisse aus anderen Studien deuten auf die Wechselwirkung von  $\text{UO}_2^{2+}$  mit der protonierten Form des Liganden, der Essigsäu-

re, hin. Diese wird jedoch bei der Auswertung potentiometrischer Daten und damit bei der Bestimmung der durchschnittlichen Anzahl koordinierender  $\text{AcO}^-$ -Moleküle pro  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit ( $\bar{n}$ ) nicht berücksichtigt. Eine Berücksichtigung würde zu niedrigeren Werten für  $\bar{n}$  führen, was den Widerspruch zwischen den Ergebnissen dieser und denen anderer Arbeiten erklären kann.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Wechselwirkung von  $\text{UO}_2^{2+}$  mit der Polyhydroxycarbonsäure  $\alpha$ -Isosaccharinsäure, dem Hauptprodukt des Cellulose-Abbaus, umfassend charakterisiert. Da die Untersuchungen unter sauren Bedingungen durchgeführt wurden, stellte die Umwandlung von der Säure- in die Lactonform einen wichtigen Aspekt in diesem System dar. Mittels NMR-Messungen konnte gezeigt werden, dass die Umwandlung der offenkettigen in die Lactonform des Liganden in Gegenwart von  $\text{UO}_2^{2+}$  deutlich schneller verläuft. Dabei wurde weiterhin gezeigt, dass dieser Effekt auf die Wechselwirkung zwischen  $\text{UO}_2^{2+}$  und der protonierten Form der  $\alpha$ -Isosaccharinsäure zurückzuführen ist. Die theoretisch berechnete Verschiebung der Elektronendichte, welche bei der Wechselwirkung der beiden Komponenten auftritt, lieferte die Erklärung für die katalytische Aktivität der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit bei der Lactonbildung. Durch die elektronenziehende Wirkung wird die Elektronendichte am C-Atom der Carboxygruppe verringert. Infolgedessen kann der nukleophile Angriff durch den sekundären Alkohol an dem aktivierten C-Atom leichter erfolgen, was den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei dieser intramolekularen Reaktion darstellt.

Die Identifizierung und Charakterisierung sowie die Beschreibung von Bildungsmechanismen von  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Komplexen auf molekularer Ebene erfolgte durch einen Multi-Methoden Ansatz. UV/VIS-, ATR-FTIR-, NMR-, EXAFS- und ESI-MS-Messungen in Kombination mit theoretischen Berechnungen erlaubten eine Beschreibung des Systems von der Metall- und der Ligandenseite aus. Basierend auf UV/VIS-Messungen wurden vier dominante  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Spezies identifiziert. Durch die komplementäre Anwendung von NMR- und ATR-FTIR- sowie der Kombination dieser Methoden mit UV/VIS-Spektroskopie konnten die strukturellen Eigenschaften der identifizierten Spezies bestimmt werden. Es wurde gezeigt, dass  $\text{UO}_2^{2+}$  an zwei verschiedenen Bindungsstellen eines ISA-Moleküls binden kann. Die Koordination erfolgt zum einen über ein O-Atom der Carboxygruppe und zum anderen über ein O-Atom der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Hydroxygruppe, sodass es sich bei den dominanten Bindungsmotiven um einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring handelt. Durch die Kombination von EXAFS- und UV/VIS-Spektroskopie wurden Spezies mit vergleichbaren Strukturmotiven identifiziert.

Sowohl UV/VIS- als auch ESI-MS-Messungen belegten die Bildung von polynuklearen Spezies. Die Bildung dieser Komplexe konnte mit der Existenz von zwei Bindungsstellen an einem ISA-Molekül erklärt werden. Ausgangspunkt für die Bildung von polynuklearen Spezies sind  $[(\text{UO}_2)_2(\text{ISA})]^{3+}$ -Komplexe. Es konnte gezeigt werden, dass die nachgewiesene Wechselwirkung zwischen  $\text{UO}_2^{2+}$  und HISA die Bildung dieser initialen Spezies sowie deren Verbrückung und infolgedessen auch die Bildung poly-

nuklearer Spezies unterdrückt. Basierend auf diesen neuen Erkenntnissen wurden zwei Komplexbildungsmechanismen, welche in erster Linie von dem  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Verhältnis in Lösung abhängen, identifiziert und beschrieben.

Diese Arbeit offenbart die Notwendigkeit der Kombination von verschiedenen Methoden zur Beschreibung von Metall-Ligand-Wechselwirkungen. Nur so konnte die komplexe Wechselwirkung von  $\text{UO}_2^{2+}$  mit ISA auf molekularer Ebene beschrieben sowie das Quenchen im  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -System aufgeklärt werden. Aus den neuen Erkenntnissen lassen sich aber auch neue vielversprechende Untersuchungen, unter anderem im Bezug auf die katalytische Aktivität der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Einheit oder auch hinsichtlich der Anwendung von theoretischen Berechnungen zur Generierung experimentell nicht oder nur schwer zugänglicher Informationen, ableiten. Ferner tragen die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse zu einem besseren Verständnis der Wechselwirkung von Uran mit Cellulose-Abbauprodukten bei und stellen damit einen wichtigen Baustein zur umfassenden Sicherheitsanalyse eines nuklearen Endlagers dar.

## Literaturverzeichnis

- [1] Q.-H. Hu, J.-Q. Weng, J.-S. Wang, *Journal of Environmental Radioactivity* **2010**, *101*, 426–437.
- [2] M. Denecke, N. Bryan, S. Kalmykov, K. Morris, F. Quinto in *Experimental and Theoretical Approaches to Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2018**, S. 378–444.
- [3] A. Manceau, M. A. Marcus, N. Tamura, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **2002**, *49*, 341–428.
- [4] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 2. Ed., (the "Gold Book"), zusammengestellt von A. D. McNaught und A. Wilkinson, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Onlineversion (2019) erstellt von S. J. Chalk.
- [5] K. Maher, J. R. Bargar, G. E. Brown, *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 3510–3532.
- [6] M. Bader, H. Moll, R. Steudtner, H. Lösch, B. Drobot, T. Stumpf, A. Cherkouk, *Environmental Science and Pollution Research* **2019**, *26*, 9352–9364.
- [7] U. Gerber, R. Hübner, A. Rossberg, E. Krawczyk-Bärsch, M. L. Merroun, *PLOS ONE* **2018**, *13*, 1–20.
- [8] H. Moll, A. Cherkouk, F. Bok, G. Bernhard, *Environmental Science and Pollution Research* **2017**, *24*, 13497–13508.
- [9] U. Berner, *Waste Management* **1992**, *12*, 201–219.
- [10] A. Haworth, S. M. Sharland, C. J. Tweed, *MRS Proceedings* **1989**, *127*, 447–454.
- [11] D. Jacques, L. Wang, E. Martens, D. Mallants, *Cement and Concrete Research* **2010**, *40*, 1306–1313.
- [12] F. P. Glasser, *Mineralogical Magazine* **2001**, *65*, 621–633.
- [13] Kommission Lagerung hoch radioaktiver Abfallstoffe, *Verantwortung für die Zukunft - Ein faires und transparentes Verfahren für die Auswahl eines nationalen Endlagerstandorts (Abschlussbericht - K-Drs. 268)* **2016**.
- [14] P. N. Humphreys, A. Laws, J. Dawson, *A Review of Cellulose Degradation and the Fate of Degradation Products Under Repository Conditions (Report to NDA)* **2010**.
- [15] L. R. Van Loon, M. A. Glaus, *Experimental and Theoretical Studies on Alkaline Degradation of Cellulose and its Impact on the Sorption of Radionuclides (Technical Report 97-04)* **1998**.
- [16] L. R. Van Loon, M. A. Glaus, A. Laube, S. Stallone, *Journal of environmental polymer degradation* **1999**, *7*, 41–51.

- [17] M. A. Glaus, L. R. Van Loon, S. Achatz, A. Chodura, K. Fischer, *Analytica Chimica Acta* **1999**, *398*, 111–122.
- [18] M. A. Glaus, L. R. Van Loon, *Environmental Science & Technology* **2008**, *42*, 2906–2911.
- [19] I. Pavasars, J. Hagberg, H. Borén, B. Allard, *Journal of Polymers and the Environment* **2003**, *11*, 39–47.
- [20] C. J. Knill, J. F. Kennedy, *Carbohydrate Polymers* **2003**, *51*, 281–300.
- [21] Z. Wang in *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents, Part 1*, (Hrsg.: Z. Wang), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2010**, Kap. 72, S. 326–330.
- [22] L. R. Van Loon, M. A. Glaus, *Journal of environmental polymer degradation* **1997**, *5*, 97–109.
- [23] D. W. Haas, B. F. Hrutfiord, K. V. Sarkanen, *Journal of Applied Polymer Science* **1967**, *11*, 587–600.
- [24] L. R. Lynd, P. J. Weimer, W. H. van Zyl, I. S. Pretorius, *Microbiology and Molecular Biology Reviews* **2002**, *66*, 506–577.
- [25] N. M. Bassil, A. D. Bewsher, O. R. Thompson, J. R. Lloyd, *Mineralogical Magazine* **2015**, *79*, 1433–1441.
- [26] N. M. Bassil, N. Bryan, J. R. Lloyd, *The ISME Journal* **2015**, *9*, 310–320.
- [27] L. R. Van Loon, M. A. Glaus, *Experimental and Theoretical Studies on Alkaline Degradation of Cellulose and its Impact on the Sorption of Radionuclides (PSI-Bericht 98-07)* **1998**.
- [28] D. Rai, A. Kitamura, *Journal of Nuclear Science and Technology* **2016**, *53*, 459–467.
- [29] D. Rai, N. J. Hess, Y. Xia, L. Rao, H. M. Cho, R. C. Moore, L. R. Van Loon, *Journal of Solution Chemistry* **2003**, *32*, 665–689.
- [30] K. Vercammen, M. Glaus, L. R. Van Loon, *Radiochimica Acta* **2001**, *89*, 393–401.
- [31] C. Dudás, B. Kutus, É. Böszörményi, G. Peintler, Z. Kele, I. Pálinkó, P. Sipos, *Dalton Transactions* **2017**, *46*, 13888–13896.
- [32] M. R. González-Siso, X. Gaona, L. Duro, M. Altmaier, J. Bruno, *Radiochimica Acta* **2018**, *106*, 31–45.
- [33] P. L. Brown, S. Allard, C. Ekberg, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 5207–5213.
- [34] H. Cho, D. Rai, N. J. Hess, Y. Xia, L. Rao, *Journal of Solution Chemistry* **2003**, *32*, 691–702.

- [35] J. Tits, E. Wieland, M. Bradbury, *Applied Geochemistry* **2005**, *20*, 2082–2096.
- [36] L. R. Van Loon, M. A. Glaus, A. Laube, S. Stallone, *Radiochimica Acta* **1999**, *86*, 183–189.
- [37] N. Evans, P. Warwick, M. Felipe-Sotelo, S. Vines, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2012**, *293*, 725–730.
- [38] V. Diesen, K. Forsberg, M. Jonsson, *Journal of Hazardous Materials* **2017**, *340*, 384–389.
- [39] N. Evans, *Studies on metal  $\alpha$ -isosaccharinic acid complexes* **2003**, Dissertation, Loughborough University.
- [40] M. Randall, B. Rigby, O. Thomson, D. Trivedi, *Assessment of the effects of cellulose degradation products on the behaviour of europium and thorium (Report NNL (12) 12239)* **2013**.
- [41] K. Vercaemen, M. A. Glaus, L. R. Van Loon, *Radiochimica Acta* **1999**, *84*, 221–224.
- [42] E. Wieland, J. Tits, J. P. Dobler, P. Spieler, *Radiochimica Acta* **2002**, *90*, 683–688.
- [43] D. Rai, M. Yui, D. A. Moore, L. Rao, *Journal of Solution Chemistry* **2009**, *38*, 1573–1587.
- [44] G. M. N. Baston, M. M. Cowper, T. G. Heath, T. A. Marshall, S. W. Swanton, *Mineralogical Magazine* **2012**, *76*, 3381–3390.
- [45] E. Colàs Anguita, *Complexation of Th(IV) and U(VI) by polyhydroxy and poly-amino carboxylic acids* **2014**, Dissertation, Universitat Politècnica de Catalunya.
- [46] D. Rai, L. Rao, D. A. Moore, *Radiochimica Acta* **1998**, *83*, 9–13.
- [47] A. Tasi, X. Gaona, D. Fellhauer, M. Böttle, J. Rothe, K. Dardenne, R. Polly, M. Grivé, E. Colàs, J. Bruno, K. Källström, M. Altmaier, H. Geckeis, *Applied Geochemistry* **2018**, *98*, 247–264.
- [48] A. Tasi, X. Gaona, D. Fellhauer, M. Böttle, J. Rothe, K. Dardenne, R. Polly, M. Grivé, E. Colàs, J. Bruno, K. Källström, M. Altmaier, H. Geckeis, *Applied Geochemistry* **2018**, *98*, 351–366.
- [49] A. D. Moreton, *MRS Proceedings* **1992**, *294*, 753–758.
- [50] B. F. Greenfield, G. J. Holtom, M. H. Hurdus, N. O’Kelly, N. Pilkington, A. Rosevear, M. W. Spindler, S. J. Williams, *MRS Proceedings* **1995**, *353*, 1151–1158.
- [51] H. Rojo, M. García-Gutiérrez, T. Missana, H. Galán, *MRS Proceedings* **2012**, *1475*, 361–366.

- [52] T. Kobayashi, T. Sasaki, A. Kitamura, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2019**, *138*, 151–158.
- [53] P. Warwick, N. Evans, T. Hall, S. Vines, *Radiochimica Acta* **2004**, *92*, 897–902.
- [54] P. Warwick, N. Evans, S. Vines, *Radiochimica Acta* **2006**, *94*, 363–368.
- [55] D. Rai, M. Yui, D. A. Moore, *Journal of Solution Chemistry* **2012**, *41*, 1906–1921.
- [56] T. Kobayashi, T. Teshima, T. Sasaki, A. Kitamura, *Journal of Nuclear Science and Technology* **2017**, *54*, 233–241.
- [57] K. H. Birjkumar, N. D. Bryan, N. Kaltsoyannis, *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 5542–5552.
- [58] L. Rao, A. Y. Garnov, D. Rai, Y. Xia, R. C. Moore, *Radiochimica Acta* **2004**, *92*, 575–581.
- [59] I. Grenthe, J. Drozdzyński, T. Fujino, E. C. Buck, T. E. Albrecht-Schmitt, S. F. Wolf in *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements Volume 1*, (Hrsg.: L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger), Springer Netherlands, Dordrecht, **2011**, S. 253–698.
- [60] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie 102. Auflage*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, New York, **2007**.
- [61] L. Meitner, O. R. Frisch, *Nature* **1939**, *143*, 471–472.
- [62] O. Hahn, F. Strassmann, *Die Naturwissenschaften* **1939**, *27*, 11–15.
- [63] O. Hahn, F. Strassmann, *Die Naturwissenschaften* **1939**, *27*, 89–95.
- [64] Statistisches Bundesamt in *Statistisches Jahrbuch für die Bundesrepublik Deutschland*, **1992**, Kap. 9, S. 195–249.
- [65] Statistisches Bundesamt (Destatis) in *Statistisches Jahrbuch - Deutschland und Internationales*, **2019**, Kap. 22, S. 571–580.
- [66] Bundesregierung, Gesetz zur geordneten Beendigung der Kernenergienutzung zur gewerblichen Erzeugung von Elektrizität, **2002**.
- [67] Bundesregierung, Gesetz über die friedliche Verwendung der Kernenergie und den Schutz gegen ihre Gefahren (Atomgesetz - AtG), **2018**.
- [68] Bundesregierung, Gesetz zur Suche und Auswahl eines Standortes für ein Endlager für Wärme entwickelnde radioaktive Abfälle und zur Änderung anderer Gesetze (Standortauswahlgesetz - StandAG), **2013**.
- [69] Bundesregierung, Gesetz zur Fortentwicklung des Gesetzes zur Suche und Auswahl eines Standortes für ein Endlager für Wärme entwickelnde radioaktive Abfälle und anderer Gesetze, **2017**.

- [70] Bundesamt für die Sicherheit der nuklearen Entsorgung, Abfallarten ([https://www.base.bund.de/DE/themen/ne/abfaelle/arten/arten\\_node.html](https://www.base.bund.de/DE/themen/ne/abfaelle/arten/arten_node.html), Zugriff am 13.02.2020).
- [71] T. Pfalz, *Gutachten zur Ermittlung der Terminlage für das laufende Projekt Endlager Konrad durch den TÜV Rheinland* **2017**.
- [72] F. Noli, P. Tsamos, *Environmental Science and Pollution Research* **2018**, *25*, 12222–12233.
- [73] N. Haneklaus, Y. Sun, R. Bol, B. Lottermoser, E. Schnug, *Environmental Science & Technology* **2017**, *51*, 753–754.
- [74] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), *BfR empfiehlt die Ableitung eines europäischen Höchstwertes für Uran in Trink- und Mineralwasser (Gemeinsame Stellungnahme Nr. 020/2007 des BfS und des BfR)* **2007**.
- [75] E. S. Craft, A. W. Abu-Qare, M. M. Flaherty, M. C. Garofolo, H. L. Rincavage, M. B. Abou-Donia, *Journal of Toxicology and Environmental Health Part B* **2004**, *7*, 297–317.
- [76] N. Roth, R. Fitzgerald, *Human and environmental impact of uranium derived from mineral phosphate fertilizers (SCAHT report for BLW)* **2015**.
- [77] M. R. VanEngelen, R. K. Szilagyi, R. Gerlach, B. D. Lee, W. A. Apel, B. M. Peyton, *Environmental Science & Technology* **2011**, *45*, 937–942.
- [78] S. T. Liddle, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 8604–8641.
- [79] N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartsgorn, A. T. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry - IUPAC Recommendations 2005*, **2005**.
- [80] H. W. Thompson, B. C. L. Weedon, C. F. Cullis, P. D. Gujral, *IUPAC - Nomenclature of Inorganic Chemistry (Definitive Rules 1970)*, 2nd Ed., Butterworths, London, **1970**.
- [81] R. G. Denning, *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 4125–4143.
- [82] N. Kaltsoyannis, *Chemical Society Reviews* **2003**, *32*, 9–16.
- [83] H. S. La Pierre, K. Meyer, *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 529–539.
- [84] C. Janiak in *Moderne Anorganische Chemie*, (Hrsg.: H.-J. Meyer), De Gruyter, Berlin, Boston, **2018**, S. 409–623.
- [85] C. Lucks, A. Rossberg, S. Tsushima, H. Foerstendorf, A. C. Scheinost, G. Bernhard, *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 12288–12300.
- [86] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, CRC Press, Boca Raton, **2005**.
- [87] B. Drobot, A. Bauer, R. Steudtner, S. Tsushima, F. Bok, M. Patzschke, J. Raff, V. Brendler, *Analytical Chemistry* **2016**, *88*, 3548–3555.

- [88] R. Guillamont, T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A. Palmer, M. H. Rand, *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*, (Hrsg.: F. J. Mompean, M. Illemassene, C. Domenech-Orti, K. Ben Said), OECD Nuclear Energy Agency, Issy-les-Moulineaux, **2003**.
- [89] R. G. Pearson, *Journal of Chemical Education* **1968**, *45*, 581–587.
- [90] R. G. Pearson, *Journal of Chemical Education* **1968**, *45*, 643–648.
- [91] R. G. Pearson, *Inorganica Chimica Acta* **1995**, *240*, 93–98.
- [92] I. V. Pletnev, V. V. Zernov, *Analytica Chimica Acta* **2002**, *455*, 131–142.
- [93] S. Enthaler, *Chemistry - A European Journal* **2011**, *17*, 9316–9319.
- [94] K. Takao, S. Akashi, *RSC Advances* **2017**, *7*, 12201–12207.
- [95] V. van Axel Castelli, R. Cacciapaglia, G. Chiosis, F. C. van Veggel, L. Mandolini, D. N. Reinhoudt, *Inorganica Chimica Acta* **1996**, *246*, 181–193.
- [96] V. van Axel Castelli, A. D. Cort, L. Mandolini, D. N. Reinhoudt, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 12688–12689.
- [97] V. van Axel Castelli, A. Dalla Cort, L. Mandolini, D. N. Reinhoudt, L. Schiaffino, *European Journal of Organic Chemistry* **2003**, *2003*, 627–633.
- [98] V. van Axel Castelli, A. Dalla Cort, L. Mandolini, V. Pinto, L. Schiaffino, *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72*, 5383–5386.
- [99] A. Dalla Cort, L. Mandolini, L. Schiaffino, *Chemical Communications* **2005**, 3867.
- [100] R. J. Baker, A. Walshe, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 985–987.
- [101] A. Walshe, J. Fang, L. Maron, R. J. Baker, *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 9077–9086.
- [102] J. Fang, A. Walshe, L. Maron, R. J. Baker, *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 9132–9140.
- [103] S. Fortier, T. W. Hayton, *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*, 197–214.
- [104] P. L. Arnold, D. Patel, C. Wilson, J. B. Love, *Nature* **2008**, *451*, 315–318.
- [105] P. L. Arnold, A. F. Pécharman, E. Hollis, A. Yahia, L. Maron, S. Parsons, J. B. Love, *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 1056–1061.
- [106] M. J. Sarsfield, M. Helliwell, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 1036–1037.
- [107] N. Miyamoto, T. Tsukahara, Y. Ikeda, *Chemistry Letters* **2012**, *41*, 513–515.
- [108] P. Klán, J. Wirz, *Photochemistry of Organic Compounds - From Concepts to Practice*, 1st Ed., Jon Wiley & Sons, West Sussex, **2009**.

- [109] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [110] S. Matsika, Z. Zhang, S. R. Brozell, J.-P. Blaudeau, Q. Wang, R. M. Pitzer, *The Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 3825–3828.
- [111] G. Liu, M. Jensen, *Chemical Physics Letters* **2010**, *499*, 178–181.
- [112] G. K. Liu, *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 12419–12425.
- [113] G. Liu, N. P. Deifel, C. L. Cahill, V. V. Zhurov, A. A. Pinkerton, *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116*, 855–864.
- [114] G. Liu, L. Rao, G. Tian, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 17487–17495.
- [115] L. S. Natrajan, *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, *256*, 1583–1603.
- [116] R. Ghosh, J. A. Mondal, H. N. Ghosh, D. K. Palit, *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 5263–5270.
- [117] S. J. Formosinho, H. D. Burrows, M. da Graça Miguel, M. E. D. G. Azenha, I. M. Saraiva, A. C. D. N. Ribeiro, I. V. Khudyakov, R. G. Gasanov, M. Bolte, M. Sarakha, *Photochemical & Photobiological Sciences* **2003**, *2*, 569–575.
- [118] R. Denning, D. Foster, T. Snellgrove, D. Woodwark, *Molecular Physics* **1979**, *37*, 1089–1107.
- [119] S. Tsushima, *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 6732–6737.
- [120] K. Pierloot, E. van Besien, *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*, 204309(1–10).
- [121] K. Pierloot, E. van Besien, E. van Lenthe, E. J. Baerends, *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *126*, 194311(1–8).
- [122] C. Görller-Walrand, S. De Jaegere, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1972**, *28A*, 257–268.
- [123] J. R. Lakowicz in *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer US, Boston, MA, **2006**, S. 277–330.
- [124] S. R. Allsopp, A. Cox, T. J. Kemp, W. J. Reed, V. Carassiti, O. Traverso, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1979**, *75*, 342–352.
- [125] H. D. Burrows, T. J. Kemp, *Chemical Society Reviews* **1974**, *3*, 139–165.
- [126] H. D. Burrows, S. J. Formosinho, M. D. G. Miguel, F. P. Coelho, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1976**, *72*, 163–171.
- [127] H. D. Burrows, S. J. Formosinho, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1977**, *73*, 201–208.

- [128] M. Moriyasu, Y. Yokoyama, S. Ikeda, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1977**, *39*, 2211–2214.
- [129] M. Moriyasu, Y. Yokoyama, S. Ikeda, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1977**, *39*, 2205–2209.
- [130] Y. Yokoyama, M. Moriyasu, S. Ikeda, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1976**, *38*, 1329–1333.
- [131] R. Matsushima, H. Fujimori, S. Sakuraba, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1974**, *70*, 1702–1709.
- [132] R. J. Hill, T. J. Kemp, D. M. Allen, A. Cox, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1974**, *70*, 847–857.
- [133] M. Marcantonatos, *Inorganica Chimica Acta* **1977**, *24*, L37–L39.
- [134] M. Marcantonatos, *Inorganica Chimica Acta* **1977**, *25*, L101–L104.
- [135] M. D. Marcantonatos, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1979**, *75*, 2252–2272.
- [136] M. D. Marcantonatos, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1979**, *75*, 2273–2284.
- [137] S. V. Lotnik, L. A. Khamidullina, V. P. Kazakov, *High Energy Chemistry* **2004**, *38*, 323–329.
- [138] S. Tsushima, C. Götz, K. Fahmy, *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 8029–8033.
- [139] H. D. Burrows, *Inorganic Chemistry* **1990**, *29*, 1549–1554.
- [140] S. Tsushima, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 4856–4862.
- [141] V. Sladkov, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2014**, *295*, 40–45.
- [142] V. Sladkov, J. Roques, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2016**, *322-323*, 10–15.
- [143] L. R. Whistler, J. N. BeMiller in *Methods in carbohydrate chemistry*, *Bd. 2*, **1963**, S. 477–479.
- [144] L. R. Van Loon, M. A. Glaus, S. Stallone, A. Laube, *Environmental Science & Technology* **1997**, *31*, 1243–1245.
- [145] A. Rossberg, T. Reich, G. Bernhard, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2003**, *376*, 631–638.
- [146] J. S. Renny, L. L. Tomasevich, E. H. Tallmadge, D. B. Collum, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 11998–12013.

- [147] D. Kim, K. Park, M. Yang, T. Kim, R. Mahajan, J. Kim, *Talanta* **2007**, *74*, 223–228.
- [148] S. Bashir, S. R. Maqsood, G. M. Peerzada, B. Khan, M. A. Rizvi, *Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, *2014*, 1–11.
- [149] B. M. Long, F. M. Pfeffer, *Supramolecular Chemistry* **2015**, *27*, 136–140.
- [150] P. MacCarthy, *Analytical Chemistry* **1978**, *50*, 2165.
- [151] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Talanta* **1996**, *43*, 1739–1753.
- [152] A. Günther, R. Steudtner, K. Schmeide, G. Bernhard, *Radiochimica Acta* **2011**, *99*, 535–542.
- [153] R. Steudtner, S. Sachs, K. Schmeide, V. Brendler, G. Bernhard, *Radiochimica Acta* **2011**, *99*, 687–692.
- [154] K. Müller, V. Brendler, H. Foerstendorf, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 10127–10134.
- [155] W. Matz, N. Schell, G. Bernhard, F. Prokert, T. Reich, J. Claußner, W. Oehme, R. Schlenk, S. Dienel, H. Funke, F. Eichhorn, M. Betzl, D. Pröhl, U. Strauch, G. Hüttig, H. Krug, W. Neumann, V. Brendler, P. Reichel, M. A. Denecke, H. Nitsche, *Journal of Synchrotron Radiation* **1999**, *6*, 1076–1085.
- [156] T. Reich, G. Bernhard, G. Geipel, H. Funke, C. Hennig, A. Roßberg, W. Matz, N. Schell, H. Nitsche, *Radiochimica Acta* **2000**, *88*, 633–637.
- [157] H. Brinkmann, M. Patzschke, P. Kaden, M. Raiwa, A. Rossberg, R. Kloditz, K. Heim, H. Moll, T. Stumpf, *Dalton Transactions* **2019**, *48*, 13440–13457.
- [158] T. Ressler, *Journal of Synchrotron Radiation* **1998**, *5*, 118–122.
- [159] S. M. Webb, *Physica Scripta* **2005**, *T115*, 1011–1014.
- [160] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson, *Physical Review B* **1998**, *58*, 7565–7576.
- [161] E. R. Malinowski, *Analytical Chemistry* **1977**, *49*, 612–617.
- [162] H. F. Kaiser, *Psychometrika* **1958**, *23*, 187–200.
- [163] T. H. Brayden, P. A. Poropatic, J. L. Watanabe, *Analytical Chemistry* **1988**, *60*, 1154–1158.
- [164] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [165] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [166] A. D. Becke, *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [167] J. P. Perdew, *Physical Review B* **1986**, *33*, 8822–8824.

- [168] X. Cao, M. Dolg, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2004**, *673*, 203–209.
- [169] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 154104(1–19).
- [170] A. Klamt, G. Schüürmann, *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 2* **1993**, 799–805.
- [171] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [172] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [173] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *Journal of Chemical Physics* **1996**, *105*, 9982–9985.
- [174] T. Lu, F. Chen, *Journal of Computational Chemistry* **2012**, *33*, 580–592.
- [175] X. Fradera, M. A. Austen, R. F. Bader, *Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103*, 304–314.
- [176] C. L. Firme, O. Antunes, P. M. Esteves, *Chemical Physics Letters* **2009**, *468*, 129–133.
- [177] F. Neese, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2018**, *8*, e1327(1–6).
- [178] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *Journal of Molecular Graphics* **1996**, *14*, 33–38.
- [179] M. B. Hay, S. C. Myneni, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2007**, *71*, 3518–3532.
- [180] C. Y. Jeong, C. W. Park, J.-G. Kim, S. K. Lim, *Soil Science Society of America Journal* **2007**, *71*, 86–94.
- [181] A. J. Wolfe, *Microbiology and Molecular Biology Reviews* **2005**, *69*, 12–50.
- [182] J. Puls, S. A. Wilson, D. Hölder, *Journal of Polymers and the Environment* **2011**, *19*, 152–165.
- [183] S. Ahrland, *Acta Chemica Scandinavica* **1951**, *5*, 199–219.
- [184] Z. Libuś, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1962**, *24*, 619–631.
- [185] C. Miyake, H. Nürnberg, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1967**, *29*, 2411–2429.
- [186] S. Ahrland, L. Kullberg, I. Roti, H. Okinaka, K. Kosuge, S. Kachi, *Acta Chemica Scandinavica* **1971**, *25*, 3677–3691.
- [187] D. R. Williams, *Journal of Chemical Education* **1971**, *48*, 480–482.

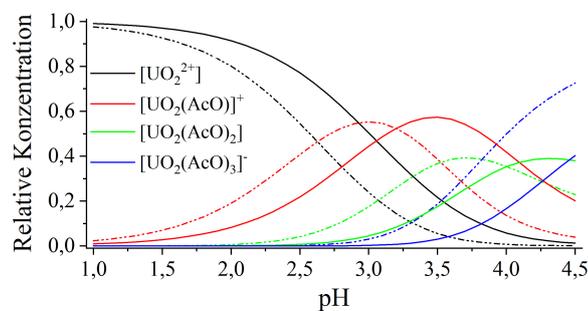
- [188] R. Portanova, P. Di Bernardo, A. Cassol, E. Tondello, L. Magon, *Inorganica Chimica Acta* **1974**, *8*, 233–240.
- [189] M. Kakihana, T. Nagumo, M. Okamoto, H. Kakihana, *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 6128–6136.
- [190] M. Gál, P. Goggin, J. Mink, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1992**, *48*, 121–132.
- [191] C. Nguyen Trung, G. M. Begun, D. A. Palmer, *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 5280–5287.
- [192] F. Quilès, A. Burneau, *Vibrational Spectroscopy* **1998**, *18*, 61–75.
- [193] J. Jiang, L. Rao, P. D. Bernardo, P. Zanonato, A. Bismondo, *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **2002**, 1832–1838.
- [194] E. Bailey, J. Mosselmans, P. Schofield, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2004**, *68*, 1711–1722.
- [195] A. Kirishima, Y. Onishi, N. Sato, O. Tochiyama, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2007**, *39*, 1432–1438.
- [196] V. Sladkov, *Journal of Chromatography A* **2013**, *1289*, 133–138.
- [197] G. Meinrath, D. Kwiatek, Z. Hnatejko, S. Lis, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **2014**, *145*, 1689–1696.
- [198] V. Sladkov, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2014**, *71*, 148–154.
- [199] C. Willberger, D. Leichtfuß, S. Amayri, T. Reich, *Inorganic Chemistry* **2019**, *58*, 4851–4858.
- [200] K. Müller, H. Foerstendorf, R. Steudtner, S. Tsushima, M. U. Kumke, G. Lefèvre, J. Rothe, H. Mason, Z. Szabó, P. Yang, C. K. R. Adam, R. André, K. Brennenstuhl, I. Chiorescu, H. M. Cho, G. Creff, F. Coppin, K. Dardenne, C. Den Auwer, B. Drobot, S. Eidner, N. J. Hess, P. Kaden, A. Kremleva, J. Kretzschmar, S. Krüger, J. A. Platts, P. J. Panak, R. Polly, B. A. Powell, T. Rabung, R. Redon, P. E. Reiller, N. Rösch, A. Rossberg, A. C. Scheinost, B. Schimelpfennig, G. Schreckenbach, A. Skerenca-Frech, V. Sladkov, P. L. Solari, Z. Wang, N. M. Washton, X. Zhang, *ACS Omega* **2019**, *4*, 8167–8177.
- [201] Z. Wang, J. M. Zachara, C. Liu, P. L. Gassman, A. R. Felmy, S. B. Clark, *Radiochimica Acta* **2008**, *96*, 591–598.
- [202] R. Steudtner, T. Arnold, G. Geipel, G. Bernhard, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2010**, *284*, 421–429.
- [203] B. Drobot, R. Steudtner, J. Raff, G. Geipel, V. Brendler, S. Tsushima, *Chemical Science* **2015**, *6*, 964–972.
- [204] J. Bell, R. Biggers, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1965**, *18*, 247–275.

- [205] E. R. Malinowski, *Factor Analysis in Chemistry*, 3rd Ed., Wiley, New York, **2002**.
- [206] S. Ahrland, *Acta Chemica Scandinavica* **1949**, *3*, 374–400.
- [207] S. Ahrland, *Acta Chemica Scandinavica* **1949**, *3*, 783–808.
- [208] I. M. Kolthoff, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1923**, *42*, 186–198.
- [209] P. B. Shaw, *Studies of the Alkaline Degradation of Cellulose and the Isolation of Isosaccharinic Acids* **2013**, Dissertation, University of Huddersfield.
- [210] D. Rai, A. Kitamura, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2017**, *114*, 135–143.
- [211] H. F. Shurvell in *Handbook of Vibrational Spectroscopy Volume 3 - Sample Characterization and Spectral Data Processing*, (Hrsg.: J. M. Chalmers, P. R. Griffiths), John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, **2002**.
- [212] G. Cassanas, M. Morssli, E. Fabrègue, L. Bardet, *Journal of Raman Spectroscopy* **1991**, *22*, 409–413.
- [213] J.-J. Max, C. Chapados, *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 3324–3337.
- [214] S. Ekberg, C. Ekberg, Y. Albinsson, *Journal of Solution Chemistry* **2004**, *33*, 465–477.
- [215] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**.
- [216] A. Heller, A. Barkleit, H. Foerstendorf, S. Tsushima, K. Heim, G. Bernhard, *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 13969–13983.
- [217] F. Quilès, A. Burneau, *Vibrational Spectroscopy* **2000**, *23*, 231–241.
- [218] T. J. Strathmann, S. C. Myneni, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2004**, *68*, 3441–3458.
- [219] G. Deacon, R. J. Phillips, *Coordination Chemistry Reviews* **1980**, *33*, 227–250.
- [220] C. C. R. Sutton, G. da Silva, G. V. Franks, *Chemistry - A European Journal* **2015**, *21*, 6801–6805.
- [221] J. Leciejewicz, N. W. Alcock, T. J. Kemp in *Coordination Chemistry, Bd. 82*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **1995**, S. 43–84.
- [222] E. Bertounesque, F. Millal, P. Meresse, C. Monneret, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 2999–3009.
- [223] J. C. Florent, J. Ughetto-Monfrin, C. Monneret, *The Journal of Organic Chemistry* **1987**, *52*, 1051–1056.
- [224] S. Hanessian, R. Roy, *Canadian Journal of Chemistry* **1985**, *63*, 163–172.

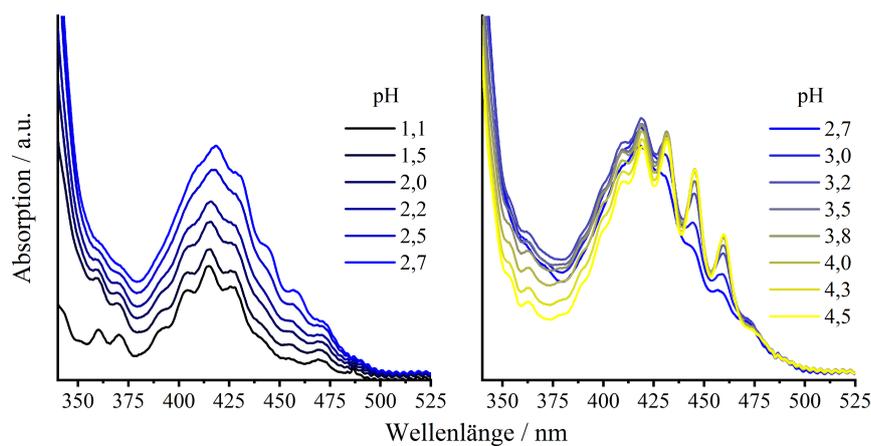
- [225] J. Wolf, J.-M. Jarrige, J.-C. Florent, D. S. Grierson, C. Monneret, *Synthesis* **1992**, *1992*, 773–778.
- [226] M. Almond, M. G. Suleiman, M. Hawkins, D. Winder, T. Robshaw, M. Wadoudoups, P. N. Humphreys, A. P. Laws, *Carbohydrate Research* **2018**, *455*, 97–105.
- [227] P. Dullies, *Untersuchungen zum Einfluss von Isosaccharinsäure auf die U(VI)-Rückhaltung an Ca-Bentonit unter alkalischen Bedingungen* **2019**, Masterarbeit. HS für Technik & Wirtschaft, Dresden.
- [228] T. Philipp, S. Shams Aldin Azzam, A. Rossberg, N. Huittinen, K. Schmeide, T. Stumpf, *Science of The Total Environment* **2019**, *676*, 469–481.
- [229] K. Verammen, M. A. Glaus, L. R. Van Loon, *Acta Chemica Scandinavica* **1999**, *53*, 241–246.
- [230] L. R. Van Loon, M. A. Glaus, K. Verammen, *Journal of Solution Chemistry* **2004**, *33*, 1573–1583.

# Anhang

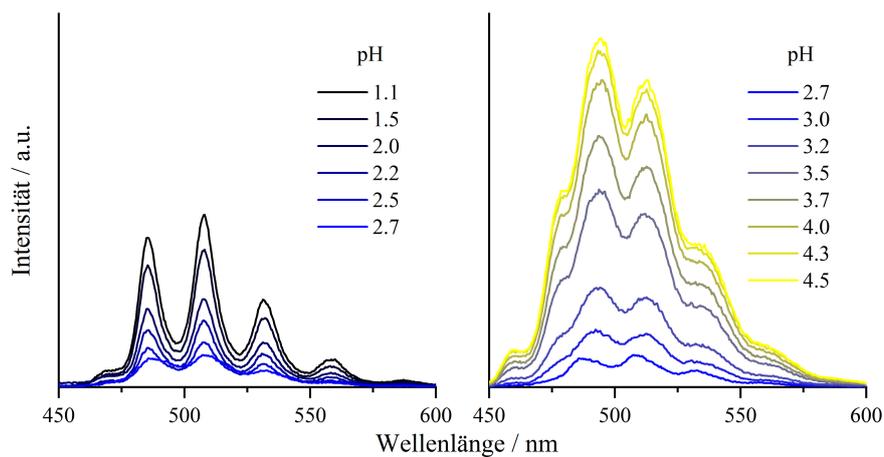
## Untersuchungen im $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -System



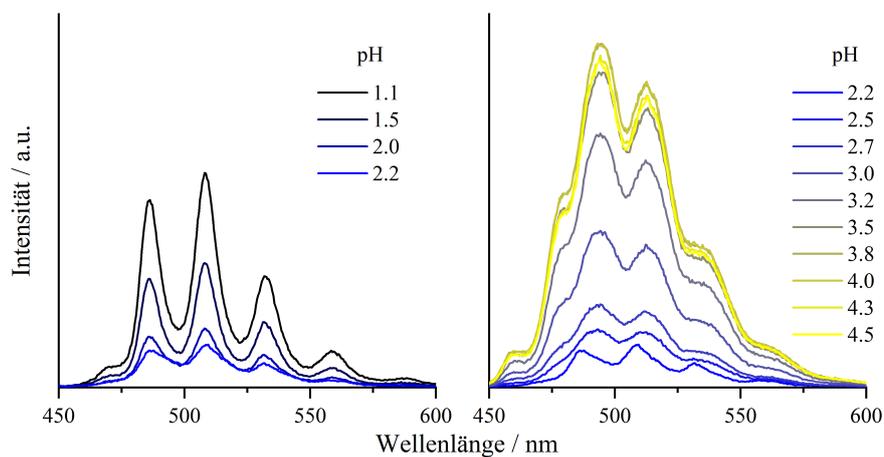
**Abbildung A1:** Berechnete Speziation für die spektroskopischen Untersuchungen im  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{AcO}^-$ -System. Die Berechnungen wurden mittels PHREEQC für folgende Bedingungen durchgeführt:  $[\text{UO}_2^{2+}] = 50 \mu\text{M}$ ,  $[\text{NaClO}_4] = 1 \text{ M}$ , pH 1,0 bis 4,5,  $[\text{NaOAc}] = 0,1 \text{ M}$  (Serie 1, durchgehende Linie) und  $0,3 \text{ M}$  (Serie 2, gestrichelte Linie).



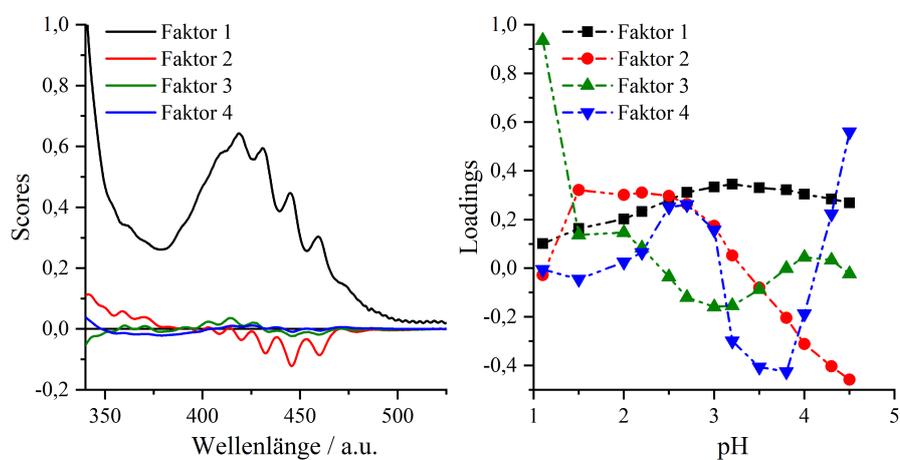
**Abbildung A2:** UV/VIS-Spektren von Serie 2 ( $[\text{UO}_2^{2+}] = 50 \mu\text{M}$ ,  $I = 1 \text{ M}$  ( $\text{NaClO}_4$ ),  $[\text{NaOAc}] = 300 \text{ mM}$ ) zwischen pH 1 und 4,5. Die Pfeile symbolisieren die Veränderung der Absorptionsmaxima mit steigendem pH.



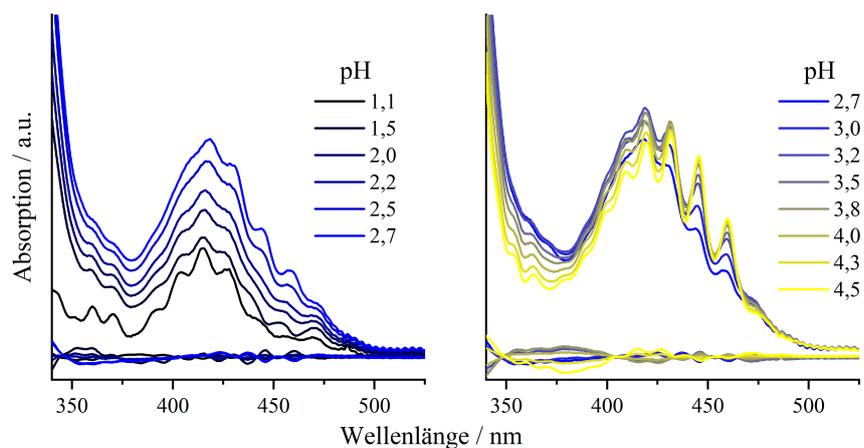
**Abbildung A3:** Statische Lumineszenzspektren der Proben von Serie 1 ( $[\text{UO}_2^{2+}] = 50 \mu\text{M}$ ,  $I = 1 \text{ M}$  ( $\text{NaClO}_4$ ),  $[\text{NaOAc}] = 100 \text{ mM}$ , pH 1-4,5) bei  $20^\circ\text{C}$ .



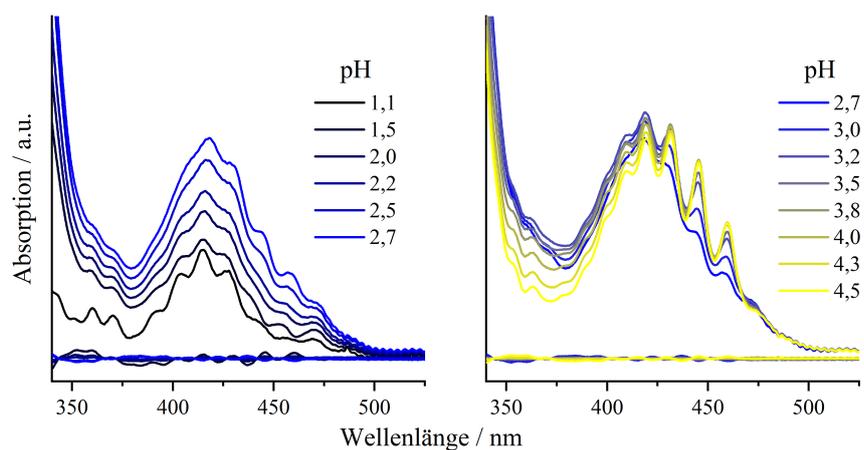
**Abbildung A4:** Statische Lumineszenzspektren der Proben von Serie 2 ( $[\text{UO}_2^{2+}] = 50 \mu\text{M}$ ,  $I = 1 \text{ M}$  ( $\text{NaClO}_4$ ),  $[\text{NaOAc}] = 300 \text{ mM}$ , pH 1-4,5) bei  $20^\circ\text{C}$ .



**Abbildung A5:** ITFA-Auswertung der UV/VIS-Spektren von Serie 2 (vgl. Abbildung A2). Dargestellt sind die *Scores* und *Loadings* der vier wichtigsten Faktoren.



**Abbildung A6:** ITFA-Auswertung der UV/VIS-Spektren von Serie 2 (vgl. Abbildung A2). Dargestellt sind die reproduzierten Spektren unter Berücksichtigung der drei wichtigsten Faktoren. Unter den Spektren ist der Anteil dargestellt, der nicht mit diesen Faktoren beschrieben werden kann.



**Abbildung A7:** ITFA-Auswertung der UV/VIS-Spektren von Serie 2 (vgl. Abbildung A2). Dargestellt sind die reproduzierten Spektren unter Berücksichtigung der vier wichtigsten Faktoren. Unter den Spektren ist der Anteil dargestellt, der nicht mit diesen Faktoren beschrieben werden kann.

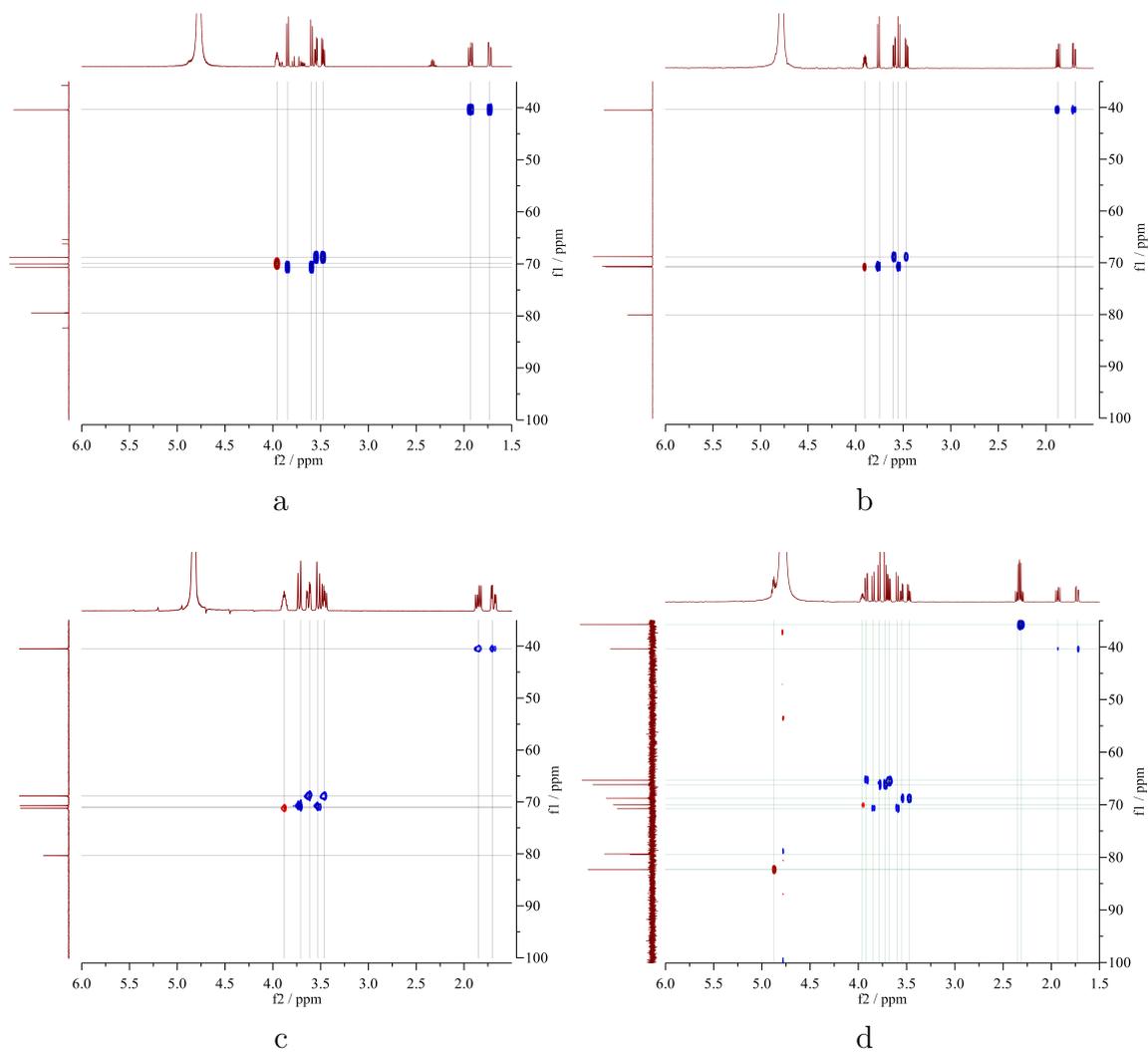
## Präparation der $\alpha$ -Isosaccharinsäure

**Tabelle A1:** NMR-Referenzdaten für ISL.

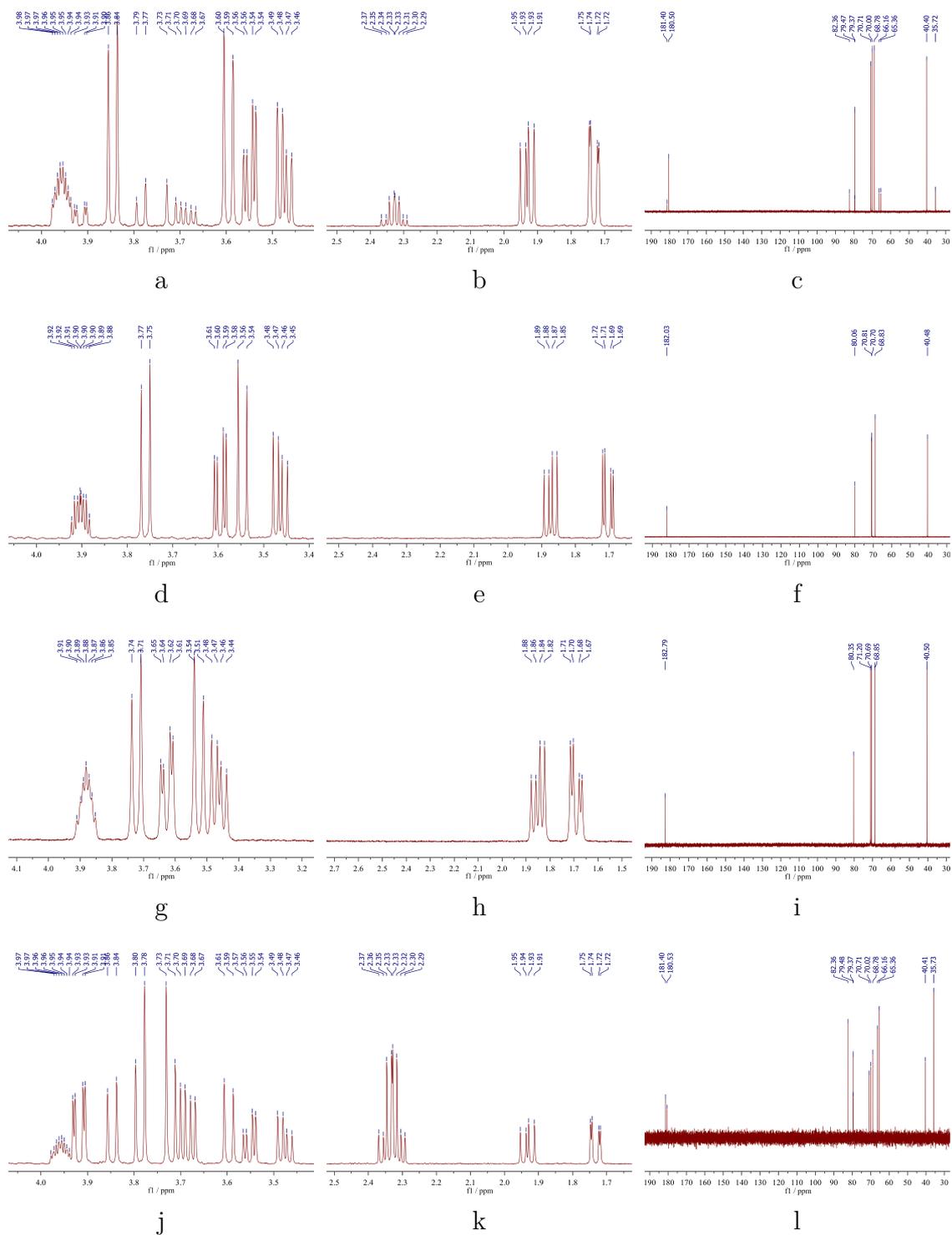
C-Atom	$\delta(^{13}\text{C})$ von ISL / ppm		H-Atom	$\delta(^1\text{H})$ von ISL / ppm	
	Shaw[209]	Cho <i>et al.</i> [34]		Shaw[209]	Glaus <i>et al.</i> [17]
1	178,6	178,84			
2	76,6	76,78		-	
3	32,9	33,14	3a/3b (dd/dd)	2,35/2,29	2,25/2,23
4	79,6	79,79	4(m)	4,86	4,79
5			5a/5b (dd/dd)	3,91/3,67	3,82/3,59
6	63,3; 62,5	63,58; 62,77	6a/6b (d/d)	3,78/3,71	3,69/3,63

**Tabelle A2:** NMR-Referenzdaten für ISA.

C-Atom	$\delta(^{13}\text{C})$ von ISL /	H-Atom	$\delta(^1\text{H})$ von ISL / ppm	
	ppm		Shaw[209]	Glaus <i>et al.</i> [17]
1	180,0			
2	77,8	-	-	-
3	37,6	3a/3b (dd/dd)	1,76/1,60	1,76/1,61
4		4(m)	3,79	3,79
5	68,4; 67,9; 66,0	5a/5b (dd/dd)	3,52/3,37	3,53/3,37
6		6a/6b (d/d)	3,63/3,44	3,63/3,43

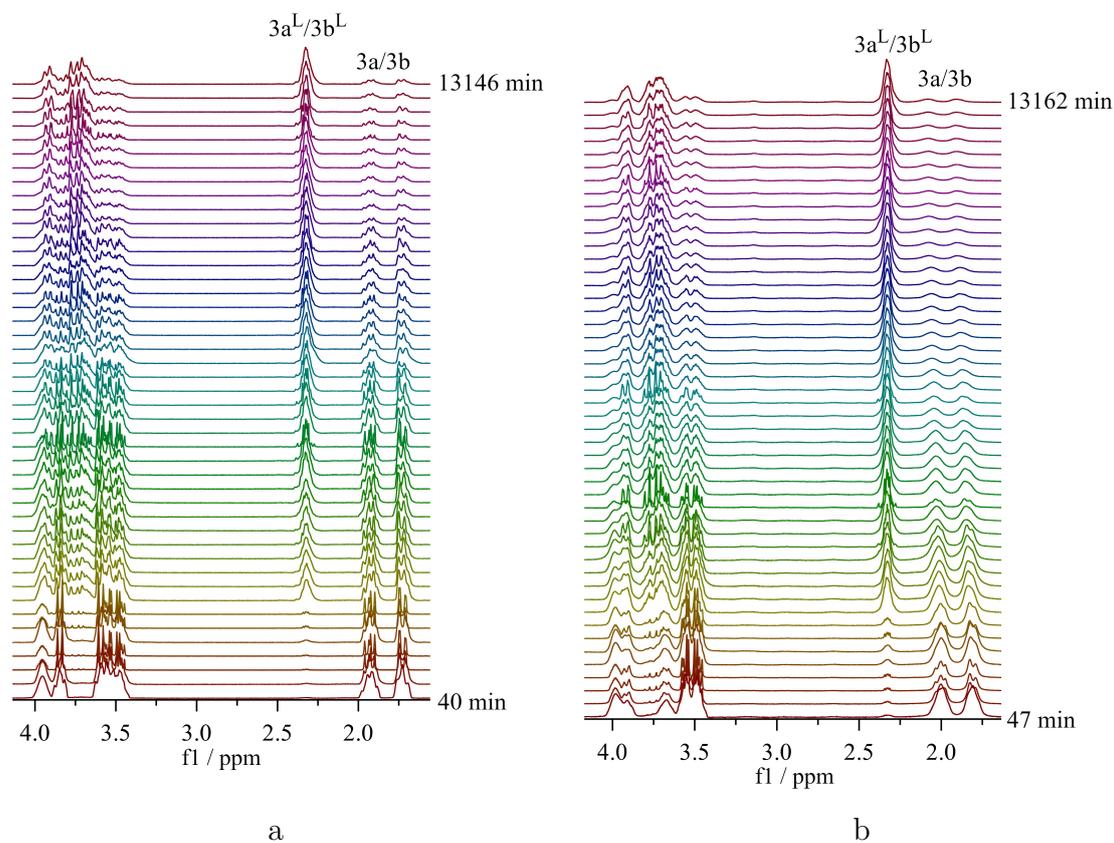


**Abbildung A8:**  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektren einer 50 mM NaISA-Lösung bei pH 2,2 (a), 4,2 (b), 10,0 (c) direkt nach und bei pH 2,2 acht Tage nach der Präparation (d).

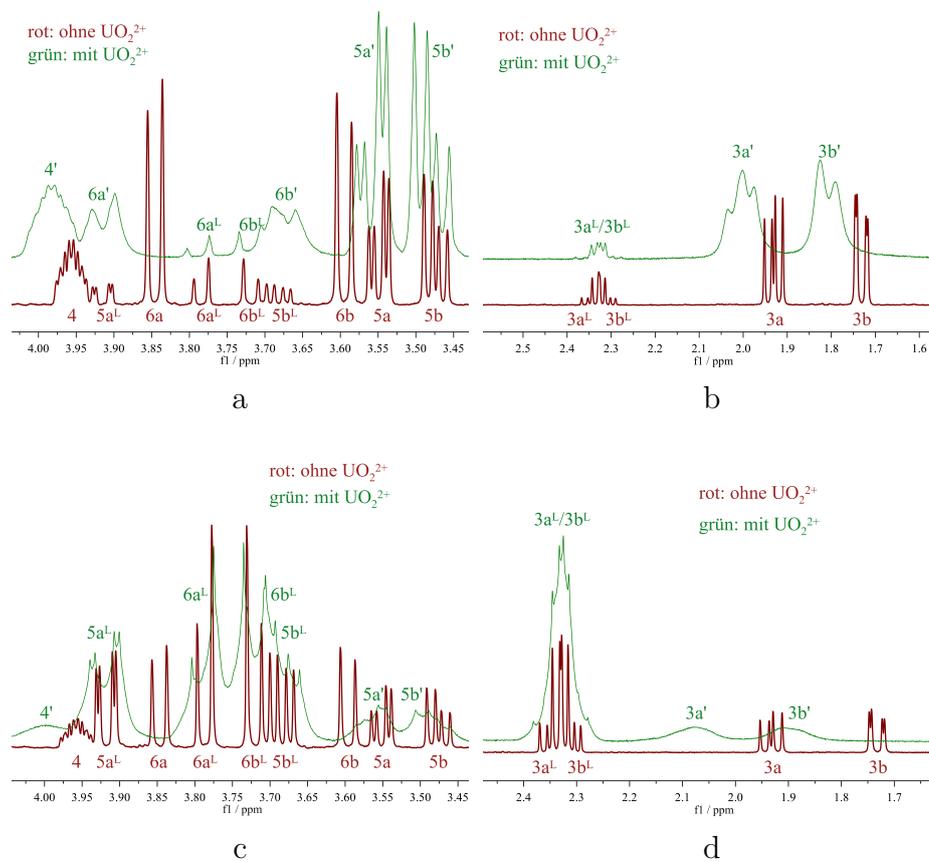


**Abbildung A9:**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren einer 50 mM NaISA-Lösung bei pH 2,2 (a)-(c), 4,2 (d)-(f), 10,0 (g)-(i) direkt nach und bei pH 2,2 acht Tage nach der Präparation (j)-(l).

## Lactonbildung in Gegenwart von $\text{UO}_2^{2+}$

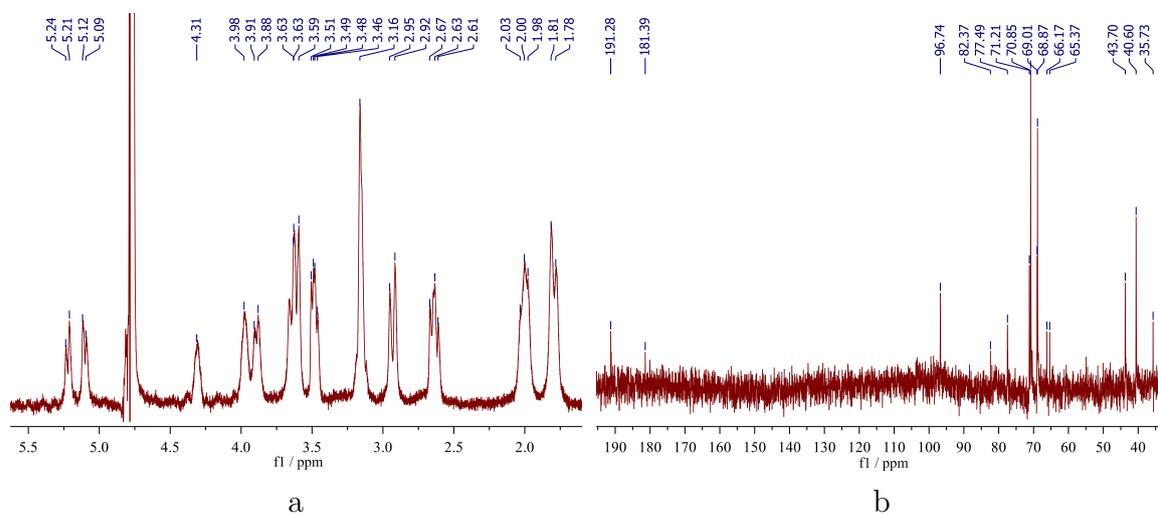


**Abbildung A10:** Zeitlicher Verlauf der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 60 mM NaISA-Lösungen in Ab- (a) und Anwesenheit von 15 mM  $\text{UO}_2^{2+}$  (b).



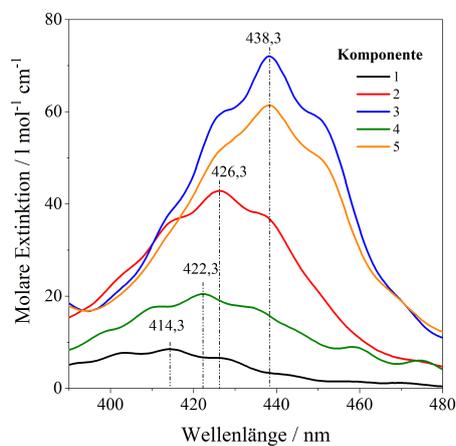
**Abbildung A11:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von NaISA-Lösungen bei pH 2,2 in Ab- (rot; 50 mM NaISA) und Anwesenheit von  $\text{UO}_2^{2+}$  (15 mM; grün; 60 mM NaISA) ((a) und (b): 102 min nach der Präparation; (c) und (d): 10 116 min nach der Präparation).

## Identifizierung von dominanten Bindungstellen

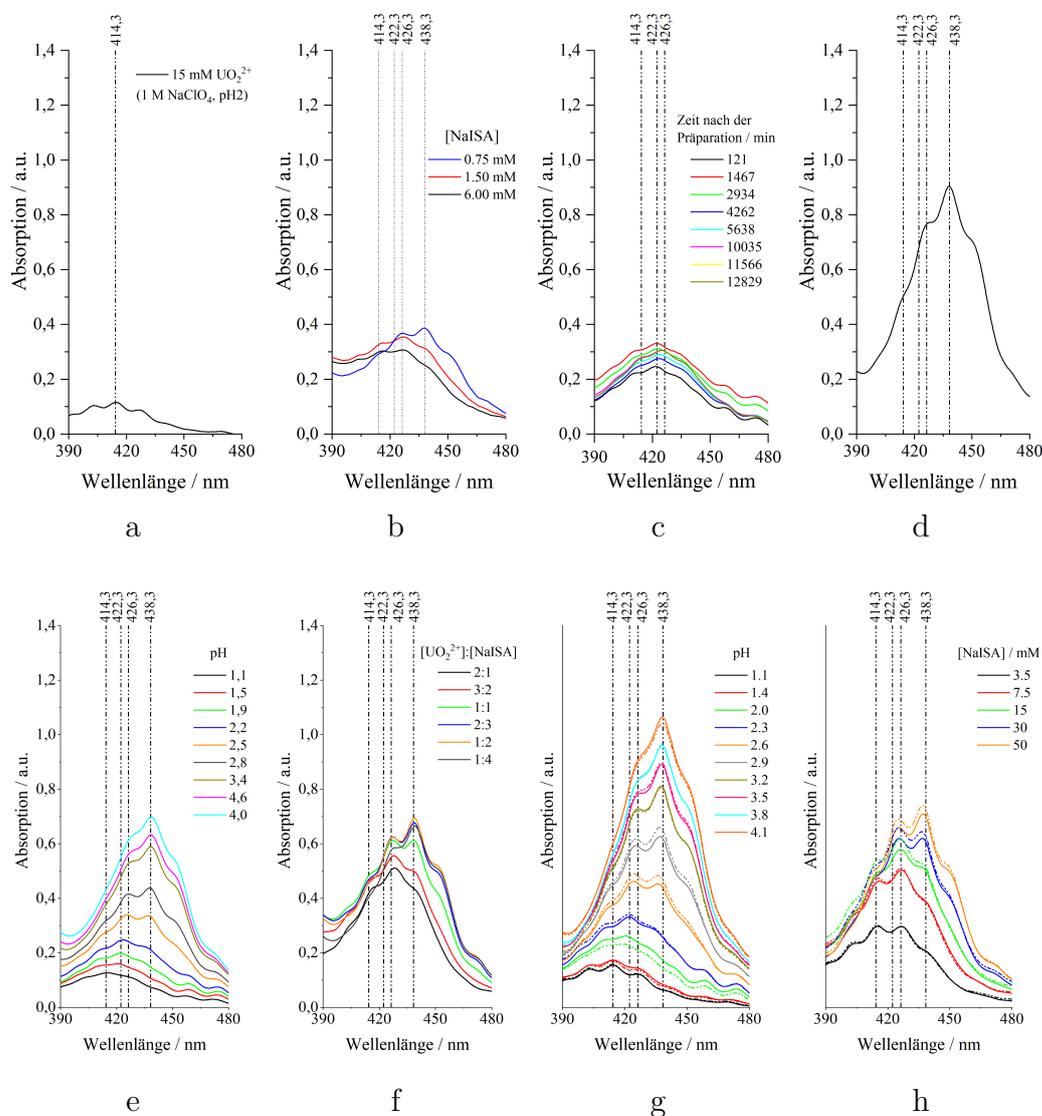


**Abbildung A12:**  $^1\text{H}$ - (a) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (b) einer 30 mM NaISA-Lösung bei pH 4,2 in Gegenwart von 15 mM  $\text{UO}_2^{2+}$ .

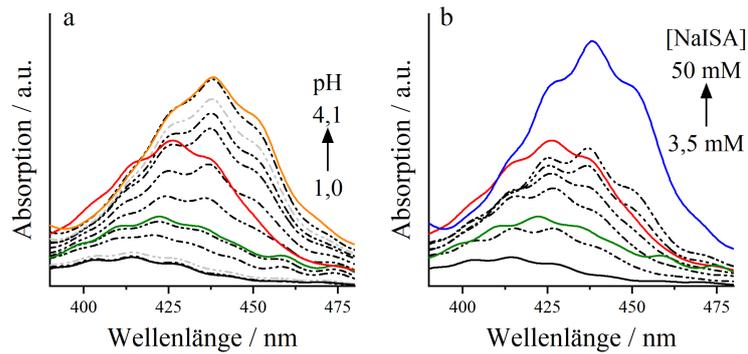
## UV/VIS-, ESI-MS- und EXAFS-Spektren



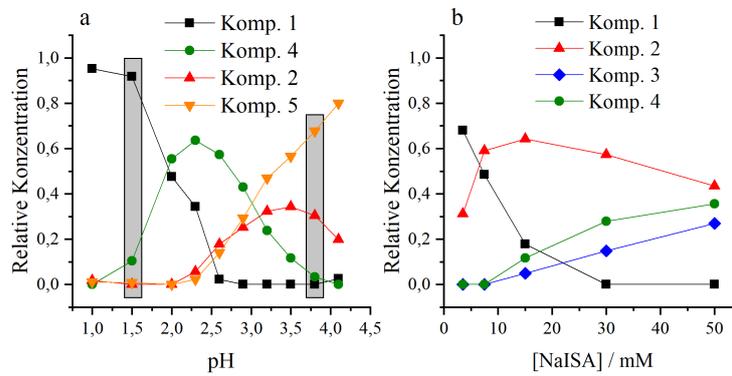
**Abbildung A13:** UV/VIS-Einzelkomponentenspektren der dominierenden Spezies im  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-System.



**Abbildung A14:** UV/VIS-Spektren der  $\text{UO}_2^{2+}$ -haltigen Proben anderer Methoden: (a) Referenzspektrum einer  $\text{UO}_2^{2+}$ -Lösung ohne Ligand; (b) ESI-MS-Proben; (c) NMR-Proben zur Messung des Einflusses von  $\text{UO}_2^{2+}$  auf die Lactonbildung; (d) NMR-Probe zur Bestimmung der dominanten Bindungsstellen; (e) ATR-FTIR-Proben der pH Reihe; (f) ATR-FTIR-Proben der Konzentrationsreihe; (g) EXAFS-Proben pH Reihe (durchgehende Linien: direkt nach der Präparation; gestrichelte Linien: 15 d nach der Präparation); (h) EXAFS-Proben Konzentrationsreihe (durchgehende Linien: direkt nach der Präparation; gestrichelte Linien: 15 d nach der Präparation).

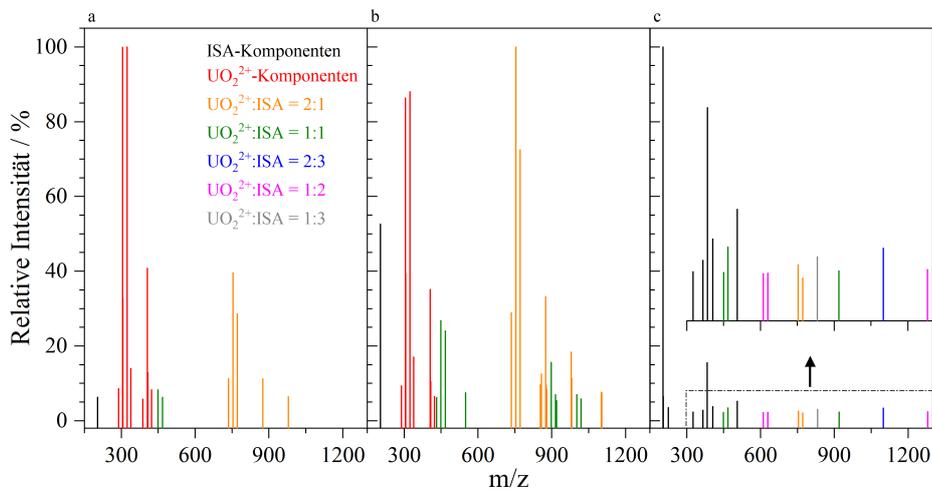


(a)

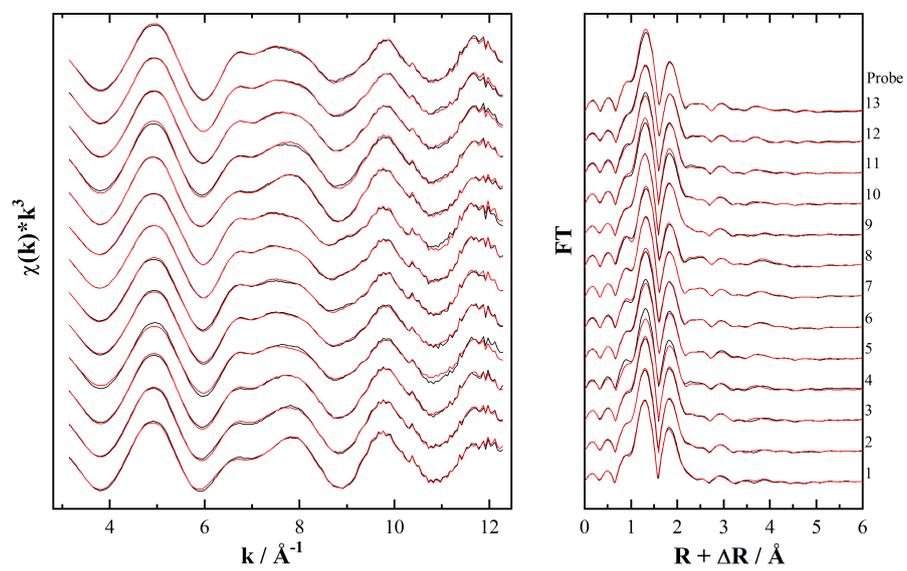


(b)

**Abbildung A15:** Verteilung der dominanten  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Spezies in den gemessenen EXAFS-Proben: (a) gemessene UV/VIS-Spektren (gestrichelte Linien) und verwendete Einzelkomponentenspektren für die ITFA-Auswertung (durchgehende Linien); (b): mittels ITFA bestimmte Verteilung der Spezies (die grau markierten Proben wurden nur für die Auswertung der UV/VIS-Spektren verwendet, wohingegen diese Proben nicht mittel EXAFS gemessen wurden).



**Abbildung A16:** Mittels ESI-MS ermittelte  $\text{UO}_2^{2+}$ -ISA-Komponenten (1,5 mM  $\text{UO}_2^{2+}$ ; pH 4; 0,75 (a), 1,5 (b) und 6,0 mM NaISA (c)).



**Abbildung A17:** Mit den drei bestimmten Einzelkomponenten reproduzierte EXAFS-Spektren (links) und deren FT (rechts) .

# Publikationsliste

## Artikel

- H. Brinkmann, M. Patzschke, P. Kaden, M. Raiwa, A. Rossberg, R. Kloditz, K. Heim, H. Moll, T. Stumpf, *Complex formation between  $UO_2^{2+}$  and  $\alpha$ -isosaccharinic acid: insights on a molecular level*, Dalton Transactions, **2019**, 48, 13440-13457.
- H. Brinkmann, M. Patzschke, H. Moll, T. Stumpf, *Quenching mechanism in the  $UO_2^{2+}$ -acetate system: combination of luminescence measurements and theoretical calculations*, in Vorbereitung, **vsl. 2020**.

## Konferenzbeiträge

### Vorträge

- H. Brinkmann, T. Philipp, P. Dullies, S. Shams Aldin Azzam, M. Patzschke, A. Rossberg, H. Moll, T. Stumpf, *Interaction of U(VI) with  $\alpha$ -isosaccharinic acid: structural elucidation of the formed complexes and implications for the retention of U(VI) on bentonite*, International conference Uranium Biogeochemistry, 21.-26.10.2018, **Monte Verità Ascona**, Schweiz.
- H. Brinkmann, K. Heim, P. Kaden, R. Kloditz, H. Moll, M. Patzschke, *Detailed characterization of uranyl complexes with small organic ligands on a molecular level: a spectroscopic approach*, MIND Advanced training course | Geomicrobiology in radioactive waste disposal, 08.-11.10.2018, **Mol**, Belgien.
- H. Brinkmann, M. Patzschke, A. Rossberg, H. Moll, T. Stumpf, *Interaction of U(VI) with  $\alpha$ -isosaccharinic acid under acidic conditions: characterization of the formed complexes*, 18th Radiochemical Conference, 13.-18.05.2018, **Mariánské Lázně**, Czech Republic.
- H. Brinkmann, H. Moll, M. Patzschke, A. Rossberg, T. Stumpf, *Structural elucidation of U(VI)-isosaccharinic acid complexes under acidic conditions: spectroscopic and theoretical investigations*, Goldschmidt 2017, 13.-18.08.2017, **Paris**, Frankreich.

### Poster

- H. Brinkmann, H. Moll, T. Stumpf, *Does the  $[UO_2(CH_3COO)_3]^-$ -complex really exist: a spectroscopic study*, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2017, 10.-14.09.2017, **Berlin**, Deutschland.

- H. Brinkmann, H. Moll, T. Arnold, T Stumpf, *New spectroscopic insights into the uranyl-acetate system by TRLFS and UV-vis*, 10th International Biometals Symposium, 10.-15.07.2016, **Dresden**, Deutschland.

## **Versicherung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Datum, Unterschrift

## **Eidesstattliche Erklärung**

Die vorliegende Arbeit wurde am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (Institut für Ressourcenökologie) in der Zeit von Juli 2015 bis Mai 2019 unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. Thorsten Stumpf angefertigt.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden in der Fassung vom 23. Februar 2011 (geändert durch Beschlüsse des Fakultätsrates vom 15.06.2011 und 18.06.2014 sowie des Bereichsrates vom 23.05.2018) an. Bisherige erfolglose Promotionsverfahren haben nicht stattgefunden.

Datum, Unterschrift