

ставляют интерес для его химического получения. Если содержание хлората или перхлората натрия превосходит 0.25 мас. дол., то процесс СРВ на образцах малого диаметра при наличии теплопотерь протекает неустойчиво и имеет склонность к затуханию.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено твердофазну самопоширювачу взаємодію (СПВ) перхлорату магнію з пероксидними сполуками натрію. Встановлено, що взаємодія в залежності від теплових умов супроводжується утворенням MgO і NaCl, або NaClO<sub>4</sub> і MgO як кінцевих сполук. Визначено швидкості СПВ та кінетичні параметри реакції взаємодії Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> з Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Запропоновано математичний опис процесу СПВ. Зроблено висновок, що композиції Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> з Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> можуть викликати інтерес як хімічні джерела кисню.

**SUMMARY.** The self-spreading interaction (SSI) magnesium perchlorate with peroxide compounds of sodium is investigated. The interaction depending on thermal conditions is accompanied or formation MgO and NaCl, or NaClO<sub>4</sub> and MgO as final products SSI is established. The linear speeds SSI and kinetic parameters of reaction between Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> are determined. The

mathematical description of process SSI is offered. The conclusion is made, that the compositions Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>—NaO<sub>2</sub> are of interest for creation chemical sources of oxygen.

1. Любимова Г. Н., Разумова А. П., Росоловский В. Я. // Журн. неорган. химии. -1983. -28, № 11. -С. 2975.
2. Лемешева Д. Г., Кривцов Н. В. // Там же. -1985. -30, № 3. -С. 2216.
3. Шаповалов В. В., Гороховский А. Н. Сб. докл. междунар. научно-техн. конф. "Актуальные проблемы фундаментальных наук". -М.: МГУ, 1991. -5. -С. 48.
4. Брунер В. Я., Саята А. В., Вольнов И. И. // Изв. АН Латвийской ССР. Сер. хим. -1973. -№ 4. -С. 397.
5. Никитина З. К., Росоловский В. Я. // Журн. неорган. химии. -1996. -41, № 7. -С. 1080.
6. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. -М.: Химия, 1974.
7. Осипова В. А. Экспериментальное исследование процессов теплообмена. -М.: Энергия, 1979.
8. Шаповалов В. В., Гороховский А. Н. // Деп. в ГНТБ Украины. -1996. -№ 1066-УК96.
9. Шаповалов В. В., Гороховский А. Н. // Деп. в ГНТБ Украины. -1997. -№ 368-УК97.

Донецкий государственный технический университет

Поступила 02.10.98

УДК 535.372:541.49:546.65

Ю. В. Коровин

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С КАЛИКС[4]АРЕНАМИ

Изучены спектрально-люминесцентные характеристики лантанидов в комплексах с каликс[4]аренами. Установлено, что в комплексах с каликс[4]резорцинаренами 4f-люминесценцию могут проявлять ионы Nd<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup>, а в комплексах с *трет*-бутилкаликс[4]ареном и его производными — ионы Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup>. Показано, что люминесценция происходит по механизму внутримолекулярного переноса энергии возбуждения.

Комплексы лантанидов с макроциклическими реагентами различных типов представляют значительный интерес, поскольку, с одной стороны, их изучение способствует развитию химии указанных элементов [1], с другой — имеет несомненные перспективы в плане их практического использования, особенно для задач биомедицины [2, 3].

Настоящая работа является попыткой обобщить полученный нами материал по исследованию спектроскопических, в частности, люминесцентных характеристик комплексов лантанидов с рядом каликс[4]аренов (рис. 1), проанализировать зависимость величины квантового выхода люминесценции ( $\Phi$ ) от строения каликсарена-лиганда, а также определить те условия, при которых  $\Phi$  может увеличиваться.

Синтез каликсаренов, получение их лантанидных комплексов (соотношение Ln:Lig = 1:1) и

техника эксперимента описаны нами в [4—6]. Молекулярную люминесценцию лигандов регистрировали в области 400—600 нм, 4f-люминесценцию иона Nd<sup>3+</sup> в комплексах — в области 850—930 и 1030—1090 нм, Eu<sup>3+</sup> — 520—640 нм, Tb<sup>3+</sup> — 460—570 нм, Yb<sup>3+</sup> — в области 950—1010 нм.

Величины энергий триплетных ( $T$ ) уровней каликс[4]резорцинаренов (рис. 1, а) находятся в интервале 18200—19500 см<sup>-1</sup>, следовательно, 4f-люминесценцию в комплексах с ними могут проявлять лишь ионы Nd<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup>, энергии ( $E$ ) резонансных уровней которых расположены при 11500 и 10200 см<sup>-1</sup> соответственно.

Подобие между спектрами поглощения свободных лигандов и спектрами возбуждения люминесценции их лантанидных комплексов (на примере комплекса с L<sup>4</sup>Hg, рис. 2) указывает на то, что перенос энергии возбуждения от органической части молекулы комплекса к иону ланта-

© Ю. В. Коровин, 2000

нида осуществляется по внутримолекулярному механизму [7]. Об эффективности переноса энергии возбуждения от лиганда к иону лантанида в комплексах свидетельствует существенное снижение интенсивности молекулярной люминесценции лиганда.

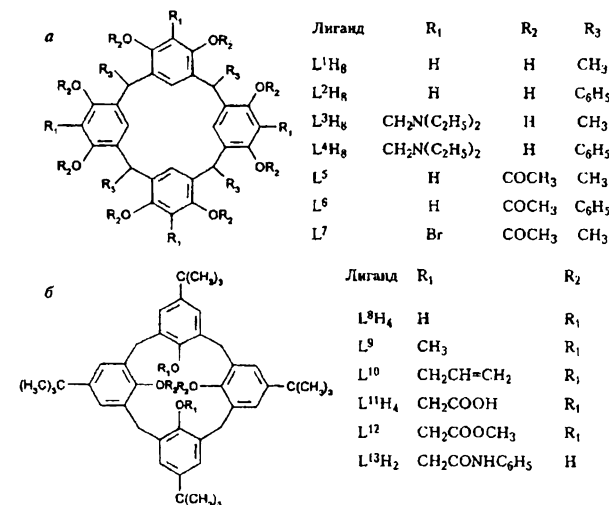


Рис. 1. Структурные формулы каликсаренов.

Люминесценция комплексов Nd<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup> с каликс[4]резорцинаренами наблюдается как в растворах, так и в твердом виде. Как следует из анализа величин  $\Phi$  (табл. 1), замена метильных заместителей фенильными в макрокольце каликс[4]резорцинаренов (L<sup>1</sup>H<sub>8</sub> и L<sup>2</sup>H<sub>8</sub>, L<sup>3</sup>H<sub>8</sub> и L<sup>4</sup>H<sub>8</sub>, L<sup>5</sup> и L<sup>6</sup>) приводит к возрастанию  $\Phi$ , что объясняется “эффектом антенны”, т. е. дополнительным заселением *T*-уровней.

Введение метилendiэтиламинных заместителей в ароматический фрагмент каликс[4]резорцинаренов также способствует увеличению  $\Phi$  комплексов иттербия (комплексы с L<sup>3</sup>H<sub>8</sub> и L<sup>4</sup>H<sub>8</sub>). Однако в случае комплексов неодима аналогичная закономерность не наблюдается, поскольку безызлучательные потери энергии возбуждения, вызванные колебаниями СН-связей метилendiэтиламинных заместителей, в большей мере влияют на величину 4*f*-люминесценции указанного иона в сравнении с ионом Yb<sup>3+</sup>. Очевидно, в этом случае сказывается влияние “внутреннего тяжелого атома”, заключающееся в изменении вероятности интерконверсии энергии в *T*-состояние комплекса [8].

Наблюдается также 4*f*-люминесценция ионов Nd<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup> в комплексах с L<sup>3</sup>H<sub>8</sub> и L<sup>4</sup>H<sub>8</sub> при возбуждении в видимой области спектра ( $\lambda_{\text{возб}} = 546$  нм), но интенсивность люминесценции ( $I_{\text{люм}}$ )

при этом в 4–6 раз ниже по сравнению с таковой при  $\lambda_{\text{возб}} = 300$  нм. Это связано с тем, что полосы поглощения указанных лигандов в области 230–320 нм более интенсивны, чем в области 500–540 нм.

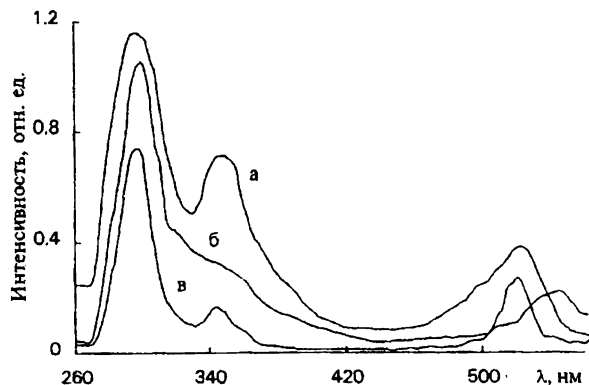


Рис. 2. Спектр поглощения  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л раствора L<sup>4</sup>H<sub>8</sub> (а); спектры поглощения (б) и возбуждения (в)  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л раствора комплекса YbC L<sup>4</sup>H<sub>8</sub> в этаноле.

В целом эффективность 4*f*-люминесценции ионов Yb<sup>3+</sup> в комплексах с L<sup>3</sup>H<sub>8</sub> и L<sup>4</sup>H<sub>8</sub> такова, что оказалось возможным провести их определение в растворах солей иттербия [4]. Линейная зависимость между  $I_{\text{люм}}$  и концентрацией Yb<sup>3+</sup> соблюдается в интервале 0.5–5 мкг/мл и 0.1–10 мкг/мл для комплексов с L<sup>3</sup>H<sub>8</sub> и L<sup>4</sup>H<sub>8</sub> соответственно. Предел обнаружения иттербия, рассчитанный по 3 $\sigma$ -критерию, равен 0.09 мкг/мл (комплекс с L<sup>4</sup>H<sub>8</sub>).

При изучении влияния растворителей на  $I_{\text{люм}}$  ионов Nd<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup> в комплексах с каликс[4]резорцинаренами установлено, что наибольшей является  $I_{\text{люм}}$  в растворах диметилформамида (ДМФА) и диметилсульфоксида (ДМСО), характеризующихся высокими донорными числами. Уменьшение донорного числа в растворителе, являющимся карбонильным соединением (ацетон), приводит к снижению  $I_{\text{люм}}$  комплексов. Более низкие значения  $I_{\text{люм}}$ , наблюдаемые в воде, хлороформе и ацетонитриле (АН), возможно, связаны с безызлучательными потерями энергии возбуждения, обусловленными колебаниями ОН- ( $E \approx 3600$  см<sup>-1</sup>), СН- ( $E \approx 2950$  см<sup>-1</sup>) и CN- ( $E \approx 2250$  см<sup>-1</sup>) связей соответственно. В случае растворов комплексов в хлороформе безызлучательные потери связаны также с возможностью образования короткоживущих радикалов при УФ-облучении.

Сравнение  $I_{\text{люм}}$  комплексов Nd<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup> с каликсаренами в недеитерированных и деитерированных ДМФА и АН (табл. 2) позволило

Т а б л и ц а 1

Значения относительных квантовых выходов люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  в комплексах с каликс[4]резорцинаренами\*

Комплекс (С)	$\Phi \cdot 10^4$ **	Комплекс (С)	$\Phi \cdot 10^4$
$\text{Nd} \subset \text{L}^1\text{H}_8$	4.3 (7.5)	$\text{Yb} \subset \text{L}^1\text{H}_8$	3.7
$\text{Nd} \subset \text{L}^2\text{H}_8$	6.5 (10.7)	$\text{Yb} \subset \text{L}^2\text{H}_8$	6.8
$\text{Nd} \subset \text{L}^3\text{H}_8$	1.3 (2.7)	$\text{Yb} \subset \text{L}^3\text{H}_8$	8.6
$\text{Nd} \subset \text{L}^4\text{H}_8$	2.8 (5.3)	$\text{Yb} \subset \text{L}^4\text{H}_8$	9.5
$\text{Nd} \subset \text{L}^5$	2.6 (4.9)	$\text{Yb} \subset \text{L}^5$	3.3
$\text{Nd} \subset \text{L}^6$	5.6 (8.4)	$\text{Yb} \subset \text{L}^6$	6.1
$\text{Nd} \subset \text{L}^7$	1.2 (2.6)	$\text{Yb} \subset \text{L}^7$	2.6

\* Этанольные растворы, 298 К,  $\lambda_{\text{возб}} = 300$  нм; \*\*квантовые выходы, рассчитанные для перехода  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ , значения в скобках — суммарные квантовые выходы для переходов  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  и  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ .

Т а б л и ц а 2

Влияние дейтерирования на интенсивность люминесценции комплексов ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  с каликс[4]резорцинаренами\*

Комплекс (С)	$I_{\text{люм}}$ (ДМФА- $\text{D}_7$ ):	$I_{\text{люм}}$ (АН- $\text{D}_3$ ):	Комплекс (С)	$I_{\text{люм}}$ (ДМФА- $\text{D}_7$ ):	$I_{\text{люм}}$ (АН- $\text{D}_3$ ):
	$I_{\text{люм}}$ (ДМФА)	$I_{\text{люм}}$ (АН)		$I_{\text{люм}}$ (ДМФА)	$I_{\text{люм}}$ (АН)
$\text{Nd} \subset \text{L}^1\text{H}_8$	12.6	3.0	$\text{Yb} \subset \text{L}^1\text{H}_8$	9.4	1.8
$\text{Nd} \subset \text{L}^2\text{H}_8$	8.8	2.8	$\text{Yb} \subset \text{L}^2\text{H}_8$	6.5	1.6
$\text{Nd} \subset \text{L}^3\text{H}_8$	3.8	1.5	$\text{Yb} \subset \text{L}^3\text{H}_8$	2.2	1.2
$\text{Nd} \subset \text{L}^4\text{H}_8$	3.6	1.2	$\text{Yb} \subset \text{L}^4\text{H}_8$	1.8	1.1
$\text{Nd} \subset \text{L}^5$	4.5	1.6	$\text{Yb} \subset \text{L}^5$	3.1	1.3
$\text{Nd} \subset \text{L}^6$	4.7	1.4	$\text{Yb} \subset \text{L}^6$	2.4	1.2
$\text{Nd} \subset \text{L}^7$	5.1	1.3	$\text{Yb} \subset \text{L}^7$	2.3	1.2

\*  $\lambda_{\text{возб}} = 300$  нм.

оценить гасящее действие колебаний связей  $\text{C-H}$  и  $\text{C-N}$  групп.

Из табл. 2 следует, что дейтерированные растворители в большей степени улучшают люминесцентные характеристики комплексов неодима со всеми рассматриваемыми лигандами по сравнению с комплексами иттербия. Это может быть объяснено меньшим ( $\sim$  в 1.8 раза) энергетическим зазором между основным и возбужденным уровнями  $\text{Nd}^{3+}$  (переход  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4F_{15/2}$ ;  $\Delta E = 5500 \text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с  $\text{Yb}^{3+}$  (переход  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ;  $\Delta E = 10200 \text{ см}^{-1}$ ), что в большей степени способствует безызлучательным потерям энергии возбуждения, связанным с колебаниями связей в

молекулах растворителей. В то же время дейтерированные растворители оказывают несущественное влияние на люминесцентные свойства комплексов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  с  $\text{L}^3\text{H}_8$  и  $\text{L}^4\text{H}_8$ . Вероятно, это связано с наличием объемных метилendiэтиламино-заместителей в ароматическом фрагменте лиганда, приводящим к стерическому затруднению включения молекул растворителя во внутреннюю координационную сферу комплекса.

В большей степени увеличивается  $I_{\text{люм}}$  комплексов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  в случае замены ДМФА на ДМФА- $\text{D}_7$ , и в незначительной степени сказывается замена АН на АН- $\text{D}_3$ , что можно связать с различным эффектом гашения люминесценции, вызванным колебаниями  $\text{C-H}$ - и  $\text{C}\equiv\text{N}$ -связей молекул растворителей [9].

В отличие от каликс[4]резорцинаренов внутримолекулярный перенос энергии возбуждения в комплексах лантанидов с *n*-трет-бутилкаликс[4]ареном и его производными (рис. 1, б) возможен для ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  (рис. 3). Относительно высокие значения  $\Phi$  при этом наблюдаются для комплексов с лигандами, которые содержат фенольные или карбоксильные группы ( $\text{L}^8\text{H}_4$ ,  $\text{L}^{11}\text{H}_4$  и  $\text{L}^{13}\text{H}_2$ ). Введение в молекулу лиганда  $\text{COOH}$ -групп ( $\text{L}^{11}\text{H}_4$ ) приводит к более высоким квантовым выходам люминесценции (табл. 3).

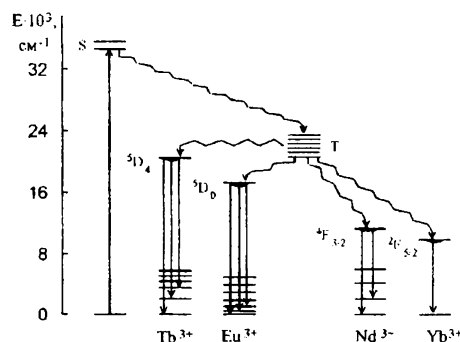


Рис. 3. Схема внутримолекулярного переноса энергии возбуждения люминесценции на излучательные уровни ионов  $\text{Ln}^{3+}$ .

Введение в молекулу лиганда анилидных фрагментов ( $\text{L}^{13}\text{H}_2$ ) также способствует увеличению  $\Phi$  комплексов. Очевидно, это вызвано наличием дополнительных хромофоров в молекуле лиганда, которые обуславливают большее значение  $\epsilon$  полосы поглощения, соответствующей  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу, и, следовательно, перенос энергии от органической части молекулы комплексного соединения к иону лантанида по внутримолекулярному механизму становится более эффективным. В остальных случаях значения  $\Phi$  умень-

шаются при замене фенольных атомов водорода молекулы *n*-трет-бутилкаликс[4]арена метильным, метоксикарбонильным или аллильным радикалом в ряду:  $\text{CH}_3 > \text{CH}_2\text{COOCH}_3 > \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ .

Указанные зависимости величины  $\Phi$  наблюдаются для комплексов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ . Для комплексов  $\text{Tb}^{3+}$  наибольшие значения  $\Phi$  наблюдаются с  $\text{L}^9$ , содержащим метоксигруппы. Полученные результаты можно объяснить тем, что *T*-уровень  $\text{L}^9$  ( $E = 20600 \text{ см}^{-1}$ ) наиболее близок к излучательному уровню иона  $\text{Tb}^{3+}$  ( $E = 20500 \text{ см}^{-1}$ ), поэтому при передаче энергии безызлучательные потери сравнительно невелики. Резонансные уровни других  $\text{Ln}^{3+}$  расположены ниже и эффективность передачи энергии в данном случае меньше.

Влияние поля лигандов на люминесцентные свойства ионов  $\text{Ln}^{3+}$  характеризуется соотношением интенсивностей двух полос спектров люминесценции ( $\eta$ ) — одной, соответствующей сверхчувствительному переходу (СЧП), и другой, соответствующей магнитно-дипольному переходу [10].

Таблица 3

Значения относительных квантовых выходов люминесценции ионов  $\text{Ln}^{3+}$  в комплексах лантанидов с *n*-трет-бутилкаликс[4]ареном и его производными

Лиганд	$\Phi \cdot 10^3$			
	$\text{Nd}^{3+}$	$\text{Eu}^{3+}$	$\text{Tb}^{3+}$	$\text{Yb}^{3+}$
$\text{L}^8\text{H}_4$	0.8	23.1	32.4	1.2
$\text{L}^9$	0.9	24.9	120.0	1.8
$\text{L}^{10}$	0.6	6.2	17.2	0.9
$\text{L}^{11}\text{H}_4$	1.8	33.3	34.7	2.2
$\text{L}^{12}$	0.7	19.1	31.9	1.2
$\text{L}^{13}\text{H}_2$	2.4	37.9	109.3	6.1

Таблица 4

Соотношение интенсивностей полос люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в растворах комплексов с *n*-трет-бутилкаликс[4]ареном и его производными

Лиганд	$\eta$ ( $\text{Eu}^{3+}$ )		$\eta$ ( $\text{Tb}^{3+}$ )	
	$I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2): I(^5D_0 \rightarrow ^7F_0)$	$I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2): I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$	$I(^5D_4 \rightarrow ^7F_3): I(^5D_4 \rightarrow ^7F_6)$	$I(^5D_4 \rightarrow ^7F_3): I(^5D_4 \rightarrow ^7F_4)$
$\text{L}^8\text{H}_4$	8.26	8.38	5.33	7.25
$\text{L}^9$	7.35	7.44	6.33	8.30
$\text{L}^{10}$	6.72	6.84	3.09	6.27
$\text{L}^{11}\text{H}_4$	8.88	9.01	6.18	7.97
$\text{L}^{12}$	7.17	7.26	3.70	6.72
$\text{L}^{13}\text{H}_2$	9.03	9.15	6.96	8.75

Таблица 5

Значения положения максимумов полос поглощения, факторов ковалентности и сил осцилляторов в комплексах  $\text{Nd}^{3+}$  с *n*-трет-бутилкаликс[4]ареном и его производными

Комплекс (С)	$\nu \cdot 10^3, \text{ см}^{-1}$	<i>b</i>	$P \cdot 10^6$
$\text{Nd}^{3+}_{\text{аква}}$	17.30	—	9.8
$\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ДМФА}$	17.22	0.048	17.8
$\text{Nd} \subset \text{L}^8\text{H}_4$	17.14	0.066	27.1
$\text{Nd} \subset \text{L}^9$	17.16	0.063	25.0
$\text{Nd} \subset \text{L}^{10}$	17.18	0.058	23.6
$\text{Nd} \subset \text{L}^{11}\text{H}_4$	17.12	0.072	28.7
$\text{Nd} \subset \text{L}^{12}$	17.17	0.060	24.7
$\text{Nd} \subset \text{L}^{13}\text{H}_2$	17.12	0.073	28.9

В табл. 4 представлены величины  $\eta$  для комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  с рядом каликсаренов.

Как видно из данных табл. 4, по степени увеличения отношения интенсивностей полос люминесценции лиганды можно расположить в следующие ряды: для  $\text{Eu}^{3+}$  —  $\text{L}^{13}\text{H}_2 > \text{L}^{11}\text{H}_4 > \text{L}^8\text{H}_4 > \text{L}^9 > \text{L}^{12} > \text{L}^{10}$ ; для  $\text{Tb}^{3+}$  —  $\text{L}^9 > \text{L}^{13}\text{H}_2 > \text{L}^{11}\text{H}_4 > \text{L}^8\text{H}_4 > \text{L}^{12} > \text{L}^{10}$ . Представленные ряды согласуются с полученными ранее результатами — введение анилидных и карбоксильных заместителей в молекулу лиганда приводит к возрастанию  $I_{\text{люм}}$ .

Влияние поля лигандов было также прослежено в спектрах поглощения комплексных соединений  $\text{Nd}^{3+}$ . В результате такого влияния наблюдается увеличение интенсивности полосы, соответствующей СЧП ( $^4I_{9/2} \rightarrow ^2,4G_{7/2,5/2}$ ) и расщепление ее на ряд компонент, смещение положения максимумов полос в длинноволновую область в комплексах по сравнению с аква-ионом.

В табл. 5 приведены значения положения максимумов полос поглощения ( $\nu$ ), факторов ковалентности (*b*) и сил осцилляторов (*P*) для иона  $\text{Nd}^{3+}$  в комплексах с каликс[4]аренами. Как видно из табл. 5, величины длинноволнового смещения положения максимумов полос поглощения и сил осцилляторов СЧП для комплексов  $\text{Nd}^{3+}$  изменяются в ряду —  $\text{L}^{13}\text{H}_2 > \text{L}^{11}\text{H}_4 > \text{L}^8\text{H}_4 > \text{L}^9 > \text{L}^{12} > \text{L}^{10} > \text{ДМФА}$  аква-ион. Таким образом, наблюдается пропорциональная зависимость между величинами соотношения интенсивностей полос люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  и силами осцилляторов полос поглощения соответствующих комплексов иона  $\text{Nd}^{3+}$ . Наличие линейной зависимости между силами осцилляторов комплексов  $\text{Nd}^{3+}$  с величинами  $\eta$  для комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  свидетельствует, вероятно, о том, что увеличение степени ковалентности связи лиганд — лантанид способ-

ствует передаче энергии возбуждения от  $T$ -уровня лиганда иону  $\text{Ln}^{3+}$ .

Установлено, что для всех изученных комплексов лантанидов (в том числе, и с каликс[4]резорцинаренами)  $I_{\text{люм}}$  зависит от времени УФ-облучения. Для большинства комплексов разгорание люминесценции наблюдается при облучении в течение 15–25 мин. После прекращения облучения комплексов  $I_{\text{люм}}$  постепенно снижается и достигает первоначального уровня через 4–5 ч. Наблюдаемое разгорание люминесценции в растворах и твердых комплексах можно объяснить тем, что энергия возбуждения аккумулируется фенольными группами лигандов.

Таким образом, проанализированы факторы, которые влияют на величину  $4f$ -люминесценции  $\text{Ln}^{3+}$  в комплексах с каликсаренами. Установленные закономерности, очевидно, могут способствовать получению эффективных  $\text{Ln}$ -излучателей на основе каликсареновых комплексов.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено взаємозалежність між будовою різних каліксаренів і спектрально-люмінесцентними властивостями їх лантанідних комплексів, а також вплив різних факторів (природи комплексу, типу розчинника, температури) на спектроскопічні характеристики комплексів. Показано можливість використання  $4f$ -люмінесценції іонів неодиму та ітербію для вивчення комплексів з калікс[4]резорцинаренами, а люмінесценції у видимій області іонів європію та тербію — комплексів з  $n$ -трет-бутилкалікс[4]ареном і його похідними.

**SUMMARY.** Relationship between structure of different calixarenes and spectral-luminescence properties of their lanthanide complexes have been investigated. The influence of different factors (complex nature, solvent type, temperature) on spectroscopic characteristics of the complexes was studied. The possibility of using the IR luminescence of neodymium and ytterbium ions for investigation of complexes with calix[4]resorcinarenes, and luminescence in visible region of europium and terbium ions for complexes with  $n$ -tert-butylcalix[4]arene and its derivatives was demonstrated.

1. Alexander V. // Chem. Rev. -1995. -95, № 2. -P. 273—342.
2. Bunzli J.-C. G. // In Lanthanide Probes in Life, Medical, and Environmental Sciences. Ed. G. R. Choppin, J.-C. G. Bunzli. -Elsevier: Amsterdam, 1989.
3. Evans C. H. // Biochemistry of the Lanthanide. -New York: Plenum Press, 1990.
4. Shevchuk S. V., Rusakova N. V., Turianskaya A. M. et al. // Analyt. Commun. -1997. -34. -P. 201—203.
5. Shevchuk S. V., Alexeeva E. A., Rusakova N. V. et al. // Mendeleev Commun. -1998. -№ 3. -P. 112—113.
6. Shevchuk S. V., Rusakova N. V., Turianskaya A. M. et al. // J. Fluorescence. -1998. -8, № 3. -P. 225—228.
7. Crosby G. A., Kasha M. // Spectrochim. Acta. -1958. -10. -P. 377—382.
8. Мак-Глини С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. -М: Мир, 1972.
9. Haas Y., Stein G. // J. Phys. Chem. -1971. -75, № 24. -P. 3668—3677.
10. Полуэктов Н. С., Кононенко Л. И., Ефрюшина Н. П., Бельтюкова С. В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанидов. -Киев: Наук. думка, 1989.

Фізико-хімічний інститут ім. А. В. Богатського  
НАН України, Одеса

Поступила 27.11.98

УДК 546.428

Е. И. Гетьман, Ю. В. Каниюка, С. Н. Лобода, Р. А. Макарова

## ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ КАЛЬЦИЯ ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И ЛАНТАНОМ В СИНТЕТИЧЕСКОМ ГИДРОКСИАПАТИТЕ

Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии изучено изоморфное замещение кальция щелочными металлами и лантаном в синтетическом гидроксипатите состава  $\text{Ca}_5 - 2x\text{M}_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , где  $\text{M} = \text{K}, \text{Li}$ ,  $x = 0 - 2.2$  при 1373 К. Установлено, что замещение по схеме  $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^+ + \text{La}^{3+}$  происходит в области до  $x = 1.0$  ( $\text{M} = \text{калий, литий}$ ). При больших значениях  $x$  образцы гетерогенны и, помимо фазы со структурой апатита, содержат в своем составе фазы со структурой  $\text{KCaLa}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{LaPO}_4$  и неидентифицированные фазы. На основании анализа ИК-спектров высказано предположение, что замещение ионов по вышеприведенной схеме сопровождается замещением  $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}^+$ . В ранее описанных системах  $\text{Ca}_5 - 2x\text{Na}_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  и  $\text{Sr}_5 - 2x\text{Na}_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  однофазные твердые растворы обнаруживаются до  $x = 1.0$  и  $x = 1.4$  соответственно.

С середины 70-х годов гидроксипатит (ГА) привлекает внимание исследователей в связи с тем, что данный материал обладает рядом замечательных свойств. Например, ГА является структурным аналогом неорганической составляющей

костной и зубной тканей организма, имеет тот же химический состав [1]. Очень важно и то, что это вещество обладает биологической совместимостью. Вследствие этого ГА широко применяется

© Е. И. Гетьман, Ю. В. Каниюка, С. Н. Лобода, Р. А. Макарова, 2000