

хности образуются комплексы состава ML (медь, цинк) и ML₂ (кадмий, свинец).

SUMMARY. Interaction of bis-N,N'-(dibutyl)-N''-(propyl)-phosphorothiotriamide, covalently bonded to silica gel surface with Hg²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Fe³⁺, La³⁺, Zn²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ was investigated. It was shown that adsorption of metal ions from solution is due to complexation with bonded phosphorothiotriamide. Fe and La ions were uptaken as ion exchange. Complexes with composition ML (for Cu and Zn) and ML₂ (for Cd and Pb) were found on the silica surface.

1. Зайцев В. Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. -Харьков: Фолио, 1997.
2. *Adsorption on new and modified inorganic sorbents* / Eds. A. Dabrowski, V. A. Tertykh. -Amsterdam: Elsevier, 1996.
3. Холин Ю. В., Зайцев В. Н. Комплексы на поверхности химически модифицированных кремнезёмов. -Харьков: Фолио, 1997.
4. Холин Ю. В. Количественный физико-химический анализ равновесий на поверхности комплексообразующих кремнезёмов. -Харьков: Око, 1997.
5. Pesco C., Campos E. A., Costa C. M. // *Mikrochim. Acta.* -1997. -127. -P. 229—232.
6. Лосев В. Н., Трофимчук А. К., Кузенко С. В. // *Журн. аналит. химии.* -1997. -52, № 1. -С. 11—16.
7. Pu Q., Sun Q., Su Z. // *Analyst.* -1998. -123. -P. 239—243.

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ
Київський університет ім. Тараса Шевченка
Харківський державний університет

Надійшла 04.11.98

УДК 546.07:662.611

В. В. Шаповалов

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕЕСЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЕЗВОДНОГО ПЕРХЛОРАТА МАГНИЯ С ПЕРОКСИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ НАТРИЯ

Изучено твердофазное самораспространяющееся взаимодействие (СРВ) перхлората магния с пероксидными соединениями натрия. Установлено, что взаимодействие в зависимости от тепловых условий сопровождается либо образованием MgO и NaCl, либо NaClO₄ и MgO в качестве конечных продуктов СРВ. Определены линейные скорости СРВ и кинетические параметры реакции взаимодействия Mg(ClO₄)₂ с Na₂O₂. Предложено математическое описание процесса СРВ. Сделан вывод, что композиции Mg(ClO₄)₂ с NaO₂ представляют интерес для создания химических источников кислорода.

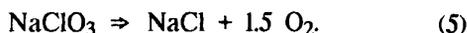
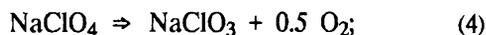
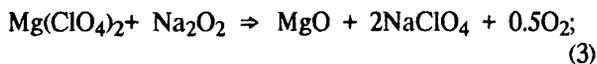
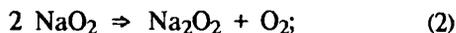
Соли хлорной кислоты по плотности упаковки в них кислорода превосходят практически все известные кислородсодержащие соединения, включая пероксидные соединения металлов, в том числе и неустойчивые озониды. Перхлораты выгодно отличаются от нитратов, разлагающихся со значительным выделением оксидных соединений азота. Перхлорат магния по содержанию кислорода в единице объема (1050 л/дм³) превосходит даже жидкий кислород и уступает лишь твердому кислороду при давлении 6,8 ГПа [1]. По этой причине его реакционная способность представляет не только теоретический, но и практический

интерес, в частности для создания высокоемких источников кислорода. Вместе с тем, выделение чистого кислорода из перхлората магния сопряжено со значительными трудностями, так как он разлагается преимущественно по схеме [2]:



Выделение в газовую фазу свободного хлора может быть уменьшено или сведено к нулю при взаимодействии Mg(ClO₄)₂ с соединениями, предотвращающими протекание реакции (1), или связывающими образующийся хлор. Значительный интерес в этом отношении представляют перок-

сидные соединения щелочных металлов, которые способны интенсивно реагировать с хлоридами, сульфатами [3], а также перхлоратами [4,5] некоторых металлов. В условиях динамического нагрева взаимодействие $Mg(ClO_4)_2$ с пероксидными соединениями натрия, приводящее к образованию термодинамически устойчивых MgO и $NaCl$, протекает через ряд стадий, каждая из которых сопровождается выделением кислорода:



Прерывание процесса на любой из стадий существенно снижает эффективность получения кислорода. Вследствие многостадийности на процесс выделения кислорода из смесей, содержащих перхлорат магния и пероксидные соединения, существенное влияние оказывают условия проведения эксперимента — тепловые, наличие третьих компонентов и т.д.

Цель работы состояла в определении кинетических параметров скорость-определяющей стадии процесса и в выяснении особенностей экзотермического взаимодействия перхлората магния с пероксидными соединениями натрия в макрообразцах.

В работе использовался перекристаллизованный перхлорат магния, который сушили под вакуумом по методике [6]. Пероксид натрия с содержанием активного кислорода 20 % и надпероксид натрия с содержанием активного кислорода 41 % использовали без дополнительной подготовки. Композиции $Mg(ClO_4)_2$ с Na_2O_2 или NaO_2 готовили в шаровой мельнице с предохранительной мембраной. Процесс СРВ исследовали на образцах диаметром 30—40 мм, высотой 200 мм и плотностью 1.6—1.7 г/см³. Линейную скорость СРВ определяли исходя из длины образца и времени реакции после инициирования процесса на торце образцов высокотемпературным источником. Температура во фронте СРВ измерялась ХА-термопарой диаметром 0.1 мм и осциллографом “НП17”. Содержание хлора в кислороде определяли йодометрически. Температуропроводность образцов изучали методом регулярного режима второго рода по методике [7]. Во избежание влияния влаги воздуха образцы для исследований готовили в изолированном боксе с безводным перхлоратом магния в качестве осушителя.

Суммарное тепловыделение реакций (2)—(5) составляет величину порядка 346 кДж/моль ((1020 кДж на 1 кг стехиометрической смеси $Mg(ClO_4)_2$ и NaO_2), что при теплоемкости продуктов реакции около 1.2 кДж/(кг·К) может вызвать повышение температуры в результате реакции примерно на 800 °С. Вследствие столь интенсивного тепловыделения реакция между $Mg(ClO_4)_2$ и NaO_2 при отсутствии значительных теплопотерь протекает в режиме самораспространяющегося взаимодействия (СРВ). На рис. 1 представлены зависимости

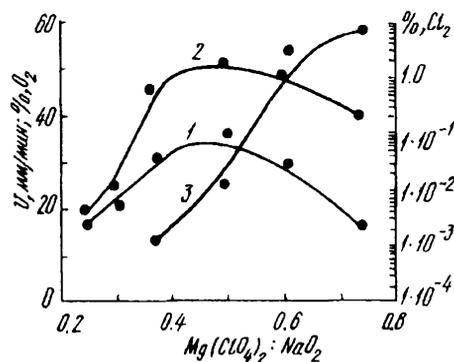
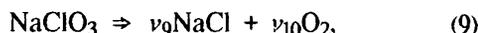
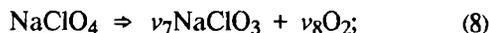
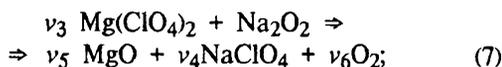
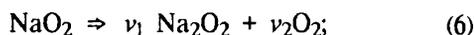


Рис. 1. Зависимость линейной скорости СРВ (1), массы выделяющегося кислорода (2) и свободного хлора (3) от мольного соотношения $Mg(ClO_4)_2:NaO_2$.

скорости СРВ, количества выделяемого кислорода и содержания в последнем свободного хлора от соотношения $Mg(ClO_4)_2:NaO_2$. Как видно, максимальные скорость и количество кислорода достигаются при мольном соотношении $Mg(ClO_4)_2:NaO_2 = 1:2$ (0.5), что вполне соответствует схеме (2)—(5). При избытке в смеси перхлората магния в газообразных продуктах существенно возрастает концентрация хлора, образующегося по уравнению (1). При стехиометрическом содержании $Mg(ClO_4)_2$ в смеси концентрация хлора снижается до ~0.01 %. Увеличение доли надпероксида натрия приводит к уменьшению концентрации хлора в кислороде или его исчезновению. Однако при этом снижается скорость СРВ, вплоть до прекращения процесса, и резко уменьшается количество выделяемого кислорода (рис. 1, кривая 2). Рентгенофазовый анализ показал, что основная причина снижения количества кислорода обусловлена образованием в качестве конечного продукта не хлорида натрия, а перхлората натрия по реакции (3). Последнее объясняется тем, что увеличение доли надпероксида натрия снижает общее тепловыделение за счет протекания эндотермической реакции (2) и тем самым замедляет скорость разложения перхлората натрия. Поскольку процесс СРВ осуществляется как с образованием в

качестве конечного продукта NaCl, так и NaClO₄, можно считать, что скоростью определяющей является реакция (3). Кинетические параметры реакции (3) определить обычными методами неизотермической кинетики не удалось. Попытка использования данных ТГ и ДТА позволила найти лишь достаточно широкий диапазон значений эффективной энергии активации и оценить тип кинетических функций. Поэтому для уточнения кинетических параметров была использована методика определения кинетических параметров экзотермических реакций, основанная на согласовании результатов решений уравнений ДТА и СРВ.

Для удобства рассмотрения процесса СРВ систему уравнений (2)–(5) представим следующим образом:



где $\nu_1 - \nu_{10}$ — массовые стехиометрические коэффициенты, равные, соответственно, 0.709; 0.291; 2.8623; 3.1403; 0.5168; 0.2052; 0.8693; 0.1307; 0.549; 0.451.

Тогда уравнения сохранения вещества для системы (6)–(9) будут иметь вид: для NaO₂:

$$dm_1/d\tau = -m_{01}k_{01} \exp(-E_1/RT) \cdot (1 - \alpha_1)^{2/3}, \quad (10)$$

для Mg(ClO₄)₂:

$$dm_2/d\tau = -m_{02}k_{02} \exp(-E_2/RT) \cdot f(\alpha_2) \cdot n, \quad (11)$$

для Na₂O₂:

$$dm_3/d\tau = -\nu_1 \cdot (dm_1/d\tau) + (dm_2/d\tau)/\nu_3, \quad (12)$$

для NaClO₄:

$$dm_4/d\tau = -[\nu_4/\nu_3 \cdot (dm_2/d\tau) + (dm_6/d\tau)/\nu_8], \quad (13)$$

для NaClO₃:

$$dm_5/d\tau = \nu_7/\nu_8 \cdot (dm_6/d\tau) - (dm_7/d\tau)/\nu_9, \quad (14)$$

для O₂, получаемого по реакции (8):

$$dm_6/d\tau = \nu_8 k_{03} \exp(-E_3/RT) \cdot m_4, \quad (15)$$

для NaCl:

$$dm_7/d\tau = \nu_9 k_{04} \exp(-E_4/RT) \cdot m_5, \quad (16)$$

где $m_1 - m_7$ — текущие массовые доли NaO₂, Mg(ClO₄)₂, Na₂O₂, NaClO₄, NaClO₃, O₂ (в реакции 8)), NaCl; τ — текущее время; k_{0i} , E_i — предэкспоненциальный множитель и энергия активации соответствующей реакции; $f(\alpha_2)$ — кинетическая функция, характеризующая взаимодействие Mg(ClO₄)₂ и Na₂O₂; $\alpha_i = (m_{0i} - m_i)/m_{0i}$ — степень превращения i -го компонента; m_{0i} — исходная массовая доля соответствующего компонента; n — мольная доля Na₂O₂ в смеси компонентов (NaO₂, Na₂O₂, NaClO₄, NaClO₃), окружающих частицы Mg(ClO₄)₂.

Уравнение сохранения энергии в процессе СРВ, протекающего вдоль цилиндрического образца при условии, что теплотери в окружающую среду осуществляются с его боковой поверхности конвекцией и излучением, а передача тепла вдоль стержня — теплопроводностью, можно представить следующим образом:

$$\frac{dT}{d\tau} = a \frac{d^2T}{dx^2} + \frac{1}{C} \sum Q_i - \frac{dm_i}{d\tau} - \frac{4}{C\rho D} [\beta(T - T_0) + \sigma_0\epsilon(T^4 - T_0^4)], \quad (17)$$

где T — текущая температура образца; T_0 — исходная температура образца и окружающей среды; a — коэффициент температуропроводности образца; x — линейная координата, направленная вдоль оси образца; Q_i — тепловые эффекты, относящиеся, соответственно, к разложению 1 кг NaO₂ в реакции (6), превращению 1 кг Mg(ClO₄)₂ в реакции (7), выделению 1 кг O₂ в реакции (8), образованию 1 кг NaCl в реакции (9).

Система уравнений (10)–(17) содержит различные переменные дифференцирования (x , τ). Однако, поскольку линейная скорость СРВ определяется как $U = dx/d\tau$, то возможно преобразование рассматриваемой системы в систему с одной переменной дифференцирования:

$$U \frac{dT}{dx} = a \frac{d^2T}{dx^2} + \frac{U}{C} \sum Q_i \frac{dm_i}{dx} - \frac{4}{C\rho D} \times [\beta(T - T_0) + \sigma_0\epsilon(T^4 - T_0^4)]; \quad (18)$$

$$U \cdot \frac{dm_1}{dx} = -m_{01}k_{01} \exp(-E_1/RT) \cdot (1 - \alpha_1)^{2/3}; \quad (19)$$

$$U \cdot \frac{dm_2}{dx} = -m_{02}k_{02} \exp(-E_2/RT) \cdot f(\alpha_2) \cdot n; \quad (20)$$

$$\frac{dm_3}{dx} = -v_1 \cdot (dm_1/dx) + (dm_2/dx)/v_3; \quad (21)$$

$$\frac{dm_4}{dx} = -[v_4/v_3 \cdot (dm_2/dx) + (dm_6/dx)/v_8]; \quad (22)$$

$$\frac{dm_5}{dx} = v_7/v_8 \cdot (dm_6/dx) - (dm_7/dx)/v_9; \quad (23)$$

$$U \cdot \frac{dm_6}{dx} = v_8 k_{03} \exp(-E_3/RT) \cdot m_4; \quad (24)$$

$$U \cdot \frac{dm_7}{dx} = v_9 k_{04} \exp(-E_4/RT) \cdot m_5. \quad (25)$$

При численном решении этой системы использовали следующие данные: средняя теплоемкость $C = 1.255$ кДж/(кг·К); плотность образца $\rho = 1700$ кг/м³; диаметр $D = 0.03$ м; постоянная Стефана-Больцмана $\sigma_0 = 5.67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴); приведенная степень черноты образца $\varepsilon = 0.75$; коэффициент конвективного теплообмена $\beta = 5$ Вт/(м²·К); среднее значение коэффициента температуропроводности $a = 2.5 \cdot 10^{-7}$ м²/с; $Q_1 = -83.7$ кДж/кг; $Q_2 = 1360$ кДж/кг; $Q_3 = -1106$ кДж/кг; $Q_4 = 777.2$ кДж/кг; $\ln k_{01} = 19.4$; $\ln k_{03} = 28.6$; $\ln k_{04} = 30.9$; $E_1 = 20.6$ ккал/моль ($E_1/R = 10400$ К); $E_3 = 49.8$ ккал/моль; $E_4 = 53.2$ ккал/моль. Расчет проводился по программе "Front" [8], позволяющей производить методом минимизации поиск значений линейной скорости СРВ, удовлетворяющих начальным и конечным граничным условиям системы уравнений (18)–(25).

В табл. 1 приведены результаты расчета положения максимума кривой ДТА, полученные с использованием уравнений, приведенных в [9], и скорости СРВ (уравнения 18–25) для кинетических функций $f(\alpha_2) = \alpha_2^{2/3} \cdot (1 - \alpha_2)^{2/3}$ и $f(\alpha_2) = (1 - \alpha_2)^{2/3}$. Пары значений E_2/R и k_{02} при расчете кривых ДТА были подобраны так, чтобы расчетное положение максимума кривой ДТА было близким к экспериментальному. Как видно, для каждой кинетической функции $f(\alpha_2)$ только при определенных значениях E_2/R и k_{02} наблюдается совпадение расчетной скорости СРВ с экспериментальной. Сравнение формы экспериментальной кривой ДТА с расчетной показало, что более предпочтительной является функция $F(\alpha_2) = (1 - \alpha_2)^{2/3} \times \alpha_2^{2/3}$ со значениями $E_2/R = 5650$ К и $k_{02} = 4.2 \cdot 10^3$. Функция типа $f(\alpha_2) = (1 - \alpha_2)^{2/3}$ описывает кривую ДТА при значениях $E_2/R = 8000$ К и $k_{02} = 9.0 \cdot 10^4$, которым

Т а б л и ц а 1

Зависимость расчетной скорости СРВ системы $Mg(ClO_4)_2 - Na_2O_2$ от кинетических параметров реакции $Mg(ClO_4)_2 + Na_2O_2 = MgO + 2NaClO_4 + 0.5O_2$ (экспериментальные значения $t_m = 172 \pm 2$ °С, $U = 49 \pm 2$ мм/мин)

E_2/R	k_{02}	t_m , °С	U , мм/мин
$f(\alpha_2) = (1 - \alpha_2)^{2/3} \alpha_2^{2/3}$			
4000	$1.0 \cdot 10^2$	172.6	16.5
5000	$9.9 \cdot 10^2$	172.5	30.7
5650	$4.2 \cdot 10^3$	173.0	48.1
6000	$9.8 \cdot 10^3$	172.3	58.4
7000	$9.5 \cdot 10^4$	173.3	110.0
$f(\alpha_2) = (1 - \alpha_2)^{2/3}$			
5000	$1.7 \cdot 10^2$	173.0	26.3
6000	$1.4 \cdot 10^3$	172.5	44.7
6150	$1.9 \cdot 10^3$	173.0	49.1
7000	$1.1 \cdot 10^4$	172.7	75.8
8000	$9.0 \cdot 10^4$	173.3	128.0

не удовлетворяет экспериментальная величина скорости СРВ (табл. 1).

На скорость СРВ и на механизм его протекания существенное влияние оказывает введение различных добавок. Значительный интерес представляет поведение системы $Mg(ClO_4)_2 - Na_2O_2$ при добавлении конечных или промежуточных продуктов СРВ, а именно MgO , $NaClO_4$ и $NaClO_3$.

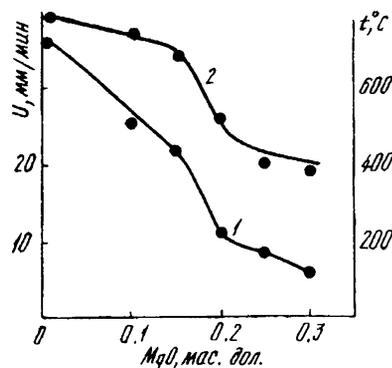


Рис. 2. Зависимость линейной скорости СРВ (1) и температуры (2) от содержания MgO в системе $Mg(ClO_4)_2 : Na_2O_2 = 1:2$. Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — расчет по системе уравнений (18)–(25). $f(\alpha_2) = (1 - \alpha_2)^{2/3} \alpha_2^{2/3}$; $E_2/R = 5650$ К и $k_{02} = 4.2 \cdot 10^3$.

Оксид магния вследствие своей инертности в основном изменяет тепловые условия протекания СРВ. До 0.15 мас. дол. как расчетная, так и экспериментальная скорости СРВ линейно уменьшаются с увеличением содержания MgO (рис. 2).

Температура во фронте СРВ изменяется от 800 до 700 °С, что достаточно для разложения образующихся по реакциям (3) и (4) NaClO_4 и NaClO_3 . Расчет структуры фронта СРВ при содержании MgO меньшем 0.15 мас. дол. (рис. 3, а) показывает, что основными твердофазными продуктами являются NaCl и MgO . Это подтверждается и экспериментально (рис. 4, а). Согласно

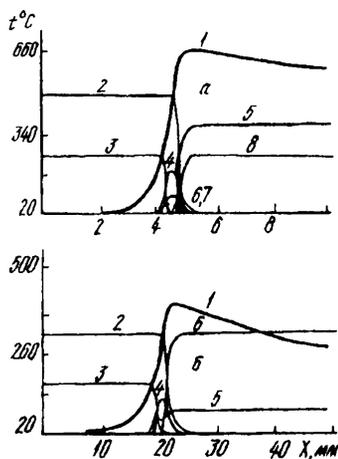


Рис. 3. Строение фронта СРВ для системы $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2\text{--NaO}_2$: а — MgO — 0.1; б — 0.25 мас. дол.; 1 — температура во фронте СРВ; 2 — $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; 3 — NaO_2 ; 4 — Na_2O_2 ; 5 — O_2 ; 6 — NaClO_4 ; 7 — NaClO_3 ; 8 — NaCl .

расчету, перхлорат и хлорат натрия присутствуют в системе как промежуточные вещества. Количество выделяемого кислорода остается высоким и лишь немного снижается из-за введения инертного компонента (табл. 2). При содержании разбавителя (MgO) 0.15—0.2 наблюдается неустойчивый режим СРВ. Этому режиму на кривых зависимости скорости и температуры от содержания MgO (рис. 2) соответствуют скачки, обусловленные резким уменьшением скорости СРВ, температуры и количества кислорода (табл. 2). На скорость и температуру сильное влияние оказывают теплопотери и диаметр образцов. В ряде случаев наблюдалось даже прохождение по образцу двух разделенных во времени фронтов СРВ. После первого фронта температура в образце поднималась до ~500, а после второго — до ~700 °С. При больших диаметрах образцов в продуктах СРВ преимущественно обнаруживается NaCl , а при малых — NaClO_4 . Наличие в системе избытка пероксидных соединений несколько смещает область неустойчивого режима СРВ в сторону большего содержания оксида магния (табл. 2). При содержании MgO больше 0.2—0.25 расчет структуры фронта СРВ (рис. 3, б) и рентгенофазовый анализ (рис. 4, б) показывают, что основным

продуктом взаимодействия $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и NaO_2 является NaClO_4 . В газовую фазу при этом выделяется лишь пероксидный кислород.

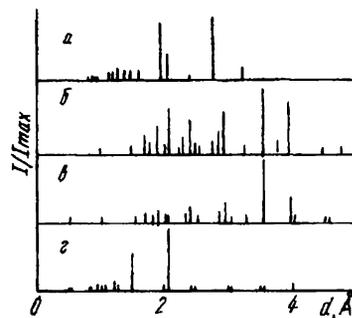


Рис. 4. Рентгенограммы продуктов самораспространяющегося взаимодействия $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ с NaO_2 : а — при мольном соотношении 1:2; б — то же, но в присутствии 0.25 мас. дол. разбавителя (MgO); в и з — рентгенограммы NaClO_4 и MgO соответственно.

Использование в качестве добавок хлората и перхлората натрия позволяет изменять скорость самораспространяющегося взаимодействия, практически не уменьшая количества выделяемого кислорода (табл. 2). Чистота кислорода зависит от наличия в системе избытка пероксидных соединений натрия. При этом наблюдается тенденция уменьшения концентрации хлора в кислороде при уменьшении скорости СРВ. Вследствие высокого содержания кислорода такие композиции пред-

Т а б л и ц а 2

Влияние продуктов реакции на количество выделяемого в газовую фазу кислорода (V_{O_2}) и линейную скорость (U) самораспространяющегося взаимодействия $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ с NaO_2

Массовая доля продукта	MgO		NaClO ₃		NaClO ₄	
	U, мм/мин	V _{O₂} , дм ³ /кг	U, мм/мин	V _{O₂} , дм ³ /кг	U, мм/мин	V _{O₂} , дм ³ /кг
Mg(ClO ₄) ₂ :NaO ₂ = 1:2						
0	36.6	365				
0.10	27.8	331	31.4	360	30.0	365
0.15	21.7	310	28.8	359	26.2	365
0.20	8.8	95	25.9	355	22.0	364
0.25	7.3	79	23.4	352	16.6	358
0.30	5.4	71				
Mg(ClO ₄) ₂ :NaO ₂ = 1:2.7						
0	32.3	352				
0.10	24.2	317	27.5	348	25.5	355
0.15	19.8	299	25.5	345	22.1	354
0.20	19.4	278	22.6	345	18.6	355
0.25	5.81	91	21.1	343	16.1	355

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 NaClO₄ і MgO як кінцевих сполук. Визначено швидкості СПВ та кінетичні параметри реакції взаємодії Mg(ClO₄)₂ з Na₂O₂. Запропоновано математичний опис процесу СПВ. Зроблено висновок, що композиції Mg(ClO₄)₂ з Na₂O₂ 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 NaClO₄ and MgO as final products SSI is established. The linear speeds SSI and kinetic parameters of reaction between Mg(ClO₄)₂ and Na₂O₂ are determined. The

mathematical description of process SSI is offered. The conclusion is made, that the compositions Mg(ClO₄)₂—NaO₂ 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 Nd³⁺ и Yb³⁺, а в комплексах с *трет*-бутилкаликс[4]ареном и его производными — ионы Eu³⁺, Tb³⁺, Nd³⁺ и Yb³⁺. 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 (Φ) от строения каликсарена-лиганда, а также определить те условия, при которых Φ 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 Nd³⁺ в комплексах — в области 850—930 и 1030—1090 нм, Eu³⁺ — 520—640 нм, Tb³⁺ — 460—570 нм, Yb³⁺ — в области 950—1010 нм.

Величины энергий триплетных (T) уровней каликс[4]резорцинаренов (рис. 1, а) находятся в интервале 18200—19500 см⁻¹, следовательно, 4f-люминесценцию в комплексах с ними могут проявлять лишь ионы Nd³⁺ и Yb³⁺, энергии (E) резонансных уровней которых расположены при 11500 и 10200 см⁻¹ соответственно.

Подобие между спектрами поглощения свободных лигандов и спектрами возбуждения люминесценции их лантанидных комплексов (на примере комплекса с L⁴Hg, рис. 2) указывает на то, что перенос энергии возбуждения от органической части молекулы комплекса к иону ланта-

© Ю. В. Коровин, 2000