

На правах рукописи



**Варнавская Ольга Алексеевна**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НЕОДИМА (III) И ЕВРОПИЯ (III) С  
2,2'-ДИПИРИДИЛОМ В ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ РАЗЛИЧНОЙ  
ПОЛЯРНОСТИ**

02.00.04 - физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Томск – 2010

Работа выполнена в Алтайском государственном университете, г. Барнаул

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент  
Смагин Владимир Петрович

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
Коботаева Наталья Станиславовна  
кандидат химических наук, профессор  
Скорик Нина Алексеевна

Ведущая организация: Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь

Защита диссертации состоится «3» июня 2010 г. в 16 ч. 00 мин. в 212 ауд.  
на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 при Томском  
государственном университете по адресу: 634050 г. Томск, пр. Ленина 36, факс  
(3822) 52-98-95.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского  
государственного университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 32.

Автореферат разослан «26» апреля 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного  
совета, к.х.н., доцент



Изаак Т.И.

**Актуальность работы.** Исследования физико-химических процессов, протекающих в растворах, позволяют решать многие теоретические и прикладные задачи. К настоящему времени накоплен значительный объем информации о влиянии реакционной среды на состав, структуру и свойства комплексных соединений лантаноидов в водных и в водно-органических растворах, например, водно-спиртовых, водно-ацетоновых, водно-диметилформамидных и других. Исследования комплексообразования в индивидуальных и бинарных органических растворителях, особенно в растворах, приготовленных на основе растворителей с диэлектрической проницаемостью меньше 10 единиц, весьма малочисленны. Одной из причин этого является ограниченная растворимость соединений лантаноидов в малополярных органических растворителях. Однако, как показывают исследования, применение некоторых галогенацетатов и  $\beta$ -дикетонатов металлов позволяет изучать процесс комплексообразования в растворителях, которые значительно различаются физическими характеристиками.

В бинарных и более сложных растворителях, приготовленных из веществ, занимающих крайние позиции в ряду полярности, различающихся донорными свойствами, могут быть созданы условия направленной сольватации компонентов раствора, в результате которой изменяются растворимость, состав, устойчивость и свойства образующихся в растворах комплексных соединений. Данное обстоятельство может быть использовано для расширения функциональных возможностей оптически прозрачных полиакрилатных материалов, модифицированных соединениями металлов. Спектральные, люминесцентные, электрофизические и другие свойства таких материалов зависят от состава исходных полимеризуемых смесей. Полимеризуемые смеси готовят растворением солеобразных соединений металлов и ряда других веществ - сомодификаторов в малополярных алкилакрилатных мономерах. Растворяемые вещества влияют на свойства среды, сольватируют компоненты раствора, выступают в качестве комплексообразователей и лигандов и т.п. В итоге, эти вещества определяют не только свойства образующихся в растворах комплексных соединений, но и, после отверждения смесей (полимеризации мономера), свойства полимерных материалов в целом. Однако возможности селективной сольватации и смешаннолигандного комплексообразования для управления функциональностью полимерных материалов используются не в полной мере. Это, среди прочего, объясняется недостаточной изученностью физико-химических процессов с участием соединений металлов в различных органических средах, в том числе, в средах, близких по физическим характеристикам к непределельным алкилакрилатам, и обуславливает практическую актуальность данного исследования.

Исходя из этого, **целью** данной работы являлось установление влияния состава и свойств органических реакционных сред различной полярности на физико-химические характеристики комплексообразования неодима (III) и европия (III) с 2,2'-дипиридилем, состав и спектральные свойства образующихся смешаннолигандных комплексных соединений.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

1. Зарегистрировать образование и установить оптимальные условия исследования (концентрацию и соотношение компонентов, аналитическую длину волны) комплексных соединений неодима (III) и европия (III) с 2,2'-дипиридиллом в органических растворителях с диэлектрической проницаемостью до 110 единиц и в бинарных растворителях, приготовленных на основе малополярных веществ. Определить соотношение Ln(III):2,2'-Dipy в комплексных соединениях.

2. Выявить зависимости устойчивости комплексных соединений неодима (III) и европия (III) с 2,2'-дипиридиллом от полярности среды, дипольного момента, донорного числа и геометрии молекул растворителей, состава бинарных растворителей, температуры. Для этого определить константы устойчивости комплексов в индивидуальных растворителях различной полярности и в бинарных растворителях, приготовленных на основе малополярных веществ, при различных температурах.

3. Из констант устойчивости комплексных соединений, найденных при различных температурах, рассчитать величины изменений энергии Гиббса, энтальпии и энтропии в процессе комплексообразования лантаноидов с 2,2'-дипиридиллом, выявить вклад энтальпийного и энтропийного факторов при изменении полярности реакционной среды.

4. Исследовать влияние сольватоактивных и сольватоинертных растворителей на соотношение Ln(III):2,2'-Dipy, на устойчивость комплексных соединений в малополярных органических средах и на спектральные свойства растворов в области активного поглощения электромагнитного излучения дипиридиловыми комплексами неодима (III) и европия (III).

5. Выделить кристаллические комплексные соединения неодима (III) с 2,2'-дипиридиллом из растворителей различной полярности, исследовать их методами ИК спектроскопического и химического анализов, сравнить результаты с результатами исследования комплексообразования в соответствующих растворителях.

**Научная новизна.** Впервые исследовано комплексообразование неодима (III) и европия (III) с 2,2'-дипиридиллом в органических растворителях с диэлектрической проницаемостью от 5 до 110 единиц и в бинарных смесях малополярных бутилацетата и этилацетата с полярными диметилформамидом и формамидом, и с неполярным трихлорметаном, а также в смеси полярных ацетонитрила и диметилформамида в области малых концентраций второго растворителя, применяя одно соединение лантаноидов (соль трифторуксусной кислоты) для введения комплексообразователя во все растворы.

Показано, что с увеличением полярности растворителей изменяется состав комплексных частиц, уменьшается устойчивость соединений неодима (III) и европия (III) с 2,2'-дипиридиллом с соотношением Ln(III):2,2'-Dipy, равным 1:1, образуются комплексные соединения с соотношением Ln(III):2,2'-Dipy, равным 1:2.

Из констант устойчивости комплексных соединений, определенных при различных температурах в этилацетате, пропаноле-2, диметилформамиде и воде, рассчитаны изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии в процессе комплексообразования неодима (III) с 2,2'-дипиридилем. Установлено, что с увеличением полярности растворителей уменьшается энтальпийная и возрастает энтропийная составляющая данного процесса.

Установлено, что при введении в растворы на основе малополярных бутилацетата и этилацетата полярных диметилформамида и формамида выход комплексных соединений с соотношением Ln(III):2,2'-Dipy, равным 1:1, уменьшается, и, при молярных соотношениях Ln(III):ДМФА(ФА) больше 1:40, данные комплексные соединения практически не образуются. В полярном ацетонитриле данный эффект достигается при молярных соотношениях Ln(III):ДМФА больше 1:100.

**Практическое значение работы.** Полученные результаты по изучению влияния реакционной среды на спектральные свойства растворов в области активного поглощения электромагнитного излучения дипиридиловыми комплексными соединениями европия и неодима (290-340 нм), а также результаты исследования влияния реакционной среды на состав и устойчивость комплексных соединений неодима (III) и европия (III) с 2,2'-дипиридилем могут быть использованы при подборе составов полимеризуемых смесей на основе алкилакрилатов для синтеза люминесцирующих полиалкилакрилатных материалов, модифицированных соединениями лантаноидов.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Термодинамические характеристики процесса комплексообразования неодима (III) и европия (III) с 2,2'-дипиридилем в бутилацетате, метилацетате, гексаноле-1, бутаноле-1, 2-метилпропаноле-1, пропаноле-2, пропаноле-1, ацетонитриле, диметилформамиде и формамиде; зависимости констант устойчивости комплексов неодима (III) с 2,2'-дипиридилем от физических параметров растворителей и состава реакционной среды.

2. Увеличение вклада энтропийного фактора при комплексообразовании лантаноидов (III) с 2,2'-дипиридилем с ростом полярности растворителей, связанное с изменением состава комплексных частиц при смещении равновесия в сторону образования комплексов с соотношением Ln(III):2,2'-Dipy, равным 1:2.

3. Эффект уменьшения выхода комплексных соединений неодима (III) с 2,2'-дипиридилем с соотношением Nd(III):2,2'-Dipy, равным 1:1, в малополярных растворителях при добавлении в растворы полярных растворителей.

**Личный вклад автора** состоял в планировании и постановке задач исследования, выполнении экспериментальных работ, интерпретации результатов исследования, написании статей.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы были представлены на III Всероссийской конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2004 г.), Всероссийской конференции «Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии»

(Томск, 2008 г.), Международной конференции «Техническая химия: от теории к практике» (Пермь, 2008 г.), XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (С-Петербург, 2009 г).

**Публикации.** Основное содержание работы изложено в 8 печатных работах, в том числе 5 статьях в российских научных журналах и 3 тезисах на конференциях различного уровня.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 153 страницах машинописного текста, содержит 34 рисунка, 43 таблицы, состоит из введения, 5 глав, выводов. Библиографический список включает 154 наименования.

### **Объекты и методы исследования**

В работе представлены результаты исследования влияния состава и свойств реакционной среды на комплексообразование неодима (III) и европия (III) с 2,2'-дипиридиллом. Смешаннолигандные комплексные соединения неодима (III) и европия (III), в которых одним из лигандов является 2,2'-дипиридил, проявляют характерную для этих лантаноидов фотолюминесценцию в кристаллическом состоянии, в жидких и твердых растворах. Значительная интенсивность люминесценции комплексов обусловлена сенсibiliзирующим действием 2,2'-дипиридила с полосой активного поглощения электромагнитного излучения в интервале ~ (290 – 340) нм. Эти комплексы применяют для синтеза оптических фильтров, люминесцирующих и генерирующих электромагнитное излучение материалов.

При выполнении работы комплексообразование исследовано в бутилацетате (БА), этилацетате (ЭА), метилацетат (МА), гексаноле-1 (ГС), бутаноле-1 (БС), 2-метилпропаноле-1 (ИБС), пропаноле-2 (ИПС), пропаноле-1 (ПС), ацетонитриле (АН), диметилформамиде (ДМФА), воде и формамиде (ФА), а также в ряде бинарных растворителей, приготовленных на основе малополярных веществ. Выбранные растворители охватывают ряд полярности по критерию диэлектрической проницаемости от 5 до 110 единиц. Кроме воды, они представляют четыре класса органических соединений. Растворители различаются донорно-акцепторными и кислотно-основными свойствами, геометрией молекул.

На предварительной стадии исследования для введения в растворы комплексообразователей были применены трифторацетаты и ацетилацетонаты неодима и европия. Указанные соединения синтезированы по известным методикам взаимодействием в водной среде, соответственно, оксидов лантаноидов с трифторуксусной кислотой и хлоридов лантаноидов с ацетилацетонатом аммония, с последующим выделением трифторацетатов и ацетилацетонатов лантаноидов из растворов. Синтезированные соединения идентифицированы методами химического и ИК спектроскопического анализа. На основании результатов эксперимента, опираясь на известные литературные данные, показано, что они соответствуют составу  $L_nL_3 \cdot 3H_2O$ , где  $L_n$  – это Nd и Eu; L – трифторацетат- или ацетилацетонат-ионы.

Однако, из-за значительного поглощения электромагнитного излучения в области 300 нм ацетилацетонатами лантаноидов и значительно меньшей их растворимости в малополярных растворителях, предпочтение было отдано

трифторацетатам лантаноидов. Применение трифторацетатов позволило исследовать комплексообразование в указанных выше растворителях, используя одно соединение для введения лантаноидов во все растворы.

Комплексообразование в растворах исследовано спектрофотометрическими методами молярных отношений, изомолярных серий, Бенеша-Гильдебранда и Кетелара при температурах в интервале от 278 до 323 К на фоне компонентов раствора. Растворы предварительно термостатированы в термостате "ML W U8" ( $\pm 0,5^0$ ).

Спектры поглощения растворов зарегистрированы на спектрофотометре Specord UV VID. Оптические плотности растворов при аналитических длинах волн измерены на спектрофотометрах СФ-46 и СФ-26 в кварцевых кюветах относительно соответствующего растворителя. Проверка фотометрической шкалы выполнена по поглощению раствора хромата калия (Гордон А., Форд Р. Спутник химика, М.:Мир.1976. с. 237).

ИК спектры исходных веществ и их аддуктов с 2,2'-дипиридиллом зарегистрированы на спектрофотометре Specord IR 75 в интервале частот 4000 – 400  $\text{см}^{-1}$ , образцы для исследования были приготовлены в виде таблеток с КВг и в виде суспензии в вазелиновом масле.

Химический анализ выполнен методом комплексонометрического титрования 0,0100 М раствором трилона Б в присутствии аскорбиновой кислоты на фоне ацетатного буферного раствора (рН = 5,2) с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены научная и практическая значимости, изложены защищаемые положения, отмечен личный вклад диссертанта.

Первая глава содержит обзор литературы, в котором дана характеристика современного состояния исследуемой проблемы. Приведены данные о комплексообразующей способности лантаноидов и об изменении физико-химических параметров в их ряду. Рассмотрены классификации и физические свойства растворителей, приведены параметры, характеризующие их сольватационную активность. Выделены особенности комплексообразования лантаноидов в водной, органических и смешанных средах. Особое внимание уделено комплексообразованию в растворах на основе органических растворителей. Представлен анализ данных о взаимодействии лантаноидов с 2,2'-дипиридиллом и 1,10-фенантролином.

Во второй главе приведена характеристика объектов исследования. Обоснован выбор исходных веществ, описаны методики их синтеза и представлены результаты исследования. Данная глава содержит подробное описание методов исследования комплексообразования в растворах и расчета термодинамических параметров процесса комплексообразования.

В третьей главе рассмотрены условия образования и исследования комплексных соединений, обоснованы выбор концентраций компонентов и их молярных соотношений в растворах, выбор аналитических длин волн. Основное содержание главы составляют результаты исследования

комплексообразования неодама (III) и европия (III) с 2,2'-дипиридилем в растворах на основе индивидуальных растворителей.

Исходные растворы были приготовлены по навеске, последующие - разведением более концентрированных растворов. Концентрацию 2,2'-дипиридила в растворах изменяли от  $1,00 \cdot 10^{-5}$  моль/л до  $1,00 \cdot 10^{-3}$  моль/л, концентрацию трифторацетатов лантаноидов - от  $1,00 \cdot 10^{-5}$  моль/л до 0,100 моль/л, молярное соотношение Ln(III):2,2'-Dipy - от 100:1 до 1:5.

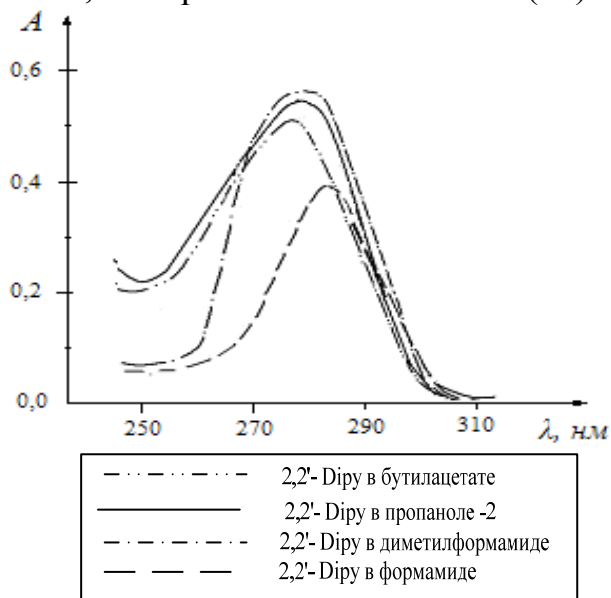


Рисунок 1 – Полоса поглощения 2,2'-дипиридила в спектрах его растворов в растворителях различной полярности,  $C_{2,2'-Dipy} = 5,00 \cdot 10^{-5}$  моль/л

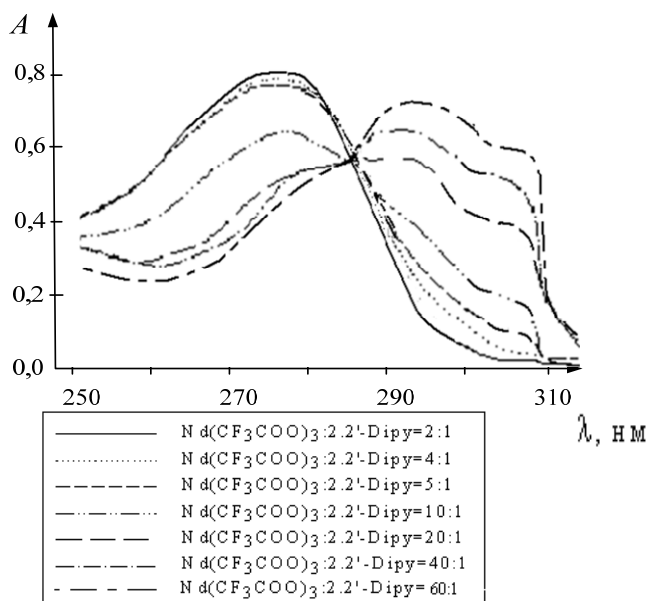


Рисунок 2 - Спектры поглощения растворов при различном молярном соотношении Nd(III):2,2'-Dipy, система Nd(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>-2,2'-Dipy-БА,  $C_{2,2'-Dipy} = 5,00 \cdot 10^{-5}$  моль/л

Электронные спектры растворов 2,2'-дипиридила, трифторацетатов неодама и европия, 2,2'-дипиридила и трифторацетатов лантаноидов при их совместном присутствии в растворах были зарегистрированы в интервале длин волн от 250 нм до 900 нм относительно соответствующего растворителя. В спектрах растворов трифторацетатов лантаноидов полос поглощения не зарегистрировано. Это связано с малыми величинами молярных коэффициентов поглощения лантаноидов и с малой концентрацией растворов.

Максимум длинноволновой полосы поглощения в спектрах растворов 2,2'-дипиридила в различных растворителях находился в интервале длин волн от 280 нм до 290 нм. При увеличении полярности растворителей в ряду от малополярного бутилацетата до полярного формамида зарегистрировано bathochromic смещение максимума этой полосы поглощения от 282 нм до 288 нм (рис.1). Исходя из молярного коэффициента поглощения в максимуме полосы, равного  $\sim 1,4 \cdot 10^4$  моль<sup>-1</sup>·л·см<sup>-1</sup>, и из положения в спектре этой полосы, а также, опираясь на известные закономерности, она отнесена к



$\ell \rightarrow \pi^*$  электронному переходу 2,2'-дипиридила. При введении в растворы 2,2'-дипиридила трифторацетатов лантаноидов, в спектрах большинства растворов появлялась дополнительная полоса поглощения в интервале длин волн от 290 нм до 320 нм. Эта полоса нами отнесена к поглощению 2,2'-дипиридила, связанного лантаноидами (III) в комплексное соединение (рис.2). Величина оптической плотности растворов в области максимума данной полосы поглощения использована при определении характеристик комплексообразования. При увеличении в растворах концентрации трифторацетатов лантаноидов, интенсивность этой полосы поглощения увеличивалась, а интенсивность исходной полосы поглощения уменьшалась. При увеличении полярности растворителей отношение

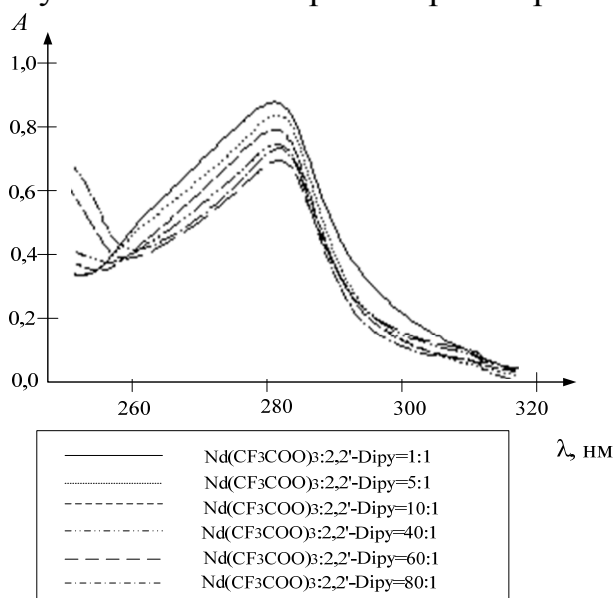
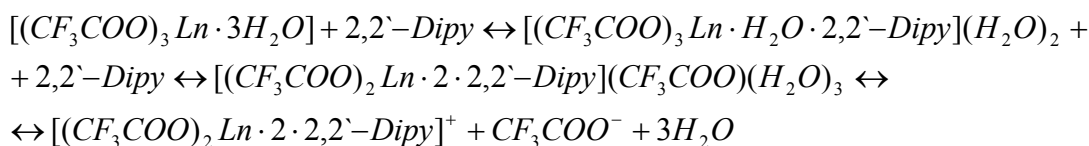


Рисунок 3 - Спектры поглощения растворов при различном молярном соотношении Nd(III):2,2'-Dipy, система Nd(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>- 2,2'-Dipy-ДМФА, C<sub>2,2'-Dipy</sub> = 5,00·10<sup>-5</sup>

интенсивностей полос поглощения связанного в комплексное соединение и свободного 2,2'-дипиридила уменьшалось (рис. 2 и 3). Это, на наш взгляд, могло быть обусловлено изменением состояния равновесия в системах, которое привело к уменьшению выхода комплексных соединений, поглощающих электромагнитное излучение при длинах волн больше 300 нм, и к образованию комплексных соединений нового вида. Например, вариант присоединения 2,2'-дипиридила без учета участия молекул растворителя в процессе комплексообразования иллюстрирует схема:



Координационное число лантаноидов в их тригидратах трифторацетатов, с учетом одного монодентатно координированного трифторацетат-иона, равно 8. Как следует из схемы, в процессе реакций его значение не изменяется. В зависимости от полярности растворителей данная схема может иметь варианты внутри- или внешнесферного присоединения молекул 2,2'-дипиридила. Отметим, что состав исходного вещества и продуктов реакции, значение к.ч. лантаноидов в их соединениях с трифторуксусной кислотой находят подтверждение в публикациях и косвенно подтверждаются результатами данного исследования. В соответствии с выявленным при анализе спектров

различным изменением относительных интенсивностей спектральных полос в области поглощения комплексного соединения, исследованные системы условно разделены на три группы.

В первую группу включены растворы, приготовленные на основе малополярных бутилацетата, этилацетата, метилацетата, а также более полярных гексанола-1, бутанола-1, 2-метилпропанола-1, во вторую – растворы, приготовленные на основе растворителей средней полярности: пропанола-1, пропанола-2, а также более полярного ацетонитрила, в третью - растворы, приготовленные на основе диметилформаида и формаида. Особенности в спектрах при замене лантаноидов не выявлено.

Влияние свойств растворителей на равновесие комплексообразования лантаноидов (III) с 2,2'-дипиридилем исследовано методом насыщения (рис.4 и 5)\*.

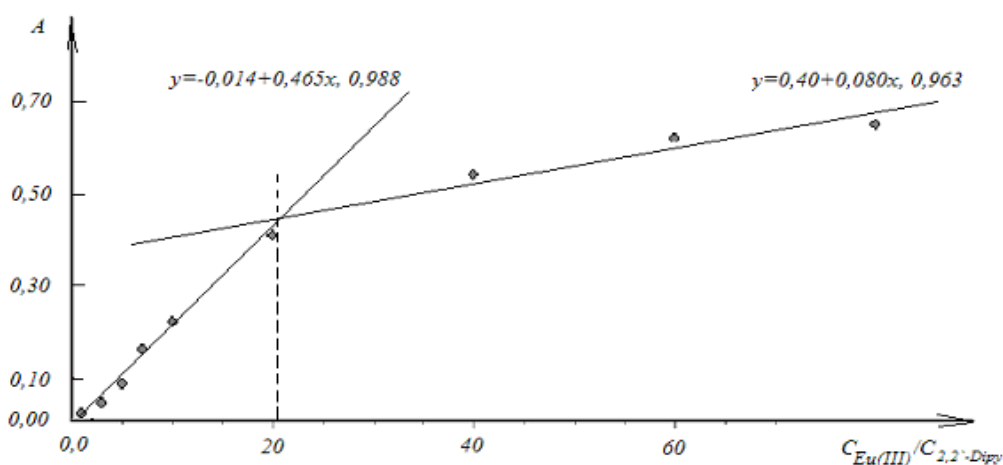


Рисунок 4 - Зависимость оптической плотности растворов от молярного соотношения Eu(III):2,2'-Dipy, система Eu(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>-2,2'-Dipy-BA, 309 нм

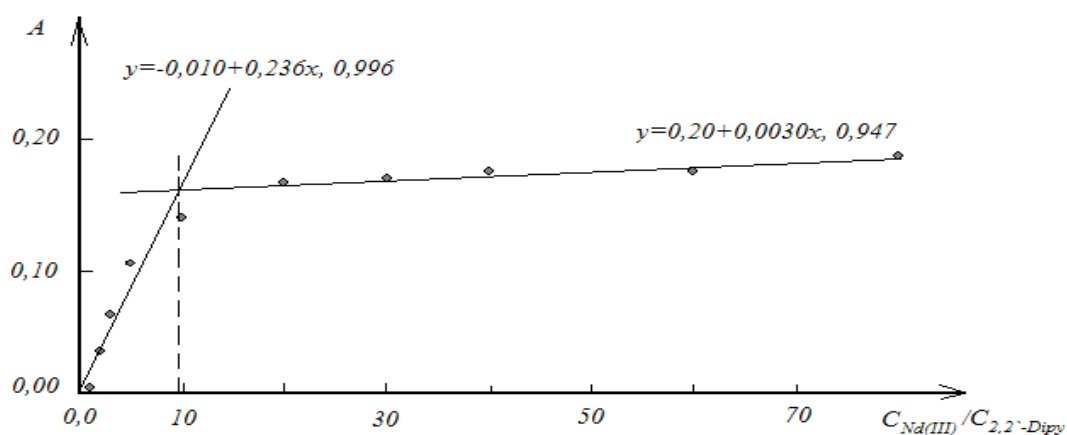


Рисунок 5 - Зависимость оптической плотности растворов от молярного соотношения Nd(III):2,2'-Dipy, система Nd(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>-2,2'-Dipy – AN, 309 нм

\* На рисунках приведены уравнения зависимостей  $A=f(C_{Ln})$ ,  $C_{Ln} = n \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{2,2'-Dipy} = 5,00 \cdot 10^{-5}$  моль/л (рис. 4),  $C_{2,2'-Dipy} = 1,00 \cdot 10^{-4}$  моль/л (рис.5)

Для исследования были подготовлены растворы трифторацетата неодима (европия) и 2,2'-дипиридила в соответствующем растворителе с соотношением Ln(III):2,2'-Dipy, изменяющемся от 1:1 (0,2:1 в ДМФА) до 100:1 в бутилацетате, ацетонитриле, диметилформамиде и от 2:1 до 1:5 в воде. Оптические плотности растворов при 309 нм были зарегистрированы относительно соответствующего растворителя. В диметилформамиде, из-за малых величин оптических плотностей растворов в спектральной области больше 300 нм, исследование проводили дифференциальным методом по разности оптических плотностей при 285 нм. В результате исследования выявлено, что с увеличением полярности растворителей положение излома на зависимостях  $A=f(C_{Ln(III)}/C_{2,2'-Dipy})$  смещается в область меньших молярных соотношений реагирующих компонентов (табл. 1). В этой же последовательности уменьшается угол наклона второго участка зависимости. Это указывает на увеличение общей устойчивости образующихся в растворах комплексных соединений с увеличением полярности растворителей.

Таблица 1 – Молярные соотношения Nd(III):2,2'-Dipy, соответствующие точке насыщения в различных растворителях

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость растворителя	Молярное соотношение Nd(III):2,2'-Dipy
бутилацетат	5,1	22
ацетонитрил	35,9	9
диметилформамид	36,7	4
вода	78,3	2*

\* молярное соотношение 2,2'-Dipy:Nd(III)

Соотношения Ln(III):2,2'-Dipy в комплексных соединениях определены методом изомолярных серий в растворителях всего ряда. Оптические плотности растворов трифторацетата неодима (европия) и 2,2'-дипиридила с равными концентрациями каждого из веществ от  $5,00 \cdot 10^{-5}$  моль/л до  $1,00 \cdot 10^{-3}$  моль/л в отдельных сериях и с молярными соотношениями Ln(III):2,2'-Dipy, изменяющимися от 9:1 до 1:9 в пределах каждой серии, были измерены относительно соответствующего растворителя при длине волны 309 нм. Исследования для отдельных серий растворов повторено через промежутки времени в течение 2 недель.

В результате показано, что в растворах, приготовленных на основе бутилацетата, этилацетата, метилацетата, гексанола-1, 2-метилпропанола-1, бутанола-1, пропанола-2, пропанола-1, ацетонитрила, диметилформамида, воды, в соответствии с увеличением диэлектрической проницаемости растворителей, уменьшается выход комплексных соединений с соотношением Ln(III):2,2'-Dipy, равным 1:1, и увеличивается выход комплексных соединений с соотношением Ln(III):2,2'-Dipy, равным 1:2. В первой группе растворителей преимущественно образуются комплексные соединения с соотношением Ln(III):2,2'-Dipy, равным 1:1. Значительная ширина зависимостей на

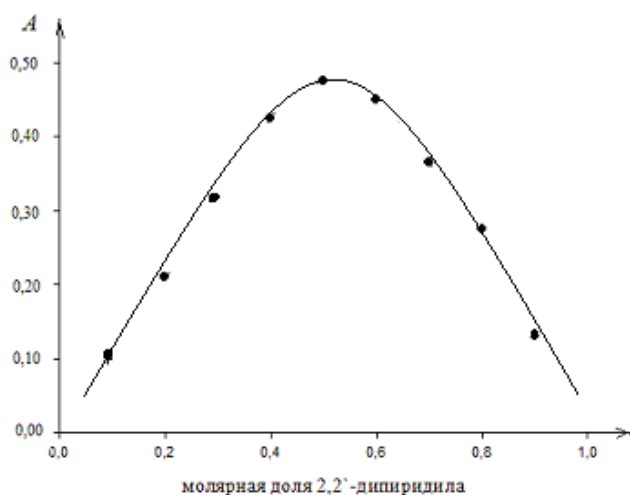


Рисунок 6 - Изомолярная диаграмма, система  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{-}2,2'\text{-Dipy-BA}$ ,  $C_{2,2'\text{-Dipy}}=5,00 \cdot 10^{-5}$  моль/л, 309 нм

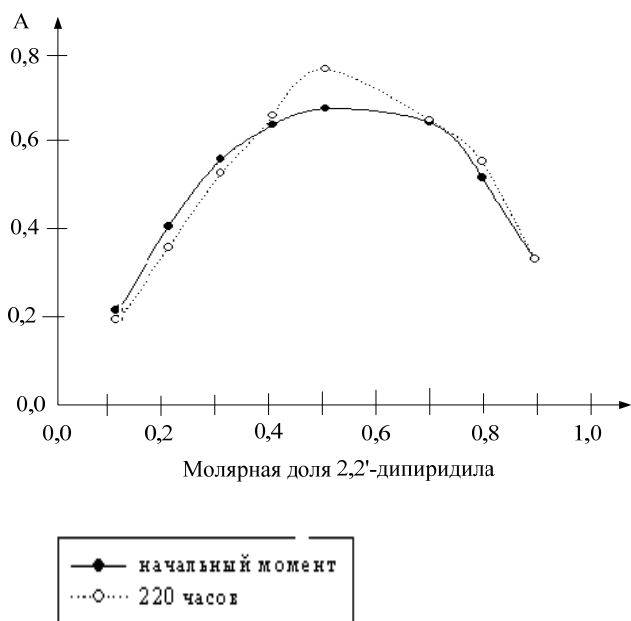


Рисунок 7 - Изомолярные диаграммы, система  $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{-}2,2'\text{-Dipy-IPС}$ ,  $C_{2,2'\text{-Dipy}}=5,00 \cdot 10^{-4}$  моль/л, 309 нм

~ 100 часовой выдержки растворов, преобладающим в них оказывалось комплексное соединение с соотношением  $\text{Nd(III):}2,2'\text{-Dipy}$ , равным 1:1. Изменение с течением времени соотношения  $\text{Ln(III):}2,2'\text{-Dipy}$  может быть обусловлено протеканием в растворах агрегационных и диссоциативных процессов с участием комплексообразующих компонентов раствора и комплексных соединений, которые сопровождаются изменениями в координационной сфере комплексообразователя с перераспределением степени

изомолярных диаграммах свидетельствует о малой устойчивости комплексных соединений. Например, на рисунке 6 приведена изомолярная диаграмма системы  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{-}2,2'\text{-Dipy-BA}$ , построенная с использованием оптических плотностей, зарегистрированных сразу после приготовления растворов. Вид зависимостей не изменялся с увеличением промежутка времени от момента приготовления растворов до момента регистрации оптических плотностей.

Особенности комплексообразования проявились в растворителях второй группы. В пропанол-1 и пропанол-2 после приготовления растворов с близкой вероятностью образовывались два вида комплексных соединений с соотношениями  $\text{Ln(III):}2,2'\text{Dipy}$ , равными 1:1 и 1:2. На это указывает уширение зависимости на изомолярной диаграмме, например, рисунок 7 для растворов в пропанол-2. С течением времени, после ~ 200 часовой выдержки растворов с момента их приготовления, преобладающим в них оказывалось комплексное соединение с соотношением  $\text{Ln(III):}2,2'\text{-Dipy}$ , равным 1:1.

В ацетонитриле, после смешения компонентов, преимущественно образовывалось комплексное соединение с соотношением  $\text{Nd(III):}2,2'\text{-Dipy}$ , равным 1:2. После

влияния на него трифторацетат-ионов, 2,2'-дипиридила и молекул полярных растворителей.

В диметилформамиде, из-за малого выхода данного вида комплексного соединения и, как следствие, малых величин оптических плотностей растворов при длинах волн больше 300 нм, метод изомолярных серий оказался неэффективным. Полученные результаты лишь позволили предположить преобладание в растворах комплексного соединения с соотношением Ln(III):2,2'-Dipy, равным 1:2.

В воде зарегистрировано комплексное соединение с соотношением Ln(III):2,2'-Dipy, равным 1:2.

Для определения констант устойчивости комплексов были исследованы растворы с постоянной концентрацией трифторацетата лантаноида или 2,2'-дипиридила, равной  $5,00 \cdot 10^{-5}$  моль/л. В малополярных растворителях и растворителях средней полярности соотношение Ln(III):2,2'-Dipy изменялось от 1:1 (10:1) до 100:1, оптическая плотность растворов регистрировалась при длине волны 309 нм. В полярных растворителях в качестве аналитической длины волны также использовались длины волн 285 нм, 305 нм и 307 нм, соотношения компонентов изменялись от 1:1 до 1:5. При расчете констант устойчивости, было принято допущение о том, что в растворах образуются простые молекулярные комплексы.

Определение константы устойчивости комплексного соединения европия (III) с 2,2'-дипиридилом методом Бенеша-Гильдебранда рассмотрим на примере системы Eu(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> – 2,2'-Dipy – БА (рис. 8). Учитывая результаты метода изомолярных серий, для данной системы была построена зависимость

$$\frac{\tilde{N}_{2,2'-Dipy} \cdot \ell}{\bar{A}_{309}} = f\left(\frac{1}{C_{Eu(III)}}\right) \text{ при } n=1, \text{ где } n - \text{соотношение комплексообразователь:}$$

лиганд;  $\bar{A}_{309}$  - среднее значение оптической плотности раствора в области максимума полосы поглощения комплексного соединения;  $\ell$  - толщина поглощающего слоя, см;  $C$  – концентрация, моль/л. Интервал соотношений компонентов был выбран исходя из величин оптической плотности растворов при аналитической длине волны и коэффициентов линейности зависимостей.

Константа устойчивости комплексного соединения европия (III) с 2,2'-дипиридилом в бутилацетате была определена графически, по точке пересечения прямой с осью абсцисс, и рассчитана из уравнения Бенеша-

Гильдебранда  $\frac{C_L \cdot \ell}{A_\lambda} = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{K \cdot \varepsilon} \cdot \frac{1}{C_M}$ , где  $K$  – константа устойчивости комплекса,

$\varepsilon$  - молярный коэффициент поглощения при длине волны  $\lambda$ , моль<sup>-1</sup>·л·см<sup>-1</sup>. Ее величина составила  $(5,8 \pm 0,3) \cdot 10^2$ . Величина константы устойчивости комплексного соединения неодима (III) с 2,2'-дипиридилом в бутилацетате приведена в таблице 2. Полученные результаты в части соотношения величин констант устойчивости комплексных соединений неодима (III) и европия (III) с 2,2'-дипиридилом близки с данными для их растворов в этилацетате.

Значения констант устойчивости комплексных соединений неодима (III),

полученные с учетом результатов метода изомолярных серий при одинаковых условиях в других растворителях занесены в таблицу 2. Различия в величинах констант устойчивости комплексных соединений с соотношениями Nd(III):2,2'-Dipy, равными 1:1 и 1:2, указывают на принципиальные отличия состава комплексных частиц.

Таблица 2 - Константы устойчивости комплексных соединений неодима (III) с 2,2'-дипиридиллом в различных растворителях ( $S_f=0,03$ ,  $n=4$ ,  $P=0,95$ ) и физические параметры растворителей, 298 К

Растворитель	$E_T$ $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$\epsilon$	$\mu \cdot 10^{30}$ , Кл·м	AN	$DN_{SbCl_5}$	$K_{уст} \cdot 10^{-2}$
этилацетат	38,1	6,02	6,1	9,3	17,1	(6,1±0,3)
бутилацетат	38,5	5,1	6,15	–	17,4	(6,8 ± 0,3)
метилацетат	40,0	6,68	5,7	10,7	16,5	(4,0 ± 0,2)
ацетонитрил	45,6	35,9	13,09	18,9	14,1	(2,20 ± 0,10) *(0,89 ± 0,07)·10 <sup>6</sup>
пропанол – 2	48,4	19,9	5,54	33,6	–	(4,0 ± 0,2) *(0,26 ± 0,02)·10 <sup>6</sup>
2-метилпропанол-1	48,6	17,9	5,66	37,3	-	(2,50±0,11)
гексанол-1	48,8	13,3	-	-	-	(5,0±0,2)
бутанол – 1	50,2	17,51	5,61	36,8	–	(1,40 ± 0,10)
пропанол – 1	50,7	20,45	5,50	37,3	-	(0,82 ± 0,04)
ДМФА	43,8	36,7	12,69	16,0	26,6	*(1,20±0,10)·10 <sup>6</sup>
формаид	56,6	110	12,4	-	36	*(0,75±0,06)·10 <sup>6</sup>
вода	63,1	78,3	5,9	54,8	(33)	*(1,90 ± 0,15)·10 <sup>6</sup>
вода, 0,5 KCl						*(2,8±0,2)·10 <sup>6</sup>

\*- константы устойчивости комплексных соединений с соотношением Nd(III):2,2'-Dipy, равным 1:2;  $S_f=0,05$ , 292 К

$E_T$ ,  $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$  - универсальный показатель полярности;

$\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость;

$\mu \cdot 10^{30}$ , Кл·м – дипольный момент;

AN – акцепторное число;

$DN_{SbCl_5}$  - донорное число.

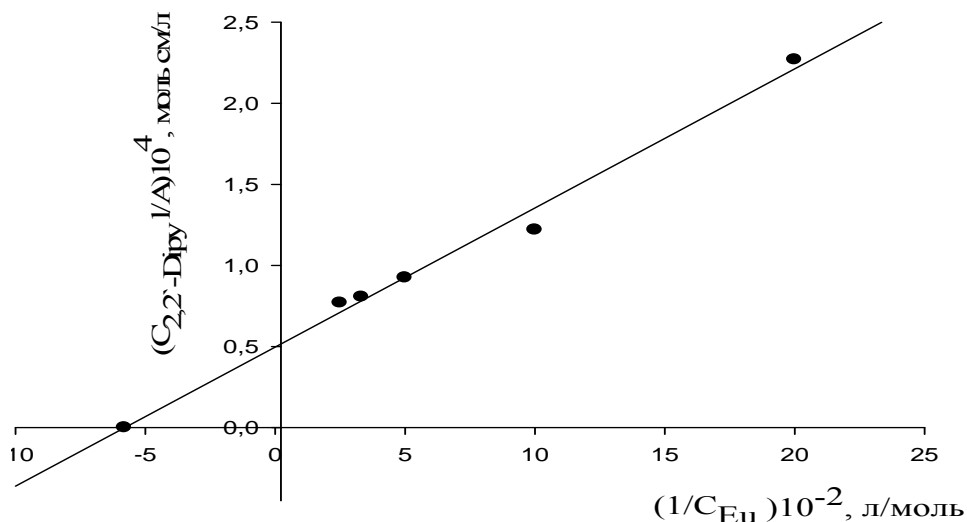


Рисунок 8 - Зависимость  $\frac{\tilde{N}_{2,2'-Dipy} \cdot \ell}{A_{309}} = f\left(\frac{1}{C_{Eu(III)}}\right)$ , система  $Eu(CF_3COO)_3 - 2,2'$ -

Dipy - БА,  $C_{2,2'-Dipy} = 5,00 \cdot 10^{-5}$  моль/л, 309 нм, 298 К,  $y = 0,498 + 0,086x$ ;  $r = 0,992$

Анализ полученных результатов показывает:

- устойчивость комплексных соединений неодима (III) с 2,2'-дипиридиллом с соотношением Nd(III):2,2'-Dipy, равным 1:1, уменьшается с увеличением полярности ( $E_T$ ,  $\epsilon$ ) растворителей. Положительные отклонения от общего хода зависимостей наблюдаются для пропанола-2 и 2-метилпропанола-1. Это объясняется увеличением влияния геометрического фактора, приводящего к уменьшению прочности сольватных оболочек растворенных веществ в разветвленных спиртах. На общих зависимостях можно выделить отдельные участки, соответствующие растворам в спиртах и в сложных эфирах. Наблюдающаяся зависимость констант устойчивости от полярности среды согласуется с малой устойчивостью комплексных соединений (1:1);
- с увеличением дипольного момента молекул растворителей константы устойчивости комплексных соединений (1:1) увеличиваются. Выделяются отдельные участки для растворов комплексов в сложных эфирах и спиртах. Повторяется положительное отклонение от общего хода зависимости константы устойчивости комплекса в среде пропанола-2. Результат соответствует первым двум: с увеличением дипольного момента молекул растворителей, приводящего к усилению межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействия, устойчивость комплексных соединений увеличивается;
- устойчивость комплексных соединений (1:1 и 1:2) возрастает с увеличением донорного числа молекул растворителей. Это связано с усилением взаимодействия молекул данного растворителя с акцептором электронов, и, как результат, с приоритетным влиянием растворителя, молекулы которого имеют большее донорное число, на координационные возможности и координационное окружение комплексообразователя. Отклонение зависимости

наблюдается для комплексов с соотношением Nd(III):2,2'-Dipy, равным 1:2, в формамиде. Его, вероятно, можно объяснить значительной вязкостью формамида и, как следствие, возникновением кинетических особенностей в процессе комплексообразования, а также, неучтенным при расчете констант влиянием концентрации других возможных продуктов реакции, которые образуются в процессе взаимодействия, особенно при его усложнении с увеличением полярности растворителей. Отметим, что донорные свойства растворителей и конкурирующих комплексообразующих лигандов имеют приоритетное значение в случае преимущественно внутрисферного комплексообразования.

- полученные зависимости констант устойчивости комплексных соединений неодима (III) с 2,2'-дипиридилем от физических характеристик растворителей подтверждают правомерность принятого при расчете констант устойчивости допущения о приведении процесса взаимодействия к простому виду, по крайней мере, для случая образования комплексных соединений с соотношением Ln(III):2,2'-Dipy, равным 1:1.

В результате исследования выявлено, что процесс перестройки комплексных соединений, сопровождающийся изменением состава комплексной частицы, практически полностью завершается в диметилформамиде. Этот вывод явился основанием выбора диметилформамида и более полярного формамида для проведения исследований в бинарных растворах на основе малополярных бутилацетата и этилацетата.

Влияние природы растворителей на изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии в процессе комплексообразования неодима (III) с 2,2'-дипиридилем было исследовано на примере систем Nd(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> – 2,2'-Dipy – ЭА, Nd(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> – 2,2'-Dipy – ИПС, Nd(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> – 2,2'-Dipy – ДМФА, Nd(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> – 2,2'-Dipy – H<sub>2</sub>O. Данные об изменении указанных характеристик в малополярном этилацетате приведены в диссертационной работе Е.В. Юдиной\*.

Величины изменений энергии Гиббса, энтальпии и энтропии в процессе комплексообразования были рассчитаны из констант устойчивости комплексных соединений, определенных при различных температурах в интервале от 278 К до 323 К. Выбор температурного интервала обусловлен физическими свойствами растворителей. Соответствующие константы устойчивости определены по аналогичной методике. В этилацетате и пропаноле-2 при увеличении температуры константы устойчивости уменьшались. В полярных ДМФА и воде константы увеличивались.

Изменения энергии Гиббса вычислены по уравнению  $\Delta G_T = -RT \ln K_T$ . Изменения энтальпии найдены графически из тангенсов углов наклона линейных зависимостей  $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , соответствующих уравнению изохоры

$$\ln K = \ln B - \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} \right).$$

\* Е.В. Юдина Физико-химические характеристики взаимодействия редкоземельных элементов с 2,2'-дипиридилем и 1,10-фенантролином в малополярных органических средах. Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Барнаул: Алтайский гос. ун-т, 2005. 22 с.



Таблица 3 - Изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии в процессе комплексообразования неодима (III) с 2,2'-дипиридилем в растворителях различной полярности ( $S_r = 0,05$ ,  $n = 4$ ,  $P = 0,95$ )

Т, К	$\Delta G$ , кДж/моль				$\Delta H$ , кДж/моль				$\Delta S$ , Дж/моль·К			
	ЭА	пропанол-2	ДМФА	вода	ЭА	пропанол-2	ДМФА	вода	ЭА	пропанол-2	ДМФА	вода
278	-	-	-45	-	- 15,2	- 11,1	12,1	22	-	-	205	-
292	-	-	-48	-46					-	-	205	233
298	-16,0	-15,8	-	-48					2,68	15,8	-	235
303	-16,2	-16,1	-	-49					3,30	16,6	-	234
308	-16,1	-	-	-50					2,92	-	-	234
313	-16,0	-16,0	-52	-50					2,55	15,8	204	230
323	-16,2	-16,5	-54	-					3,09	16,9	204	-

Например, для системы  $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - 2,2\text{'-Dipy} - \text{ДМФА}$  получена линейная зависимость, описываемая уравнением  $\ln K = 24,6 - 1,46 \cdot 10^3 \left( \frac{1}{T} \right)$ ,  $r=0,996$ .

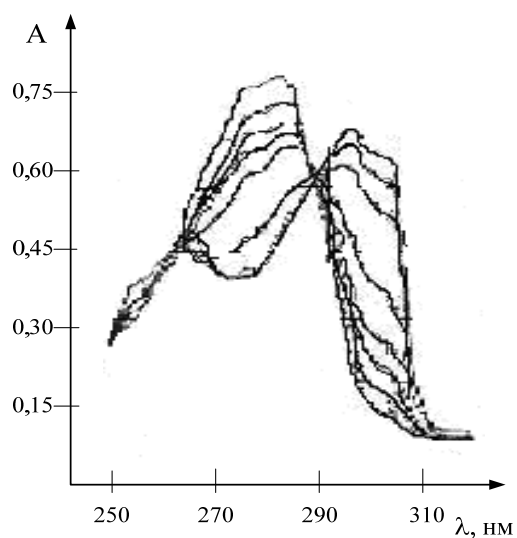
Рассчитанная из этого уравнения величина  $\Delta H = (12,1 \pm 0,6)$  кДж/моль. Изменения энтропии в реакциях комплексообразования рассчитано из уравнения Гиббса  $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$ . Результаты исследования представлены в таблице 3.

Из результатов следует что, при увеличении полярности растворителей вклад энтропийной составляющей в величину энергии Гиббса комплексообразования неодима (III) с 2,2'-дипиридилем увеличивается. Результаты исследования соответствуют стремлению диметилформамида и воды, составляя конкуренцию трифторацетат-ионам, вытеснять их из координационной сферы неодима и согласуются с предложенной выше схемой протекания процесса комплексообразования.

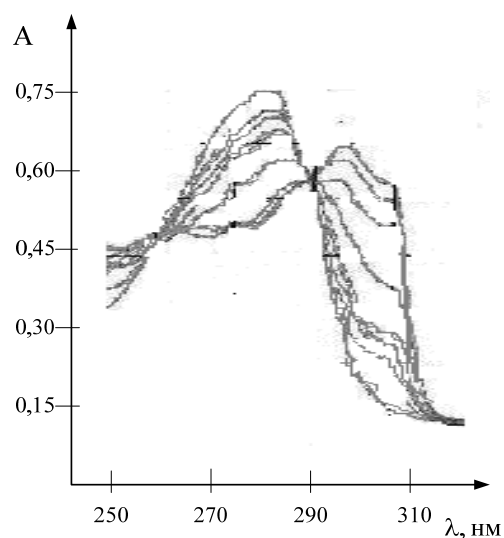
В четвертой главе рассмотрено взаимодействие неодима (III) и европия (III) с 2,2'-дипиридилем в бинарных смесях малополярных бутилацетата и этилацетата с полярными диметилформамидом и формамидом, и неполярным трихлорметаном, а также в смеси полярных ацетонитрила и диметилформамида в области малых концентраций второго растворителя.

Для исследования были приготовлены серии растворов в этилацетате (бутилацетате, ацетонитриле) с постоянной концентрацией 2,2'-дипиридила ( $5,00 \cdot 10^{-5}$  моль/л) и переменной концентрацией соли, с молярным соотношением  $\text{Ln(III):2,2'-Dipy}$ , изменяющимся от 1:1 до 80:1. Молярное соотношение  $\text{Ln(III):ДМФА}$  (ФА,  $\text{CHCl}_3$ ) в каждой серии растворов было постоянным. Для различных серий это соотношение изменялось от 1:1 до 1:30. Спектры поглощения растворов зарегистрированы в интервале длин волн от 250 до 350 нм, оптические плотности измерены при длине волны 309 нм относительно основного растворителя. Соотношение  $\text{Ln(III):2,2'-Dipy}$  в комплексных соединениях и константы устойчивости комплексов найдены аналогично описанному выше.

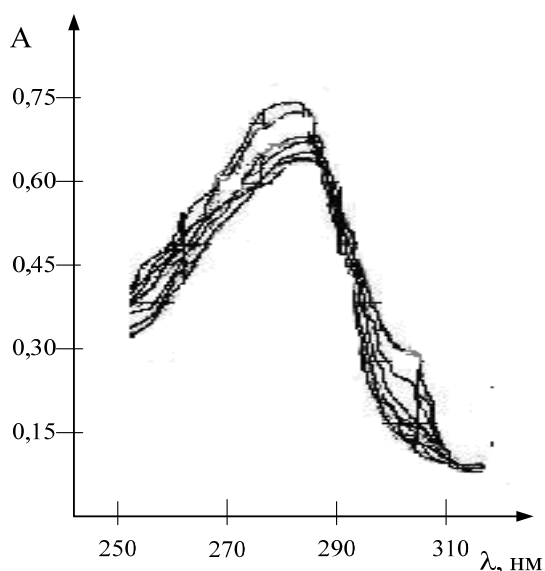
Увеличение содержания ДМФА (ФА) в бутилацетате и этилацетате приводило к уменьшению относительной интенсивности полос в области поглощения исходного комплексного соединения, например, рисунок 9, и при достижении молярных соотношений  $\text{Ln(III):ДМФА}$  (ФА), больше 1:30, сигнал, связанного в комплексное соединение 2,2'-дипиридила, при выбранных условиях, зарегистрировать не удавалось.



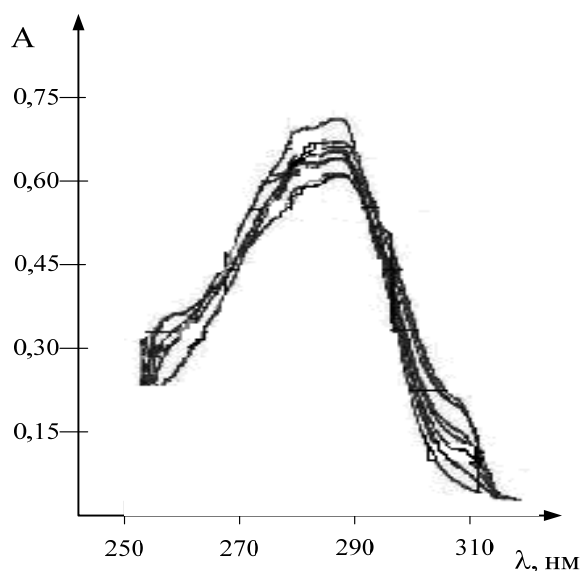
а)



б)



в)



г)

Рисунок 9 - Спектры поглощения растворов, система  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ -2,2'-Dipy-ФА-БА,  $C_{2,2'\text{-Dipy}} = 5,00 \cdot 10^{-5}$  моль/л, соотношение  $\text{Eu}(\text{III})$ :ФА: а) 1:1; б) 1:5; в) 1:20; г) 1:30

Экстраполяция зависимостей  $A=f(C_{\text{ДМФА(ФА)}}/C_{\text{Ln(III)}})$  на ось абсцисс, построенных для растворов веществ с одинаковыми молярными соотношениями  $\text{Ln}(\text{III})$ :2,2'-Dipy в сложных эфирах, показала практически полное исчезновение в них исходного комплексного соединения при достижении молярных соотношений  $\text{Ln}(\text{III})$ :ДМФА (ФА)  $\sim 1:40$ , например, рисунок 10.

При введении трихлорметана в растворы, приготовленные на основе малополярного этилацетата, особенностей в спектрах не зарегистрировано. С увеличением в растворах молярной доли трихлорметана наблюдалась спектральная картина, аналогичная системам с этилацетатом.

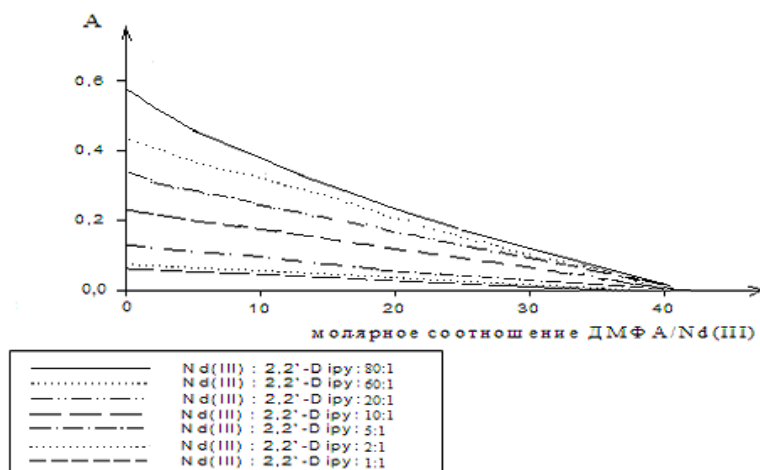


Рисунок 10 - Изменения оптической плотности растворов (309нм) от величины молярного соотношения ДМФА:Nd(III) для различных молярных соотношений Nd(III):2,2'-Dipy, система Nd(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>- 2,2'-Dipy – ДМФА –ЭА

Nd(III):2,2'-Dipy, показала исчезновение в ацетонитриле исходного комплексного соединения при молярных соотношениях ДМФА:Nd(III) больше 100.

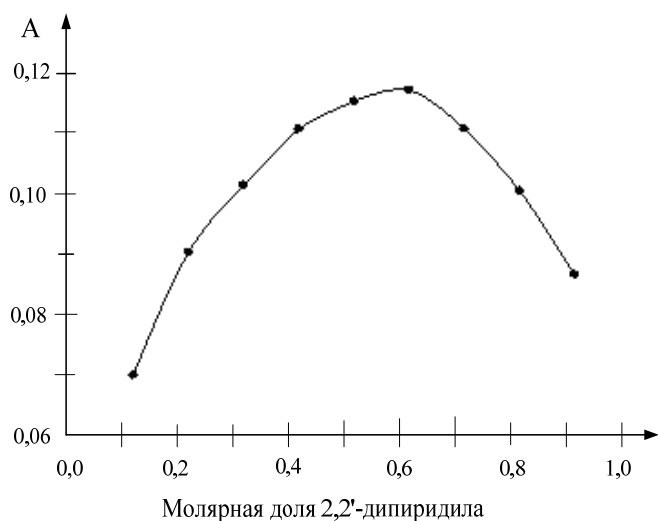


Рисунок 11 - Изомолярная диаграмма, система Nd(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> - 2,2'-Dipy – ДМФА – ЭА, молярное соотношение Nd(III):ДМФА = 1:10, 309 нм

растворов с одним растворителем, например, таблица 4. Это может быть связано с сольватационными процессами, а также может означать, что в величине констант устойчивости присутствует составляющая, обусловленная усложнением систем в связи с появлением в них комплексных соединений с соотношением Nd(III):2,2'-Dipy, равным 1:2. Это подтверждает и тот факт, что интервал молярных соотношений ДМФА (ФА):Ln(III), при которых увеличение

В системе Nd(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>– 2,2'-Dipy–AN, в присутствии диметилформаида, отношения интенсивностей полос поглощения несвязанного в комплексное соединение 2,2'-дипиридила к интенсивностям полос поглощения 2,2'-дипиридила, связанного в комплексное соединение, изменялось незначительно. Экстраполяция на ось абсцисс зависимостей  $A=f(C_{\text{ДМФА}}/C_{\text{Nd(III)}})$ , построенных для растворов веществ с одинаковыми молярными соотношениями

При увеличении в бинарных растворителях молярной доли полярного растворителя, системы на основе сложных эфиров становились более неоднородными. На это указывало расширение зависимостей на изомолярных диаграммах, вызванное смещением максимума в сторону больших молярных соотношений Nd(III):2,2'-Dipy (рис. 11).

В бинарных растворителях зарегистрировано незначительное увеличение констант устойчивости комплексов (1:1) относительно

констант наиболее выражено, уменьшается с увеличением полярности второго растворителя (ДМФА, ФА).

Таблица 4 - Константы устойчивости комплексных соединений неодима(III) с 2,2'-дипиридиллом, система  $Nd(CF_3COO)_3 \cdot 2,2'-Dipy$ -ДМФА-ЭА  $C_{2,2'-Dipy} = 5,00 \cdot 10^{-5}$  моль/л = const, молярное соотношение Nd(III):2,2'-Dipy в каждой серии изменяется от 1:1 до 80:1, 298 К (Sr=0,03, n=4, P=0,95)

№п/п	Молярное соотношение Nd(III):ДМФА в серии растворов	Уравнение*	r	K·10 <sup>-3</sup>
1	1:0	$y=0,639+1,05x$	0,997	0,61
2	1:5	$y=0,749+0,983x$	0,991	0,76
3	1:10	$y=1,18+0,813x$	0,993	1,5
4	1:20	$y=1,94+1,25x$	0,989	1,5

$$* y = \frac{C_{2,2'-Dipy} \cdot \ell}{A_{309}}; x = \frac{1}{C_{Nd(III)}}$$

В пятой главе приведено описание синтеза и идентификации кристаллических смешаннолигандных комплексных соединений неодима (III), выделенных из малополярного этилацетата и среднеполярного пропанола-2. Синтезировать по аналогичной методике соединение из среды ДМФА не удалось. Синтезированные соединения идентифицированы методами ИК спектроскопического и химического анализа. Определено, что из среды этилацетата выделено соединение состава  $Nd(CF_3COO)_3 \cdot 2,2'-Dipy$ , из среды пропанола-2 получен сложный продукт, состоящий из смеси соединений состава  $Nd(CF_3COO)_3 \cdot 2,2'-Dipy$  и  $Nd(CF_3COO)_3 \cdot 2 \cdot 2,2'-Dipy$ . Полученный результат является косвенным подтверждением ранее полученных данных для растворов.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые изучено влияние состава и свойств реакционной среды на основе органических растворителей с диэлектрической проницаемостью от 5 до 110 единиц на протекание процесса комплексообразования неодима (III) и европия (III) с 2,2'-дипиридиллом с использованием одного исходного соединения лантаноидов (солей трифторуксусной кислоты). Определены константы устойчивости комплексных соединений, рассчитаны изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии в процессе комплексообразования и выявлены их зависимости от полярности среды, дипольного момента, донорного числа и геометрии молекул растворителей, от температуры.

2. Установлено, что в малополярных растворителях образуются комплексные соединения с соотношением Ln(III):2,2'-Dipy, равным 1:1, с увеличением полярности растворителей в растворах увеличивается доля комплексных соединений с соотношением Ln(III):2,2'-Dipy, равным 1:2. В

диметилформамиде, формамиде и воде комплексы с таким соотношением являются преобладающими.

3. Показано, что устойчивость комплексных соединений лантаноидов (III) с 2,2'-дипиридилем с учетом комплексообразования по двум ступеням возрастает с увеличением донорного числа растворителей. Комплексные соединения с соотношением Ln(III):2,2'-Dipy, равным 1:1, характеризуются небольшой устойчивостью ( $K_{уст} < n \cdot 10^2$ ), которая уменьшается с увеличением полярности реакционной среды ( $E_T$ ,  $\epsilon$ ) и возрастает с увеличением дипольного момента и донорного числа молекул растворителей.

4. Установлено, что с увеличением полярности растворителей возрастает вклад энтропийной составляющей в отрицательную величину энергии Гиббса процесса комплексообразования неодима (III) с 2,2'-дипиридилем, что подтверждает изменение состава и структурную перестройку комплексных соединений при изменении свойств реакционной среды.

5. Показано, что выход комплексных соединений с соотношением Ln(III):2,2'-Dipy, равным 1:1, уменьшается в бинарных растворителях, приготовленных на основе малополярных бутилацетата и этилацетата с увеличением в них молярной доли полярных диметилформамида и формамида. При этом в растворах, при молярных соотношениях Ln(III):ДМФА (ФА) больше 1:40, комплексные соединения данного состава практически не образуются. В полярном ацетонитриле этот эффект наблюдается при соотношении Ln(III):ДМФА больше 1:100.

6. Показано, что состав смешаннолигандного комплексного соединения, выделенного из малополярного этилацетата, соответствует формуле  $Nd(CF_3COO)_3 \cdot 2,2'-Dipy$ , из пропанола-2, характеризующегося средней полярностью, выделен сложный продукт, состоящий из смеси соединений  $Nd(CF_3COO)_3 \cdot 2,2'-Dipy$  и  $Nd(CF_3COO)_3 \cdot 2,2'-Dipy$ .

7. Показано, что с увеличением полярности среды выход комплексных соединений, имеющих полосу поглощения электромагнитного излучения в интервале длин волн от 290 нм до 320 нм, которая обеспечивает эффективную фотолюминесценции европия (III), уменьшается.

#### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В ПУБЛИКАЦИЯХ:**

1. Смагин В.П., Варнавская О.А., Юдина Е.В. Комплексообразование редкоземельных элементов с 1,10-фенантролином // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 9. С.1543-1549.

2. Смагин В.П., Корягина Н.С., Крывшенко Г.А., Варнавская О.А. Комплексообразование неодима (III) с 2,2'-дипиридилем в растворителях различной полярности // Журнал физической химии. 2009. Т.83. № 1. С. 68-71.

3. Варнавская О.А., Крывшенко Г.А., Смагин В.П. Исследование комплексообразования неодима (III) с 2,2'-дипиридилем в присутствии диметилформамида // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т.53. в. 3. С. 34-37.

4. Варнавская О.А., Смагин В.П.. Исследование взаимодействия ацетилацетоната неодима с 2,2'-дипиридилем в среде этилацетата // Известия Алтайского гос. ун-та. 2008. Т.3. С. 47-49.
5. Крившенко Г.А., Варнавская О.А., Юдина Е.В., Смагин В.П. Физико-химические особенности формирования активаторных центров в полимерных функциональных материалах // Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии. Сборник статей. Томск. 2008. Т.1. С. 279-282.
6. Крылова (Варнавская) О.А., Юдина Е.В., Смагин В.П. Исследование взаимодействия трифторацетатов редкоземельных элементов с 1,10-фенантролином // Материалы III Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». Томск. 2004. С.190-191.
7. Смагин В.П., Юдина Е.В., Варнавская О.А., Крившенко Г.А. Физико-химические аспекты формирования активных центров в функциональных материалах на основе малополярных органических сред// Доклады Международной конференции «Техническая химия: от теории к практике». Т.2. Пермь. 2008. С. 290-293.
8. Смагин В.П., Юдина Е.В., Варнавская О.А., Крившенко Г.А. Физико-химические особенности взаимодействия лантаноидов с N- и O-содержащими лигандами в растворителях различной полярности // Тезисы докладов 24 Международной Чугаевской конференции по координационной химии. С-Петербург. 2009 г. С. 370.

Подписано в печать 01 апреля 2010 г.  
Формат 60x84/16. Объем 1 п. л.  
Бумага офсетная. Печать ризо.  
Тираж 100 экз. Заказ 124.

*Отпечатано в типографии  
Алтайского государственного университета:  
656049, г. Барнаул, ул. Димитрова, 66*