

На правах рукописи



**Смагин Владимир Петрович**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА  
ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫХ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Томск – 2013

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Алтайский государственный университет» на кафедре аналитической химии и в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» в проблемной научно-исследовательской лаборатории химии редкоземельных элементов.

Научный консультант: доктор химических наук, профессор  
**Мокроусов Геннадий Михайлович**

Официальные оппоненты:

**Коботаева Наталья Станиславовна**, доктор химических наук, старший научный сотрудник, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория каталитической переработки легких углеводородов, старший научный сотрудник

**Ильин Александр Петрович**, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», кафедра общей и неорганической химии, профессор

**Черкасова Татьяна Григорьевна**, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева», Институт химических и нефтегазовых технологий КузГТУ, директор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук (г. Пермь)

Защита диссертации состоится «26» сентября 2013 г. в 14<sup>00</sup> ч. на заседании диссертационного совета Д 212.267.06, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (корпус № 6, ауд. 212).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Томского государственного университета.

Автореферат разослан «14» августа 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, канд. хим. наук, доцент



В.С. Мальков

**Актуальность.** Развитие научных основ получения полифункциональных материалов с новыми свойствами является актуальной задачей. Среди многих видов функциональных материалов значимое место занимают оптические композиции на основе поликарбоната, полиметилметакрилата, полистирола и их производных. Их получают различными способами, применяя физические, физико-химические и химические методы модификации оптически прозрачных полимеров. В полимерных матрицах модификаторы химически связываются с макромолекулами или распределяются за счет межмолекулярного взаимодействия. Они являются центрами, обуславливающими возникновение новых свойств. Такими свойствами могут быть селективная окраска, люминесцентное излучение, электрическая проводимость, способность поглощать рентгеновское излучение или потоки частиц. Одновременно у материалов должны сохраняться свойства полимеров, в частности, оптическая прозрачность, технологичность и т.д. Поиск модификаторов, преодоление проблемы несовместимости веществ разной природы, выявление механизмов возникновения новых свойств являются наиболее важными и сложными задачами, решаемыми на различных стадиях получения материалов.

Среди многочисленных модификаторов полимеров особый интерес представляют металлы. Их внедряют в полимерные матрицы растворением соединений металлов в мономерах или в сложных полимеризуемых смесях, а также обменным взаимодействием металлсодержащих соединений с макромолекулами, содержащими реакционно-способные группы, или (со)полимеризацией металлсодержащих мономеров. В полимерных матрицах атомы металлов могут находиться в различном виде, например, в солеобразной форме или в элементном состоянии. Они входят в состав комплексных и/или коллоидных частиц, образуя металлсодержащие функциональные центры. Вещества, вводимые в системы вместе с соединениями металлов и взаимодействующие с металлами, определяют особенности и интенсивность проявляемых композициями свойств. Типичным примером этого являются спектральные свойства, которые изменяются при введении в состав композиций различных комплексов *d*- и/или *f*-металлов.

Важную роль в формировании материалов играет среда. Изменением состава среды можно корректировать свойства материалов. Это достигается включением в исходные полимеризуемые смеси веществ, способных заполнять пространство между макромолекулами и взаимодействовать с металлами, лигандами, макромолекулами. Такими веществами, например, являются органические жидкости. При использовании их смесей можно создавать условия направленной сольватации растворенных веществ. Это приводит к изменению растворимости, состава, устойчивости и свойств комплексных соединений, являющихся металлсодержащими функциональными центрами или их предшественниками.

Для эффективного управления свойствами материалов необходимо контролировать процессы, протекающие при их формировании. Значительный объем информации можно получить при исследовании жидких составов, приготовленных на основе мономеров или близких им по физическим

характеристикам органических жидкостей. Такой подход позволяет преодолевать проблемы, связанные с полимеризацией мономера в процессе предварительных исследований. В то же время сведения об исследовании химических реакций с участием соединений металлов в мономерах оптически прозрачных полимеров, в близких им по свойствам малополярных органических жидкостях и в их смесях весьма ограничены.

Физическая химия многокомпонентных металлсодержащих систем на основе малополярных органических жидкостей является самостоятельным научным направлением, в рамках которого исследования процессов комплексообразования, окисления-восстановления, коллоидообразования наряду с фундаментальными знаниями дают ценную информацию, необходимую для решения важных практических задач, связанных с целенаправленным созданием селективно поглощающих или пропускающих электромагнитное излучение, люминесцирующих, электропроводящих материалов для опто- и микроэлектроники, светотехники, лазерной техники, машиностроения.

Диссертационная работа выполнена в рамках реализации бюджетных и инициативных исследований в ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет» и «Национальный исследовательский Томский государственный университет»: «Физико-химический анализ карбоксилатов металлов в мономерных и полимерных матрицах» (№ госрегистрации 01200109811, 2001-2010 г.г.); «Создание новых принципов и материалов многофункционального назначения для разработки эффективных безопасных структур, преобразующих энергию» (№ госрегистрации 01960007727, 1996-2000 г.г.); «Исследование трансляции свойств и параметров взаимодействия от составляющих элементов к целостному объекту и целенаправленная организация функциональности многокомпонентных систем» (№ госрегистрации 01200202285, 2001-2005 г.г.), а также гранта Министерства образования по программе “Конверсия и высокие технологии” Н.Т.102 «Разработка полимерных материалов (структур) с комплексом уникальных и неожиданных свойств на основе гомогенных и гетерогенных систем полиакрилатов с ионами металлов и другими добавками» (№ госрегистрации 01970010195, 1997-1999 г.г.).

Тематика диссертационной работы соответствует приоритетным направлениям научных исследований ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет» (решение ученого совета университета от 04 октября 2011 года в структуре Комплексной программы развития ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет» на 2011-2015 гг.) и приоритетным направлениям научных исследований в рамках программы стратегического развития ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет» на 2012-2016 г.г. в части создания новых материалов и химических технологий.

**Цель работы.** Развить физико-химические основы формирования оптически прозрачных полиакрилатных материалов, модифицированных соединениями *s*-, *p*-, *d*- и *f*- металлов, для придания им нехарактерных функциональных свойств.

***Для достижения цели требовалось решить следующие задачи***

1. Выявить набор исходных веществ, сообщающих полиакрилатным материалам прогнозируемые функциональные свойства, в том числе в результате физико-химического взаимодействия веществ в малополярных органических средах с образованием комплексных соединений.
2. Установить количественные взаимодействия между химическим составом малополярных органических сред и металлсодержащих модификаторов, условиями совмещения веществ и свойствами многокомпонентных органических систем:
  - 2.1. Выявить физико-химические факторы, способствующие совмещению металлсодержащих веществ с органическими средами различного состава в широком концентрационном диапазоне.
  - 2.2. Установить зависимости в изменении состава и констант устойчивости металлсодержащих модификаторов на примере комплексных соединений  $4f$ -элементов с 2,2'-дипиридилем (2,2'-Dipy) и 1,10-фенантролином (1,10-Phen) от электронного строения комплексообразователей, природы лигандов, физико-химических характеристик среды, температуры.
  - 2.3. Рассчитать изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии в процессе комплексообразования лантанидов (III) в средах различной полярности; выявить зависимости в их изменении от электронного строения комплексообразователей, состава комплексных соединений и от характеристик среды.
  - 2.4. Исследовать комплексообразование металлсодержащих модификаторов из ряда  $d$ -металлов на примере меди (II) с этилендиамином, диэтиламином и дифениламином в (поли)акрилатных средах и выявить влияние состава комплексных соединений на спектральные свойства систем.
3. Опираясь на полученные результаты, сформировать полимеризуемые составы, содержащие  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -металлы или их смеси в концентрации до  $\sim 10^{21}$  атомов/см<sup>3</sup>, и получить соответствующие им полимерные материалы с равномерным распределением атомов металлов, характеризующиеся светопропусканием оптических полимеров, селективно поглощающие или пропускающие электромагнитное излучение различного спектрального диапазона, люминесцирующие.
4. Выявить связь химического состава многокомпонентных систем (металлсодержащие модификаторы, лиганды, растворители, мономер, полимер) с их функциональными свойствами.
5. Установить влияние химического состава металлсодержащих систем, способа и температуры полимеризации мономера на величину молекулярной массы полимера.
6. Выявить влияние химического состава металлсодержащих полимерных материалов на устойчивость к действию температуры, гамма- и оптического излучения и установить влияние указанных факторов на спектральные свойства.

**Научная новизна работы.** Впервые путем систематического исследования металлсодержащих органических систем общей формулы  $\text{Ln}(\text{An})_3 - 2,2'\text{-Dipy}$  (1,10-Phen) – Р, где Ln – La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb и Lu; An – трифторацетат-, трихлорацетат- и ацетилацетонат-ионы; Р – четыреххлористый углерод ( $\text{CCl}_4$ ), трихлорметан ( $\text{CHCl}_3$ ), метилметакрилат (ММА), бутилацетат (БА), этилацетат (ЭА), метилацетат (МА), гексанол-1 (ГС), бутанол-1 (БС), 2-метилпропанол-1 (ИБС), пропанол-2 (ИПС), пропанол-1 (ПС), ацетонитрил (АН), диметилформамид (ДМФА), формамид (ФА), или их смесь ДМФА (ФА, АН,  $\text{CHCl}_3$ ) – ЭА или БС -  $\text{CCl}_4$  ( $\text{CHCl}_3$ ) при малых концентрациях первого компонента выявлены зависимости констант устойчивости комплексных соединений лантанидов (III) с 2,2'-дипиридилем (1,10-фенантролином), энергии Гиббса, энтальпии и энтропии комплексообразования от электронного строения комплексообразователей, вида лигандов, химического состава и физических характеристик среды, температуры. Определены термодинамические приоритеты образования селективно поглощающих и люминесцирующих комплексных соединений, являющихся в малополярных органических средах металлсодержащими функциональными центрами.

Впервые показано, что для обеспечения совместимости веществ различной природы, образующих многокомпонентные оптически прозрачные металлсодержащие системы на основе мономеров и полимеров, может быть использован набор смешанных органических жидкостей различной полярности, например: ДМФА, АН, БС, ЭА, ММА,  $\text{CCl}_4$ , избирательно сольватирующих компоненты смесей в макро- или локальной области составов.

На основе полученных данных сформулированы и обоснованы физико-химические принципы формирования оптически прозрачных металлсодержащих полиакрилатных материалов, определяющие выбор исходных компонентов многокомпонентных составов, условия совмещения веществ различной природы с образованием жидких концентрированных металлсодержащих систем, условия их перевода в твердое состояние с сохранением базовой прозрачности на уровне оптических полимеров и условия возникновения прогнозируемых функциональных свойств.

Впервые получены полиакрилатные материалы, содержащие *s*-, *p*-, *d*- и *f*-металлы или их смеси в концентрации до  $2,4 \cdot 10^{21}$  атомов металла/см<sup>3</sup>, характеризующиеся базовой прозрачностью до 92 % в диапазоне 400 – 900 нм при толщине поглощающего слоя до 5 мм по совокупности свойств позволяющие выделить их в отдельную группу оптических полимерных материалов. Выявлено влияние химического состава полиакрилатных систем на их функциональные свойства. Определено влияние состава и концентрации металлсодержащих модификаторов, вида инициатора, температуры на величину молекулярной массы полимера. Установлено влияние химического состава полимерных материалов на устойчивость к действию температуры, лазерного (1,06 мкм) и  $\gamma$ -излучения (<sup>60</sup>Co).

Показана возможность использования комплексообразования в качестве одного из инструментов формирования металлсодержащих полимерных

материалов с комплексом прогнозируемых функциональных свойств на стадии приготовления исходных полимеризуемых составов.

**Практическое значение работы.** Предложенные и экспериментально подтвержденные физико-химические принципы могут быть использованы для формирования высококонцентрированных оптически прозрачных металлсодержащих составов и получения, соответствующих им полифункциональных металлсодержащих полимерных материалов без значительного изменения существующих промышленных технологий синтеза оптически прозрачных полимеров в блоке.

Полученные полиакрилатные функциональные материалы, содержащие *s*-, *p*-, *d*- и *f*- металлы или их смеси в концентрации до  $2,4 \cdot 10^{21}$  атомов металла/см<sup>3</sup>, характеризующиеся базовой прозрачностью до 92 % в спектральном диапазоне 400 – 900 нм при толщине поглощающего слоя до 5 мм, с новыми нехарактерными для оптических полимеров функциональными свойствами с успехом могут быть применены в качестве селективно поглощающих или селективно пропускающих электромагнитное излучение различного диапазона, и/или люминесцирующих материалов в опто- и микроэлектронике, светотехнике, машиностроении. Полимеризуемые составы и полимерные металлсодержащие материалы защищены патентами РФ, Венгрии, РСТ, ЕР.

Материалы диссертационной работы используются в учебном процессе ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет» при прочтении курсов лекций «Системные исследования комплексообразования для создания оптических материалов», «Основы методов атомной и молекулярной спектроскопии», «Методы молекулярной спектроскопии», «Оптические материалы» по программам подготовки аспирантов, магистров, специалистов и бакалавров.

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

- Физико-химические принципы формирования оптически прозрачных металлсодержащих полиакрилатных материалов, характеризующихся прогнозируемыми функциональными свойствами.
- Термодинамические характеристики взаимодействия лантанидов (III) ( $K$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) с 2,2'-дипиридилем и 1,10-фенантролином и их зависимости от электронного строения лантанидов (III), вида лигандов, химического состава и свойств среды, температуры.
- Количественные взаимодействия между химическим составом органических сред и металлсодержащих модификаторов, условиями их совмещения и свойствами многокомпонентных органических систем.
- Установленная связь между химическим составом металлсодержащих полимеризуемых систем и условиями их полимеризации с величиной молекулярной массы полимера, устойчивостью материалов к действию температуры, гамма- и оптического излучения.
- Совокупность оптически прозрачных полиакрилатных материалов, модифицированных *s*-, *p*-, *d*- и *f*- металлами и их смесями, обуславливающими функциональные свойства.

- Зависимости спектрально-люминесцентных свойств многокомпонентных систем от вида металлосодержащих модификаторов, химического состава и свойств среды, от температуры.

**Личный вклад автора.** Автору принадлежит определяющая роль на всех этапах исследования в постановке задач, планировании и проведении экспериментальной работы, обсуждении, обобщении, представлении и оформлении полученных результатов. Все результаты получены лично автором, под его руководством или при его непосредственном участии.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 63 научные работы, в том числе авторский обзор в рецензируемом научном журнале, 24 статьи, из них 15 статей в научных журналах, которые включены в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, 6 статей в научных журналах, 3 статьи в сборниках научных трудов, 5 патентов (СССР, РФ, ЕР, РСТ, Венгрия), разделы в 3 учебных пособиях, 30 публикаций в материалах международных и всероссийских научных конференций. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены и обсуждены на Всесоюзном совещании «Инверсная заселенность и генерация на переходах в атомах и молекулах» (Томск, 1986 г.), IV Всесоюзном совещании и XI Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 1989 г, 2011 г.), 2 Всесоюзной конференции «Химия и применение неводных растворов» (Харьков, 1989 г.), Российской научно-технической конференции «Новые материалы и технологии машиностроения» (Москва, 1993 г.), VI, VII, VIII и IX Международных конференциях «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (Кемерово, 1999 – 2005 г.г.), Российской научно-практической конференции «Химия редких и редкоземельных элементов и современные материалы» (Томск, 2001 г.), Всероссийской конференции «Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе» (Улан-Удэ, 2002 г.), II, III и IV Всероссийских конференциях «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2002 - 2006 г.г.), Всероссийской конференции «Техническая химия. Достижения и перспективы» (Пермь, 2006 г.), Всероссийской научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2007 г.), XVII, XVIII и XIX Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Казань, 2003 г., Москва, 2007 г., Волгоград, 2011 г.), 24 и 25 Международной Чугаевской конференции по координационной химии (С.-Петербург, 2008 г., Суздаль, 2011 г.), 5 Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2010» (Москва, 2010 г.), 4 Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО - 2011» (Москва, 2011), I Международной конференции «Развитие нанотехнологий: задачи международных и региональных научно-образовательных и научно-производственных центров» (Барнаул, 2012 г.), VII Международной научной



конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (Иваново, 2012 г.).

Полученные металлсодержащие полимерные материалы представлены и отмечены бронзовой медалью на 44 Международном салоне инноваций и изобретений «Brussels Eureka '95» (Брюссель, 1995).

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы из 430 наименований. Текст диссертации изложен на 345 страницах и иллюстрирован 151 рисунком и 92 таблицами.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

**В первой главе** дана характеристика состояния исследуемой проблемы. Особое внимание обращено на материалы, преобразующие электромагнитное излучение оптического диапазона. Приведена наиболее общая классификация материалов, функциональные свойства которых связаны с атомами (ионами) металлов в их составе (монокристаллы, неорганические стекла, полимеры, растворы на основе органических и неорганических апротонных жидкостей). Подчеркнуто единство материалов с точки зрения совокупности предъявляемых к ним требований, с учетом их различной природы. Отмечены особенности материалов на основе оптических полимеров. Приведена классификация методов синтеза металлсодержащих полимерных материалов. Выявлено преимущественное использование для их получения (алкил)акрилатов, стирола, карбонатов, полимеров и сополимеров указанных мономеров; лантанидов (III);  $\beta$ -дикетонатов, солей акриловой и метакриловой кислот для доставки атомов металлов в полимерные матрицы или макромолекул, содержащих хелатирующие, кислотные и другие реакционно-способные фрагменты, внедренные в мономеры до проведения полимеризации. В целом отмечено, что все ранее использованные подходы не решали проблему неудовлетворительной совместимости компонентов, главным образом проблему несовместимости металлсодержащих модификаторов и полимерных матриц в широком концентрационном диапазоне соединений металлов. Верхней границей содержания атомов металлов в оптически прозрачных полимерных матрицах можно считать величину  $\sim (10^{20} - 10^{21}) \text{ см}^{-3}$ . Состав использованных модификаторов не учитывал требования, которые предъявляются к оптическим материалам, не позволял выбирать оптимальные способы совмещения компонентов и получения оптически прозрачных металлсодержащих полимерных материалов. Подчеркнута важная роль среды в формировании металлсодержащих модификаторов. Высказано предположение о том, что соответствующий набор веществ, формирующих среду в области расположения атомов металлов, будет оказывать значительное влияние на состав, структуру и свойства металлсодержащих центров в полимерной матрице и, соответственно, на свойства материалов в целом. Анализ проблемы

и экспериментальные исследования позволили обозначить ряд общих принципов формирования оптически прозрачных металлсодержащих полимерных материалов, дополнив их частными - относящимися к формированию материалов конкретного назначения. Все они направлены на получение селективно поглощающих или пропускающих электромагнитное излучение различного спектрального диапазона, люминесцирующих металлсодержащих полимерных материалов, сохраняющих светопропускание и технологичность оптических полимеров. Наиболее важными общими физико-химическими принципами, на наш взгляд, являются:

1. Единый подход к оценке свойств оптически прозрачных материалов, функциональность которых определяется наличием в их составе атомов (ионов) металлов.

2. Соответствие спектральных, термических, фотолитических, фотохимических и прочих свойств металлсодержащих модификаторов свойствам оптических мономеров и полимеров, являющихся основными компонентами композиций.

3. Зависимость функциональных свойств полимерных материалов от состава и строения металлсодержащих модификаторов, которые формируются атомами (ионами) металлов и веществами, входящими в сферу их влияния, и представляют собой комплексные частицы или продукты их дальнейшего преобразования.

4. Зависимость свойств металлсодержащих модификаторов от свойств среды, которая может быть сформирована как во всем объеме на стадии совмещения веществ, так и локально в области влияния атомов (ионов) металлов в полимерной матрице.

5. Применение способа совмещения веществ, обеспечивающего образование однородных устойчивых систем.

6. Применение способа получения металлсодержащих полимерных материалов, максимально сохраняющего однородность систем, неразрушающего сформированные в жидких составах металлсодержащие центры, максимально приближенного к промышленному получению оптических полимеров в блоке.

**Во второй главе** представлена характеристика метилметакрилата, который является одним из простейших мономеров оптических полимеров. Из способов полимеризации метилметакрилата наиболее простым и в полной мере обеспечивающим сохранение оптических характеристик является радикальная полимеризация в блоке. Выбор этого способа отверждения составов целесообразен с точки зрения сохранения внутренней целостности материалов, практически неограниченных возможностей придания им необходимых формы и размеров, технологически несложной обработкой и т.д. Использование взаимной растворимости соединений в качестве способа совмещения компонентов обеспечивает максимальную однородность систем. Наиболее сложным оказывается выбор растворимых в мономерах металлсодержащих веществ, способных доставлять в больших количествах атомы металлов в растворы, не сообщая системам отрицательных свойств.

Ряд металлсодержащих веществ, обладающих удовлетворительной растворимостью в малополярных органических жидкостях и одновременно соответствующих другим требованиям, предъявляемым к оптически прозрачным материалам, является ограниченным. Анализ литературных источников и экспериментальные исследования показали, что наибольшей растворимостью в малополярных органических жидкостях, к числу которых относятся алкилакрилаты, обладают  $\beta$ -дикетонаты и некоторые карбоксилаты металлов. Использование карбоксилатов, в первую очередь карбоксилатов алифатического ряда, дает значительные превосходства материалам в фотолитических и фотохимических свойствах. Однако их растворение в мономерах в большинстве случаев оказалось возможным только при одновременном введении в составы полярных органических веществ. Найдено, что удовлетворительной растворимостью в оптических мономерах характеризуются галогенацетаты металлов. При этом только трифторацетаты и трихлорацетаты металлов позволяют формировать составы, соответствующие изначально заявленному концентрационному критерию (не менее  $1 \cdot 10^{21}$  атомов металла/см<sup>3</sup>).

В данной главе приведены результаты исследований трифторацетатов металлов и их растворов в органических жидкостях различной полярности. Аномально большая растворимость трифторацетатов металлов в малополярных органических жидкостях связана с особенностями их строения, а именно - с их димерным строением и слабыми водородными связями между слоями, которые образуют эти димерные структуры. В итоге, был сделан вывод о том, что трифторацетаты и трихлорацетаты металлов могут быть использованы в качестве достаточно универсальных модификаторов оптически прозрачных полимеров, которые способны доставлять практически все металлы Периодической системы элементов или их смеси в малополярные органические среды. Оценивая свойства трифторацетатов (трихлорацетатов) металлов, отметим следующее:

- применение трифторацетатов (трихлорацетатов) металлов в качестве модификаторов оптически прозрачных полимеров позволяет создавать в полимерных матрицах концентрации атомов металлов, превышающие заявленную величину  $1 \cdot 10^{21}$  атомов металла/см<sup>3</sup>;
- трифторацетат (трихлорацетат) - ионы являются оптически прозрачными. Они характеризуются поглощением электромагнитного излучения при длинах волн меньше 270 нм. В спектрах растворов трифторацетатов (трихлорацетатов) металлов при длинах волн больше 270 нм присутствуют полосы поглощения катионов, если оно для них характерно;
- замещение атомов водорода атомами фтора (хлора) в кислотном остатке частично решает проблему обертоного поглощения в ближней ИК и видимой области спектра. Большая концентрация атомов фтора (хлора) в анионе способствует формированию не склонных к дальнейшей ассоциации структур;
- безводные трифторацетаты (трихлорацетаты) металлов разлагаются при температурах больше 453 К. Потеря молекул кристаллизационной воды

происходит в интервале  $373 \div 453$  К, что превышает температурные характеристики оптически прозрачных полимеров;

- трифторацетаты (трихлорацетаты) металлов и их растворы фотолитически и фотохимически устойчивы. Экспериментально показано, что составы, содержащие галогенацетаты металлов, сохраняют спектральные характеристики под воздействием оптического излучения при комнатных температурах на протяжении многих лет;

- трифторацетаты (трихлорацетаты) лантанидов образуют интенсивно люминесцирующие комплексы с 2,2'-дипиридилем, 1,10-фенантролином и ксиленоловым оранжевым.

**В третьей главе** приведены результаты исследования влияния химического состава систем, температуры и других факторов на взаимодействие трифторацетатов (трихлорацетатов) лантанидов с 2,2'-дипиридилем (2,2'-Dipy), 1,10-фенантролином (1,10-Phen) и ксиленоловым оранжевым (КО). Изучены системы  $\text{Ln}(\text{An})_3 - \text{L} - \text{P}$ , где Ln - La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb и Lu; An – трифторацетат-, трихлорацетат- и ацетилацетонат-ионы; L – 2,2'-Dipy, 1,10-Phen и КО; P - бутилацетат (БА), этилацетат (ЭА), метилацетат (МА), гексанол-1 (ГС), бутанол-1 (БС), 2-метилпропанол-1 (ИБС), пропанол-2 (ИПС), пропанол-1 (ПС), ацетонитрил (АН), диметилформамид (ДМФА), вода и формамид (ФА).

### **Электронные спектры поглощения растворов**

В электронных спектрах растворов соединений лантанидов при длинах волн больше 300 нм наблюдалась типичная для лантанидсодержащих систем спектральная картина. Незначительные изменения в спектрах происходили при замене воды этилацетатом и при постепенном замещении диметилформамидом. В спектрах наблюдалось bathochrome смещение максимумов полос поглощения лантанидов (III) и изменялось соотношение их интенсивностей. Изменения были вызваны усилением влияния анионов и молекул органических растворителей на катионы в процессе пересольватации веществ, при постепенном увеличении в растворе молярной доли органического растворителя и уменьшении содержания воды.

Уменьшение межатомных расстояний Nd-O, которые были рассчитаны из положения максимумов полос поглощения  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$  электронного перехода неодима (III) в воде и в этилацетате по методике\*, соответствует увеличению ковалентной составляющей связи Nd-O.

Спектры систем  $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - \text{ЭА}$  ( $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - 2,2'\text{-Dipy} - \text{ЭА}$ ) и  $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - \text{ДМФА}$  характеризовались различным распределением интенсивностей полос поглощения неодима (III) в области его СЧП  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ . Совпадение спектров систем  $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - \text{ЭА} - \text{ДМФА}$  и  $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - \text{ДМФА}$  при достижении в первой системе молярного соотношения ЭА:ДМФА величины  $\sim 80:1$  указывало на завершение к этому моменту пересольватации веществ в растворе.

\*Давиденко Н.К., Яцимирский К.Б. // Доклады АН СССР, 1970. Т.191. № 2. С. 384.

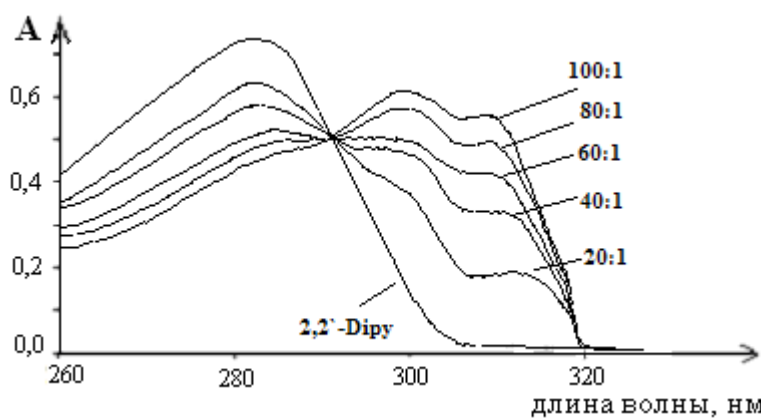


Рисунок 1 - Спектры поглощения системы  $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3$  - 2,2'-Dipy – ЭА при различных молярных соотношениях  $\text{Nd}(\text{III}):2,2'\text{-Dipy}$

Например, переход от бутилацетата к формамиду сопровождался смещением максимума полосы поглощения 2,2'-Dipy от 282 нм до 290 нм (рис. 3).

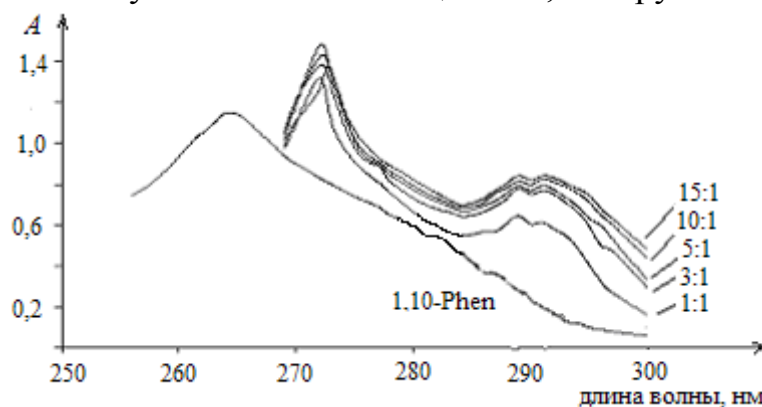


Рисунок 2 - Спектры поглощения системы  $\text{La}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ -1,10-Phen–ЭА при различных молярных соотношениях  $\text{La}(\text{III}):1,10\text{-Phen}$

поглощения. Увеличение концентрации лантанидов (III) в растворах, при сохранении постоянной концентрации 2,2'-Dipy (1,10-Phen), сопровождалось уменьшением интенсивности исходной полосы поглощения. Интенсивность вновь проявившейся полосы поглощения увеличивалась (рис. 1 и 2).

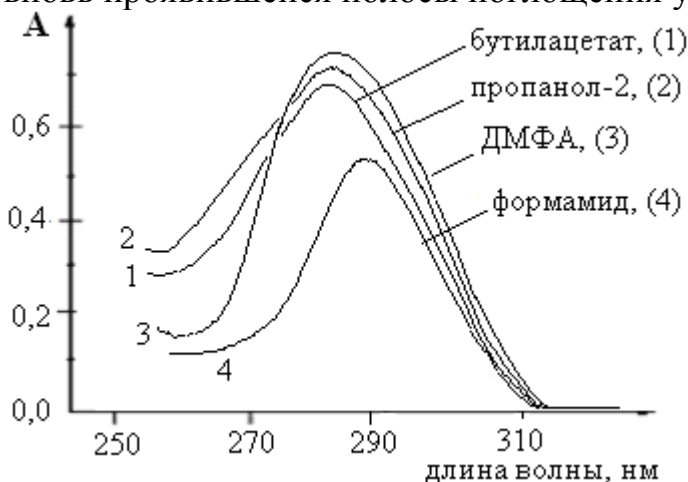


Рисунок 3 - Спектры поглощения 2,2'-Dipy в растворителях различной полярности

Длинноволновые полосы поглощения 2,2'-Dipy и 1,10-Phen в спектрах растворов расположены в интервале длин волн 250-300 нм (рис. 1 и 2). Увеличение полярности растворителей приводило к батохромному смещению максимумов полос поглощения в пределах нескольких нанометров.

При введении в растворы, приготовленные на основе большинства из перечисленных выше растворителей, содержащие 2,2'-Dipy (1,10-Phen), трифторацетатов (трихлорацетатов) лантанидов в спектрах в интервале длин волн 270 – 320 нм появлялась дополнительная полоса

Детальное исследование спектров позволило отнести эти спектральные полосы к поглощению молекул 2,2'-Dipy (1,10-Phen), связанных в комплексные соединения. Происхождение данных полос поглощения связано с образованием донорной связи металл → лиганд, характерной для лантанидов в комплексах с 2,2'-дипиридилем и 1,10-фенантролином.

С увеличением полярности растворителей отношение интенсивностей в максимумах полос поглощения не связанных в комплексные соединения лигандов и лигандов, связанных в комплексные соединения, при прочих одинаковых условиях, увеличивалось, например, рис. 1 и 4. В полярных ДМФА и ФА с увеличением молярного соотношения компонентов полоса поглощения в области 300 нм практически не регистрировалась (рис. 5). Отмеченные в спектрах изменения обусловлены изменением состояния равновесия, которое приводило к уменьшению выхода комплексных соединений, поглощающих электромагнитное излучение при длинах волн больше 290 нм, и к образованию комплексных соединений нового вида. Например, присоединение 2,2'-Dipy, без учета участия в комплексообразовании молекул растворителя, в наиболее общем виде может быть показано схемой:

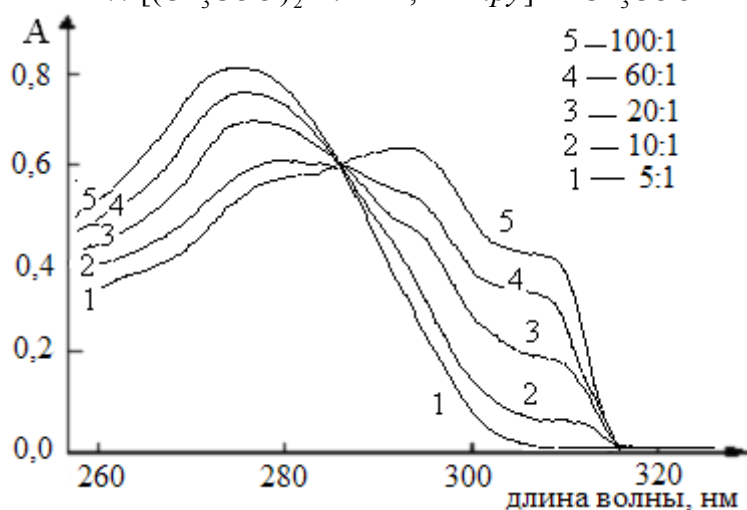
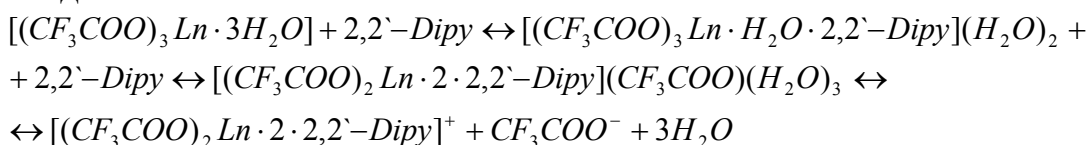


Рисунок 4. Спектры поглощения системы  $Nd(CF_3COO)_3$  - 2,2'-Dipy - ИПС при различных молярных соотношениях  $Nd(III):2,2'-Dipy$

промежуточные и конечные продукты реакции, значение координационного числа лантанидов в их соединениях с трифторуксусной кислотой и в

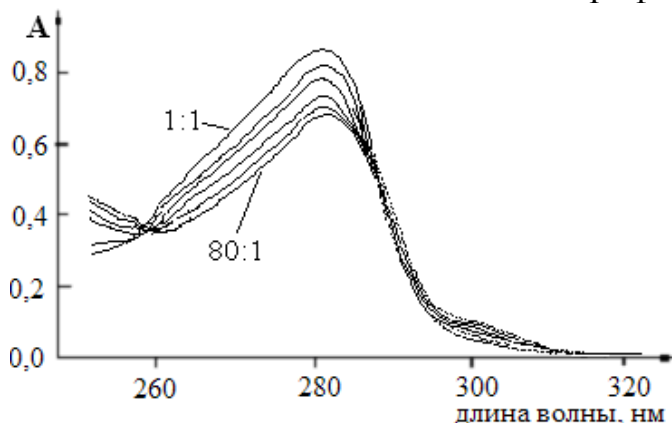


Рисунок 5. Спектры поглощения системы  $Nd(CF_3COO)_3$  - 2,2'-Dipy - ДМФА при молярных соотношениях  $Nd(III):2,2'-Dipy$  от 1:1 до 80:1

Координационное число лантанидов в трехводных трифторацетатах с учетом одного монодентатно координированного трифторацетат-иона равно 8. При взаимодействии веществ его величина не изменяется. В зависимости от полярности растворителей возможны варианты внутри- или внешнесферного присоединения молекулы 2,2'-дипиридила.

Состав исходного вещества, комплексах с нейтральными органическими молекулами находят подтверждение в публикациях и косвенно подтверждаются результатами данного исследования.

Насыщение оптической плотности в области максимума полосы поглощения комплексных соединений с 2,2'-дипиридилем в малополярных

средах наступало при молярных соотношениях  $\text{Ln(III):2,2'-Dipy}$ , равных  $\sim 80:1$ . Соотношение уменьшалось при увеличении полярности растворителей и при замене трифторацетатов на трихлорацетаты. Так, в системе  $\text{Ln}(\text{CCl}_3\text{COO})_3 - 2,2' - \text{Dipy} - \text{ЭА}$  было достаточно молярных соотношений  $\sim 20:1$ . В системах с 1,10-Phen требовались молярные соотношения компонентов  $\sim 15:1$ .

Исследование системы  $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - \text{КО} - \text{ЭА}$  показало, что ксиленоловый оранжевый переходит в раствор только в составе комплексных соединений. В спектрах отмечалось появление полосы поглощения в интервале длин волн 420–560 нм. Интенсивность этой полосы поглощения увеличивалась при увеличении исходного молярного соотношения  $\text{Nd(III):КО}$  или при сопоставимых концентрациях компонентов с течением времени (рис. 6).

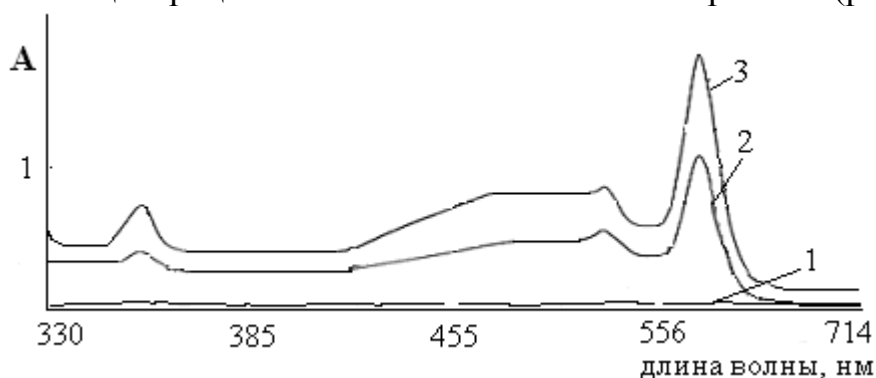


Рисунок 6 – Спектры поглощения системы  $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - \text{КО} - \text{ЭА}$  для исходных молярных соотношений  $\text{Nd(III):КО}$ , равных: 1- 1:1; 2- 10:1; 3- 30:1

Из-за сильного собственного поглощения излучения ацетилацетонатами лантанидов в спектральной области меньше 350 нм образование комплексных соединений в системах  $\text{Ln}(\text{acac})_3 - 2,2' - \text{Dipy} - \text{ЭА}$  выявлено дифференциальным методом. Спектры зарегистрированы относительно растворов ацетилацетонатов лантанидов. Кроме этого, исследование данных систем было возможно только при использовании ацетилацетонатов сразу после их синтеза. При хранении их растворимость в малополярных растворителях значительно ухудшалась.

#### **Равновесие в системах трифторацетат (трихлорацетат, ацетилацетонат) лантанида – 2,2'-дипиридил – растворитель**

Исследования проведены в бутилацетате, этилацетате, ацетонитриле, диметилформамиде и в воде при различных молярных соотношениях  $\text{Ln(III):2,2'-Dipy}$ . Оптическую плотность растворов регистрировали при длинах волн в области полосы поглощения комплексных соединений. Для растворов на основе малополярных растворителей измерения повторяли при различных температурах растворов через различные промежутки времени после их приготовления. Примеры зависимостей  $A_\lambda = f(\text{Ln(III):2,2'-Dipy})$  в двух крайних по полярности растворителях приведены на рисунках 7 и 8. В результате показано, что для смещения равновесия в сторону образования комплексных соединений, особенно в малополярных средах, требуются значительные избытки комплексообразователей. Положение точки насыщения на зависимостях  $A_\lambda = f(\text{Ln(III):2,2'-Dipy})$  связано с полярностью растворителей и природой анионов. С увеличением полярности растворителей, при условии



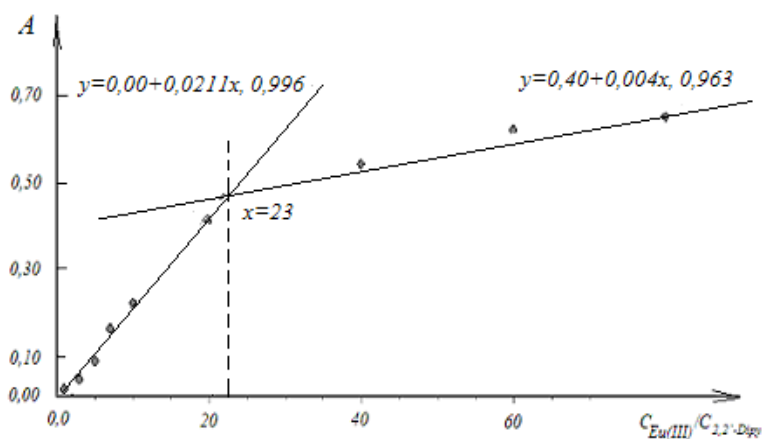


Рисунок 7 - Зависимость оптической плотности растворов от молярного соотношения  $\text{Eu(III):2,2'-Dipy}$ , система  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - 2,2'\text{-Dipy} - \text{БА}$ ,  $C_{2,2'\text{-Dipy}} = 5,00 \cdot 10^{-5}$  моль/л = const., 309 нм, 293 К

растворов не выявлено. Это указывает на стабильность комплексных соединений. Замена соединения лантанида (III) приводила к смещению точки насыщения в область меньших молярных соотношений  $\text{Ln(III):2,2'-Dipy}$  в соответствие с рядом *ацетилацетонат неодима – трифторацетат неодима – трихлорацетат неодима* (табл. 1). Выявленная зависимость соответствует направлению изменения устойчивости комплексных соединений лантанидов (III) с  $2,2'\text{-Dipy}$  в этом ряду соединений.

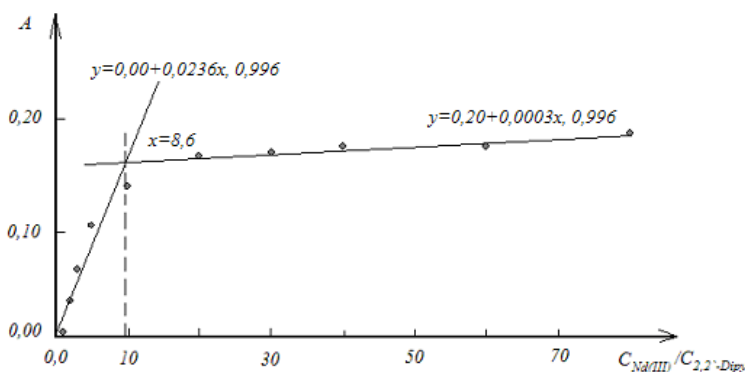


Рисунок 8 - Зависимость оптической плотности растворов от молярного соотношения  $\text{Nd(III):2,2'-Dipy}$ , система  $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - 2,2'\text{-Dipy} - \text{АН}$ ,  $C_{2,2'\text{-Dipy}} = 1,00 \cdot 10^{-4}$  моль/л = const., 309 нм, 293 К

спектрофотометрическими методами насыщения оптических плотностей, изомолярных серий, молярных отношений, Бенеш-Гильдебранда, Кетелара и Бента-Френча. Для расчетов использованы значения оптических плотностей растворов в области максимумов полос поглощения комплексных соединений. Соотношения компонентов определены исходя из условий максимального смещения равновесия в сторону образования комплексных соединений, коэффициентов линейности зависимостей и ограничений методов исследования. При расчете констант устойчивости было принято допущение о том, что в растворах образуются простые молекулярные комплексы.

растворения одной и той же соли, точка насыщения смещалась в область меньших молярных соотношений реагирующих веществ (табл. 1). При этом уменьшался угол наклона второго участка зависимостей, который характеризует завершенность процесса комплексообразования. Явной зависимости положения точки насыщения от времени хранения и температуры

В результате, в растворах зарегистрировано комплексообразование, определены условия образования комплексных соединений, выбраны методы исследования и оптимальные условия (концентрации и молярные соотношения компонентов, аналитические длины волн) их проведения. Исследование проведено



Таблица 1 – Молярные соотношения Nd(III):2,2'-Dipy, соответствующие точке насыщения на зависимостях  $A_{\lambda}=f(Ln(III):2,2'-Dipy)$  в различных системах

| Растворитель    | Относительная диэлектрическая проницаемость растворителя | Молярное соотношение Ln(III):2,2'-Dipy |
|-----------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| бутилацетат     | 5,1                                                      | 22                                     |
| этилацетат*     | 6,0                                                      | 27                                     |
| этилацетат      | 6,0                                                      | 18                                     |
| этилацетат**    | 6,0                                                      | 12                                     |
| ацетонитрил     | 35,9                                                     | 9                                      |
| диметилформамид | 36,7                                                     | 4                                      |
| вода            | 78,3                                                     | 2***                                   |

\* в ЭА растворен ацетилацетонат неодима, молярное соотношение 2,2'-Dipy:Ln(III);

\*\* в ЭА растворен трихлорацетат европия; \*\*\* молярное соотношение 2,2'-Dipy:Ln(III)

### Соотношение Ln(III):2,2'-Dipy (1,10-Phen) в комплексных соединениях в органических средах различной полярности

Для исследования из исходных концентрированных растворов трифторацетатов лантанидов, 2,2'-Dipy и 1,10-Phen в бутилацетате, этилацетате, метилацетате, гексаноле-1, бутаноле-1, 2-метилпропаноле-1, пропаноле-2, пропаноле-1, ацетонитриле, диметилформамиде и в воде с начальными концентрациями веществ в отдельных сериях, равными  $1,00 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $5,00 \cdot 10^{-4}$  моль/л и  $1,00 \cdot 10^{-3}$  моль/л, приготовлены изомолярные серии с постоянной общей концентрацией веществ в растворах и изменяющимися в пределах одной серии молярными соотношениями Ln(III):L, где Ln – это La, Nd, Eu, Tb, Dy, Lu, а L – это 2,2'-Dipy или 1,10-Phen, от 9:1 до 1:9.

Зависимости на изомолярных диаграммах для систем на основе малополярных растворителей оказались типичными, например, рис. 9 и 10. Наличие на зависимостях одного максимума, соответствующего эквимольному соотношению компонентов, указывало на образование в растворах одного вида комплексных соединений с соотношением Ln(III):2,2'-Dipy (1,10-Phen), равным 1:1. Значительная ширина зависимостей являлась свидетельством небольшой устойчивости комплексных соединений. Некоторое изменение вида зависимостей в системах с 1,10-Phen указывало на большую устойчивость данных комплексов.

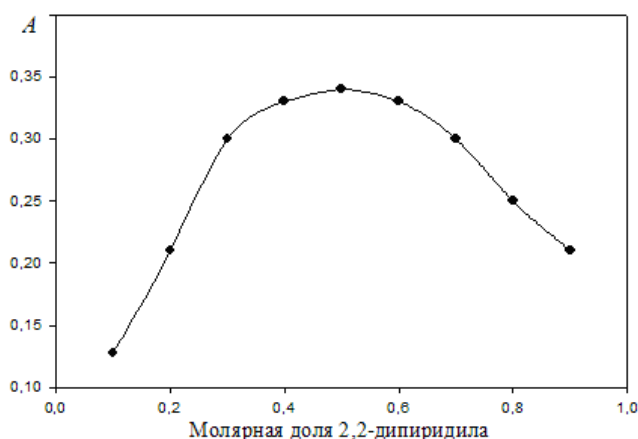


Рисунок 9 - Изомолярная диаграмма системы Tb(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> - 2,2'-Dipy - ЭА, 309 нм

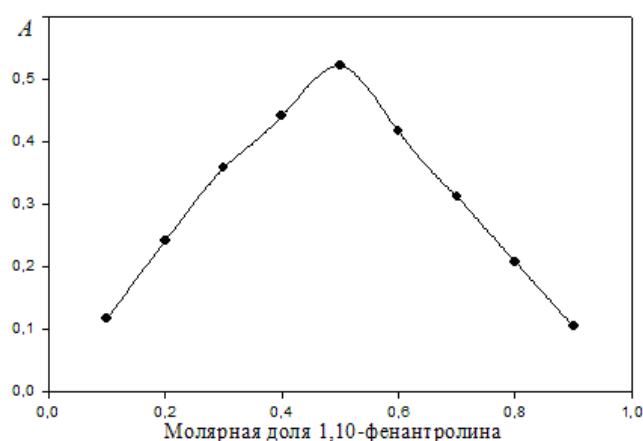


Рисунок 10 - Изомолярная диаграмма системы Nd(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>-1,10-Phen -ЭА, 292 нм

Сохранение вида зависимостей, построенных по данным, зарегистрированным спустя ~ 300 часов с момента приготовления растворов, являлось еще одним подтверждением стабильности комплексных соединений в жидких малополярных средах и косвенно подтверждало возможную стабильность комплексов в полимерных матрицах.

С увеличением полярности растворителей, например в растворах, приготовленных на основе пропанола-1, пропанола-2 и ацетонитрила, проявились некоторые особенности. Из хода зависимостей на изомолярных диаграммах следовало, что в растворах образуются комплексные соединения с соотношениями  $\text{Ln(III)}:2,2'\text{-Dipy}$ , равными 1:1 и 1:2 (рис. 11 и 12).

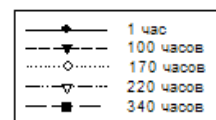
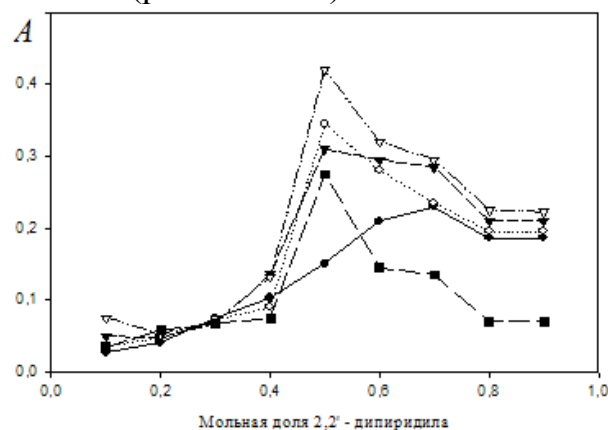
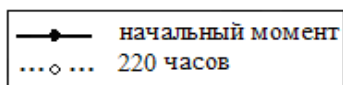
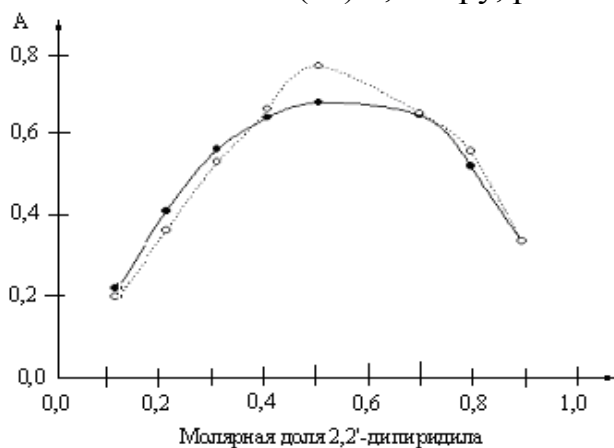


Рисунок 11 - Изомолярная диаграмма системы  $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{-}2,2'\text{-Dipy-IPCS}$ , 309 нм

Рисунок 12 - Изомолярная диаграмма системы  $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{-}2,2'\text{-Dipy-AN}$ , 309 нм

Наблюдаемые изменения показывают сложность происходящих процессов. Они, вероятно, обусловлены изменением агрегационных и диссоциативных равновесий с участием комплексообразующих компонентов растворов и комплексных соединений. Изменения этих равновесий вызывают изменения в координационной сфере комплексообразователей, связанные с перераспределением степени влияния на них трифторацетат-ионов,  $2,2'\text{-Dipy}$  и молекул растворителей, усугубляющиеся с увеличением полярности растворителей.

В ДМФА применение метода изомолярных серий оказалось не эффективным, полученные результаты лишь позволили предположить образование в растворах комплексных соединений с соотношением комплексообразователь:лиганд, равным 1:2. В водных растворах зарегистрировано образование комплексных соединений с соотношением  $\text{Ln(III)}:2,2'\text{-Dipy}$ , равным 1:2.

Таким образом, результаты свидетельствуют об образовании в системах комплексных соединений с соотношениями  $\text{Ln(III)}:\text{L}$ , где L – это  $2,2'\text{-Dipy}$  или 1,10-Phen, равными 1:1 и 1:2. С увеличением полярности растворителей увеличивается вероятность образования комплексов с соотношением компонентов, равным 1:2.

## Комплексообразование лантанидов (III) с 2,2'-дипиридилом и 1,10-фенантролином в малополярных органических средах

Константы устойчивости комплексных соединений лантанидов (III) с 2,2'-Dipy и 1,10-Phen при различных температурах определены графически по точки пересечения зависимостей  $\frac{C_L \ell}{A_\lambda} = f\left(\frac{1}{C_{Ln(III)}}\right)$  с осью абсцисс и рассчитаны из уравнения Бенеши-Гильдебранда. Примеры зависимостей представлены на рисунке 13.

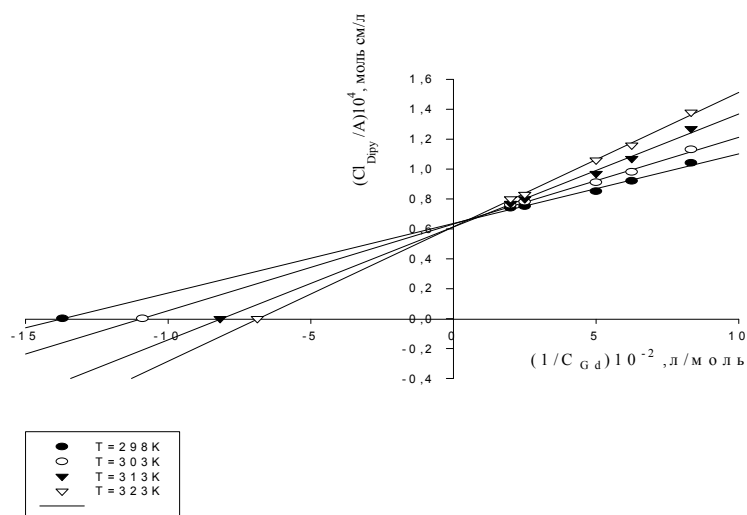


Рисунок 13 - Зависимости  $\frac{C_{2,2'-Dipy} \ell}{A_{309}} = f\left(\frac{1}{C_{Gd(III)}}\right)$  для различных температур для системы  $Gd(CF_3COO)_3$  - 2,2'-Dipy - ЭА, 309 нм

В таблицах 2 и 3 приведены константы устойчивости комплексных соединений для растворов в этилацетате.

Таблица 2 - Константы устойчивости и молярные коэффициенты поглощения (309 нм) комплексных соединений трифторацетатов лантанидов с 2,2'-Dipy в этилацетате ( $Sr = 0,03$ ,  $n = 6$ ,  $P = 0,95$ )

| T, K |                             | La   | Nd   | Sm   | Eu   | Gd   | Tb   | Dy   | Ho   | Er   | Yb   | Lu   |
|------|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 298  | $\varepsilon \cdot 10^{-4}$ | 1,1  | 1,5  | 2,0  | 2,1  | 1,6  | 1,9  | 1,7  | 1,8  | 1,8  | 2,2  | 2,1  |
|      | $K \cdot 10^{-2}$           | 3,24 | 6,4  | 5,2  | 5,7  | 13,7 | 5,1  | 9,7  | 7,3  | 8,4  | 4,3  | 4,8  |
|      | lg K                        | 2,51 | 2,80 | 2,72 | 2,75 | 3,14 | 2,70 | 2,99 | 2,86 | 2,92 | 2,63 | 2,68 |
| 303  | $K \cdot 10^{-2}$           | 3,02 | 6,2  | 5,0  | 5,6  | 11,0 | 4,2  | 6,5  | 6,4  | 5,8  | 4,2  | 4,8  |
|      | lg K                        | 2,48 | 2,80 | 2,70 | 2,75 | 3,04 | 2,63 | 2,81 | 2,81 | 2,76 | 2,63 | 2,68 |
| 308  | $K \cdot 10^{-2}$           | 2,86 | 5,3  | 4,7  | 5,3  | ---  | 3,49 | ---  | ---  | ---  | 3,70 | 3,25 |
|      | lg K                        | 2,46 | 2,72 | 2,67 | 2,72 | ---  | 2,54 | ---  | ---  | ---  | 2,57 | 2,51 |
| 313  | $K \cdot 10^{-2}$           | 2,32 | 4,8  | 4,2  | 4,6  | 8,2  | 3,00 | 4,4  | 4,2  | 3,97 | 3,06 | 3,23 |
|      | lg K                        | 2,37 | 2,68 | 2,62 | 2,66 | 2,91 | 2,48 | 2,64 | 2,62 | 2,60 | 2,48 | 2,51 |
| 318  | $K \cdot 10^{-2}$           | 2,27 | 4,3  | 3,69 | 4,2  | ---  | 2,61 | ---  | ---  | ---  | 3,00 | 2,78 |
|      | lg K                        | 2,36 | 2,63 | 2,57 | 2,63 | ---  | 2,42 | ---  | ---  | ---  | 2,48 | 2,44 |
| 323  | $K \cdot 10^{-2}$           | 2,13 | 4,1  | 3,49 | 3,99 | 6,9  | 2,29 | 2,62 | 3,56 | 2,07 | 2,44 | 2,44 |
|      | lg K                        | 2,33 | 2,62 | 2,54 | 2,60 | 2,84 | 2,36 | 2,42 | 2,55 | 2,31 | 2,39 | 2,39 |

Увеличение устойчивости комплексных соединений с 1,10-Phen обусловлено большей величиной дипольного момента молекулы 1,10-Phen и большей жесткостью углеродного скелета.

Таблица 3 - Константы устойчивости и молярные коэффициенты поглощения (292 нм) комплексных соединений трифторацетатов лантанидов с 1,10-Phen в этилацетате ( $Sr = 0,03$ ,  $n = 6$ ,  $P = 0,95$ )

| T, K |                          | La   | Nd   | Sm   | Eu   | Gd   | Tb   | Dy   | Ho   | Er   | Yb   | Lu   |
|------|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 298  | $\epsilon \cdot 10^{-3}$ | 7,0  | 6,7  | 6,4  | 7,6  | 7,1  | 7,0  | 7,3  | 6,3  | 6,3  | 6,6  | 6,4  |
|      | $K \cdot 10^{-4}$        | 7,3  | 10,4 | 12,5 | 14,0 | 15,4 | 10,8 | 20,1 | 17,5 | 19,0 | 9,0  | 20,8 |
|      | lg K                     | 4,86 | 5,02 | 5,10 | 5,15 | 5,19 | 5,03 | 5,30 | 5,24 | 5,28 | 4,96 | 5,32 |
| 303  | $K \cdot 10^{-4}$        | 5,7  | 10,1 | 11,4 | 9,8  | 13,7 | 9,7  | 17,5 | 14,3 | 16,0 | 8,5  | 19,6 |
|      | lg K                     | 4,76 | 5,01 | 5,06 | 4,99 | 5,14 | 4,99 | 5,24 | 5,16 | 5,20 | 4,93 | 5,28 |
| 313  | $K \cdot 10^{-4}$        | 5,7  | 8,9  | 11,1 | 8,8  | 12,7 | 8,5  | 12,1 | 12,8 | 12,8 | 6,2  | 12,0 |
|      | lg K                     | 4,76 | 4,95 | 5,05 | 4,95 | 5,10 | 4,93 | 5,08 | 5,11 | 5,11 | 4,79 | 5,08 |
| 323  | $K \cdot 10^{-4}$        | 5,6  | 8,7  | 9,0  | 8,8  | 10,7 | 7,3  | 9,7  | 10,4 | 9,0  | 5,9  | 10,9 |
|      | lg K                     | 4,75 | 4,94 | 4,95 | 4,94 | 5,03 | 4,86 | 4,99 | 5,00 | 4,95 | 4,77 | 5,04 |

На рисунке 14 приведены зависимости логарифмов констант устойчивости комплексных соединений при 298 К от порядкового номера элемента (значение порядкового номера элемента на оси абсцисс заменено символом элемента).

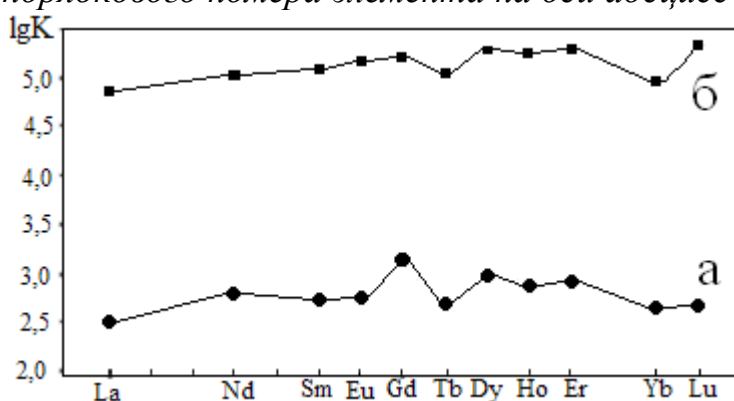


Рисунок 14 - Изменения lgK лантанидов с 2,2'-Dipy (а) и 1,10-Phen (б) от порядкового номера элементов, 298 К

Линейность зависимостей является показателем значительной доли электростатического взаимодействия комплексообразователя с лигандами.

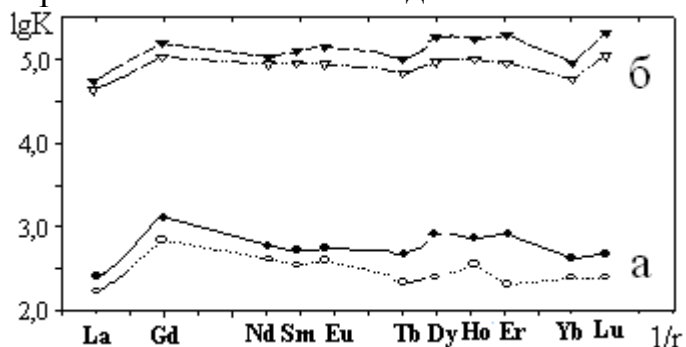


Рисунок 15 - Изменения lgK лантанидов (III) с 2,2'-дипиридиллом (а) и 1,10-фенантролином (б) от величины обратного ионного радиуса элементов при различных температурах

На рисунке 15 показаны зависимости логарифмов констант устойчивости комплексных соединений при двух температурах от обратного ионного радиуса комплексообразователей (по оси абсцисс значению обратного ионного радиуса элемента соответствует символ элемента).

Отклонения от линейности подчеркивают вклад в химическую связь каждого из лантанидов, обусловленный особенностями электронного строения. Их связывают с изменениями ковалентной составляющей химической связи и структуры комплексных соединений.

Для четырех температур зависимости  $lgK=f(n)$ ,

где  $n$ - порядковый номер элемента, приведены на рис. 16 и 17. Они подчеркивают немонотонный характер изменения констант устойчивости комплексов в ряду лантанидов (III). С увеличением температуры устойчивость

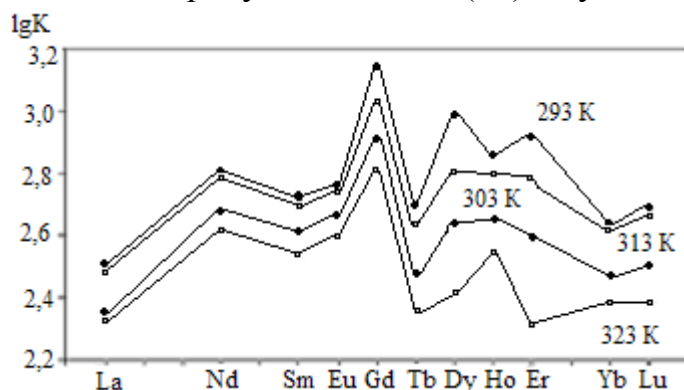


Рисунок 16 - Изменение логарифмов констант устойчивости комплексных соединений с 2,2'-дипиридилом в ряду лантанидов при различных температурах

связано с особенностями перехода к последней четверти при заполнении электронами  $4f$ - орбитали. Особенность хода зависимости для комплексов с 1,10-Phen проявилась при 298 К: в цериевой подгруппе наблюдалось практически линейное увеличение логарифмов констант устойчивости, а в

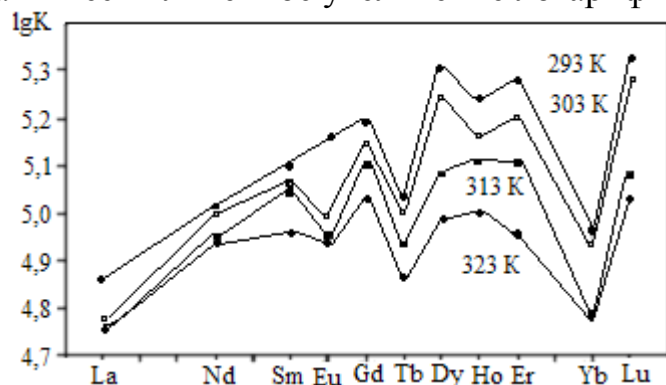


Рисунок 17 - Изменение логарифмов констант устойчивости комплексных соединений с 1,10-Phen в ряду лантанидов при различных температурах

составляющей связи комплексообразователей с лигандами. Немонотонность зависимости в иттриевой подгруппе может быть связана с понижением активности  $4f$ - орбиталей при уменьшении числа неспаренных электронов и, как следствие, с понижением ковалентной составляющей связи. Это наглядно проявилось для тербия, иттербия и гольмия. При температурах больше 298 К на зависимостях в пределах всего лантанидного ряда проявляются элементы вторичной периодичности и тетрад-эффекта.

Величины изменений энергии Гиббса, энтальпии и энтропии в процессе комплексообразования лантанидов (III) с 2,2'-Dipy и 1,10-Phen в малополярных органических средах рассчитаны по значениям констант устойчивости комплексных соединений, которые определены при различных температурах в интервале от 293 К до 323 К. При этом было принято допущение о том, что в указанном температурном интервале тепловой эффект взаимодействия не

комплексов уменьшалась. Периодичность в изменении констант воспроизводилась. Для трех элементов – Dy, Ho и Er с повышением температуры наблюдалось перераспределение относительной устойчивости комплексных соединений с 2,2'-Dipy. Аномальное поведение свойств для этих элементов является характеристичным. Оно

иттриевой подгруппе константы устойчивости изменялись немонотонно. Монотонное увеличение  $\lg K$  комплексов с 1,10-Phen при 298 К в ряду до гадолиния объяснено выравниванием различий, связанных с особенностями электронного строения лантанидов на фоне общего увеличения по ряду электростатической

зависит от температуры. Выбор температурного интервала обусловлен физическими характеристиками растворителей. Изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии от электронного строения лантанидов в малополярных средах приведены на примере растворов в этилацетате.

Энергии Гиббса процесса комплексообразования в системах рассчитаны по формуле  $\Delta G_T = -RT \ln K_T$ . Зависимости величины  $\Delta G_{298}$  от порядкового номера элементов приведены на рисунках 18 и 19.

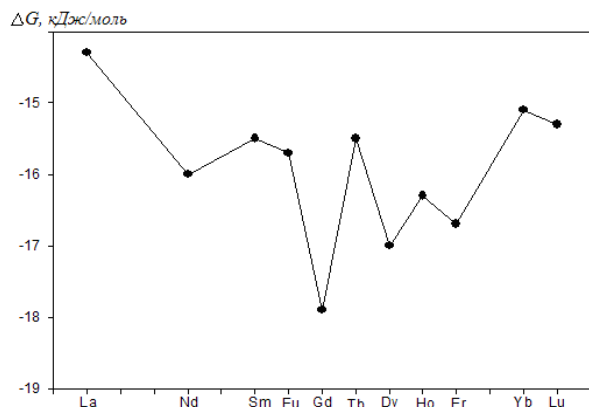


Рисунок 18 - Изменение энергии Гиббса реакций комплексообразования с 2,2'-дипиридилем в ряду лантанидов, 298 К

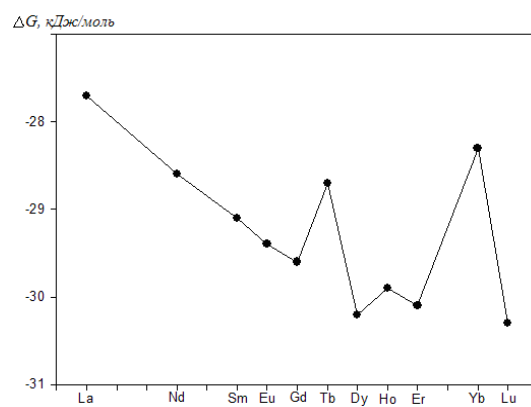


Рисунок 19 - Изменение энергии Гиббса реакций комплексообразования с 1,10-фенантролином в ряду лантанидов, 298 К

Из уравнения  $\ln K = \ln B - \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} \right)$ , графически рассчитаны величины  $\Delta H$  реакций комплексообразования. Их изменения в ряду лантанидов приведены на рисунках 20 и 21.

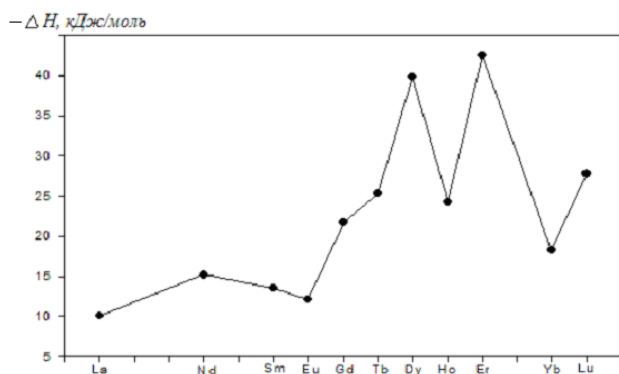


Рисунок 20 - Изменение энтальпии реакций комплексообразования с 2,2'-Dipy в ряду лантанидов

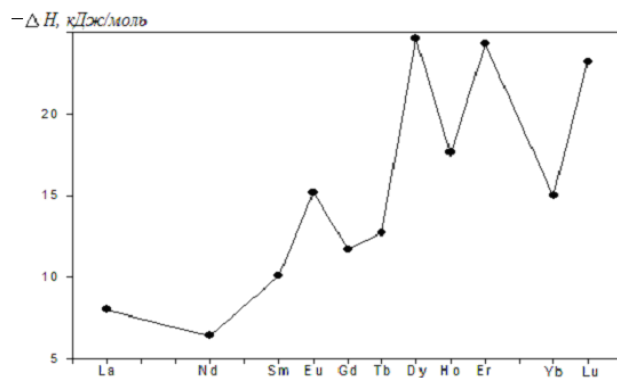


Рисунок 21 - Изменение энтальпии реакций комплексообразования с 1,10-Phen в ряду лантанидов

Изменение энтропии реакций рассчитано из уравнения Гиббса,  $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$ . Зависимости  $\Delta S_{298}$  от порядкового номера элементов приведены на рисунках 22 и 23.



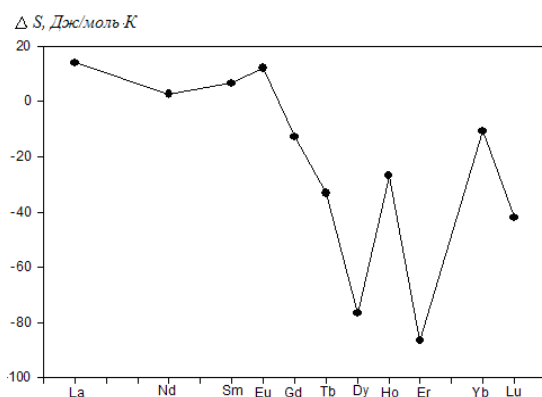


Рисунок 22 - Изменение энтропии реакций комплексообразования с 2,2'-дипиридилем в ряду лантанидов, 298 К

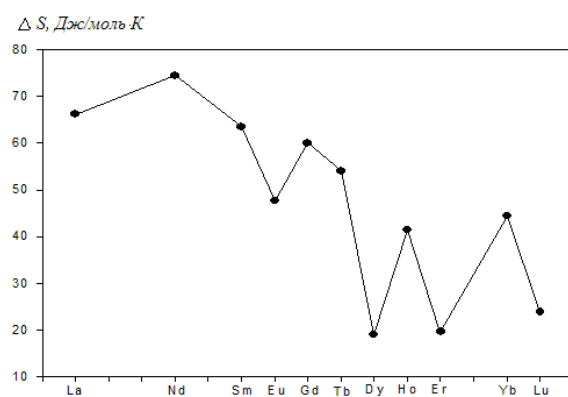


Рисунок 23 - Изменение энтропии реакций комплексообразования с 1,10-фенантролином в ряду лантанидов, 298 К

Средняя величина  $\Delta G_{298}$  процесса комплексообразования в ряду лантанидов с 2,2'-Dipy составила  $\sim -16$  кДж/моль, с 1,10-Phen -  $\sim -29$  кДж/моль. В ее изменении наблюдалась периодичность. Для комплексных соединений с 2,2'-Dipy периодичность прослеживалась во всем лантанидном ряду. Для комплексных соединений с 1,10-Phen – только в иттриевой подгруппе ряда. Компенсирующее действие энтальпии и энтропии обусловлено изменениями типа координации лигандов. Небольшие отрицательные величины энергии Гиббса соответствуют невысокой устойчивости комплексных соединений. Изменения термодинамических характеристик в иттриевой подгруппе для Dy, Ho и Er являются характеристичными.

Влияние анионов на комплексообразование лантанидов (III) с 2,2'-Dipy в этилацетате рассмотрено на примере систем:  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - 2,2'\text{-Dipy} - \text{ЭА}$ ,  $\text{Eu}(\text{CCl}_3\text{COO})_3 - 2,2'\text{-Dipy} - \text{ЭА}$  и  $\text{Eu}(\text{асас})_3 - 2,2'\text{-Dipy} - \text{ЭА}$ . Определены константы устойчивости комплексных соединений,  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  процесса комплексообразования с 2,2'-Dipy. Выявлено увеличение устойчивости комплексных соединений в ряду  $\text{Ln}(\text{асас})_3 \cdot 2,2'\text{-Dipy} < \text{Ln}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 2,2'\text{-Dipy} < \text{Ln}(\text{CCl}_3\text{COO})_3 \cdot 2,2'\text{-Dipy}$  (табл. 4).

Таблица 4 - Константы устойчивости комплексных соединений европия с 2,2'-дипиридилем при различных температурах в системах  $\text{EuL}_3 - 2,2'\text{-Dipy} - \text{ЭА}$

| Температура, К | Константа устойчивости, $\text{K} \cdot 10^{-2}$  |                                                             |                                                              |
|----------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
|                | $\text{Eu}(\text{асас})_3 \cdot 2,2'\text{-Dipy}$ | $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 2,2'\text{-Dipy}$ | $\text{Eu}(\text{CCl}_3\text{COO})_3 \cdot 2,2'\text{-Dipy}$ |
| 268            | --                                                | --                                                          | $40 \pm 2$                                                   |
| 295            | --                                                | --                                                          | $30 \pm 2$                                                   |
| 298            | $2,94 \pm 0,09$                                   | $5,7 \pm 0,2$                                               | --                                                           |
| 303            | $2,86 \pm 0,09$                                   | $5,6 \pm 0,2$                                               | $26 \pm 2$                                                   |
| 308            | $2,61 \pm 0,08$                                   | $5,3 \pm 0,2$                                               | --                                                           |
| 313            | $2,45 \pm 0,08$                                   | $4,6 \pm 0,2$                                               | $23 \pm 2$                                                   |
| 318            | --                                                | $4,2 \pm 0,2$                                               | --                                                           |
| 323            | $2,34 \pm 0,07$                                   | $3,99 \pm 0,12$                                             | --                                                           |

Увеличение констант устойчивости соотносится с уменьшением энергии Гиббса. Характер изменения энтальпийной составляющей процесса нарушает приведенный ряд. Однако он соответствует прочности взаимодействия анионов с европием (III), которая усиливается в ряду  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 < \text{Eu}(\text{CCl}_3\text{COO})_3 <$

$\text{Eu}(\text{acac})_3$ . Увеличению устойчивости комплексных соединений европия (III) с 2,2'-дипиридилем в системе  $\text{Eu}(\text{CCl}_3\text{COO})_3 - 2,2'\text{-Dipy} - \text{ЭА}$  благоприятствует энтропийная составляющая процесса, связанная с пересольватацией компонентов смесей.

### **Зависимости констант устойчивости комплексных соединений неодима (III) с 2,2'-дипиридилем от физических характеристик растворителей**

Комплексообразование неодима (III) с 2,2'-Dipy исследовано по аналогичной схеме с учетом результатов, которые были получены методом изомолярных серий. Дополнительно для исследования был привлечен метод

Кетелара. Построены зависимости  $\frac{C_1 \ell}{A} = f\left(\frac{1}{C_2^n}\right)$  и  $\frac{1}{\varepsilon_a - \varepsilon_A} = f\left(\frac{1}{C_{2,2'\text{-Dipy}}^n}\right)$ , где  $C_1$  –

постоянная концентрация компонента, моль/л;  $C_2$  – переменная концентрация компонента, моль/л;  $C_{2,2'\text{-Dipy}}$  – концентрация 2,2'-Dipy, моль/л;  $n$  – соотношение  $\text{Ln(III):L}$ ,  $n = 1$  или 2. Для полярных растворителей уравнения зависимостей при  $n=1$  характеризовались малыми величинами коэффициентов линейности и отрицательными знаками при свободном члене уравнения. Численные значения констант устойчивости комплексных соединений приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Константы устойчивости комплексных соединений неодима (III) с 2,2'-Dipy в различных растворителях ( $S_r=0,03$ ,  $n=4$ ,  $P=0,95$ ) и физические характеристики растворителей

| Растворитель      | $\varepsilon$ | ЕТ   | $\mu \cdot 10^{30}$ ,<br>Кл·м | АН   | $DN_{\text{SbCl}_5}$ | $K \cdot 10^{-2}$                                       |
|-------------------|---------------|------|-------------------------------|------|----------------------|---------------------------------------------------------|
| бутилацетат       | 5,1           | 38,5 | 6,15                          | –    | 17,4                 | $(6,8 \pm 0,3)$                                         |
| этилацетат        | 6,02          | 38,1 | 6,1                           | 9,3  | 17,1                 | $(6,1 \pm 0,3)$                                         |
| метилацетат       | 6,68          | 40,0 | 5,7                           | 10,7 | 16,5                 | $(4,0 \pm 0,2)$                                         |
| гексанол-1        | 13,3          | 48,8 | -                             | -    | -                    | $(5,0 \pm 0,2)$                                         |
| бутанол – 1       | 17,5          | 50,2 | 5,61                          | 36,8 | –                    | $(1,40 \pm 0,10)$                                       |
| 2-метилпропанол-1 | 17,9          | 48,6 | 5,66                          | 37,3 | -                    | $(2,50 \pm 0,11)$                                       |
| пропанол – 2      | 19,9          | 48,4 | 5,54                          | 33,6 | –                    | $(4,2 \pm 0,2)$<br>$\cdot (0,26 \pm 0,02) \cdot 10^6$   |
| пропанол – 1      | 20,45         | 50,7 | 5,50                          | 37,3 | -                    | $(0,82 \pm 0,04)$                                       |
| ацетонитрил       | 35,9          | 45,6 | 13,1                          | 18,9 | 14,1                 | $(2,20 \pm 0,10)$<br>$\cdot (0,89 \pm 0,07) \cdot 10^6$ |
| ДМФА              | 36,7          | 43,8 | 12,7                          | 16,0 | 26,6                 | $\cdot (1,20 \pm 0,10) \cdot 10^6$                      |
| вода              | 78,3          | 63,1 | 5,9                           | 54,8 | (33)                 | $\cdot (1,90 \pm 0,15) \cdot 10^6$                      |
| формамид          | 110           | 56,6 | 12,4                          | -    | 36                   | $\cdot (0,75 \pm 0,06) \cdot 10^6$                      |

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

$E_T, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$  – универсальный показатель полярности;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость;  $\mu \cdot 10^{30}$ , Кл·м – дипольный момент; АН – акцепторное число;  $DN_{\text{SbCl}_5}$  – донорное число.

В результате исследования установлено:

- устойчивость комплексных соединений неодима (III) с 2,2'-Dipy ( $\text{Nd(III):2,2'-Dipy} = 1:1$ ) уменьшается с увеличением полярности ( $E_T$ ,  $\varepsilon$ ) растворителей. Положительные отклонения от общего хода зависимостей



наблюдаются для пропанола-2. На зависимостях выделяются отдельные участки, соответствующие растворам в спиртах и в сложных эфирах. Полученная зависимость согласуется с малой устойчивостью комплексных соединений (1:1);

- константы устойчивости комплексных соединений (1:1) увеличиваются с увеличением дипольного момента молекул растворителей. 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;
- устойчивость комплексных соединений (1:1 и 1:2) возрастает с увеличением донорного числа молекул растворителей. Это связано с усилением взаимодействия молекул растворителей с акцепторами электронных пар, с приоритетным влиянием растворителей с большим донорным числом на координационное окружение комплексообразователей. Отклонение на зависимости наблюдается в формамиде для комплексов с соотношением  $\text{Nd(III):2,2'-Dipy}$ , равным 1:2. Оно связано с большой вязкостью формамида. Отметим, что донорные свойства растворителей и конкурирующих комплексообразующих лигандов имеют приоритетное значение в случае преимущественно внутрисферного комплексообразования.
- полученные зависимости подтверждают правомерность принятого при расчете констант устойчивости допущения о приведении процесса взаимодействия к простому виду, по крайней мере, для комплексных соединений с соотношением  $\text{Ln(III):2,2'-Dipy}$ , равным 1:1.

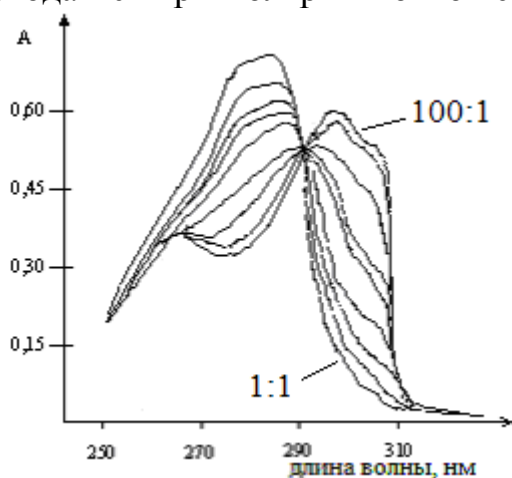
Влияние природы растворителей на изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии в процессе комплексообразования неодима (III) с 2,2'-Dipy исследовано на примере систем  $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - 2,2'\text{-Dipy} - \text{ЭА}$ ,  $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - 2,2'\text{-Dipy} - \text{ИПС}$ ,  $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - 2,2'\text{-Dipy} - \text{ДМФА}$ ,  $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - 2,2'\text{-Dipy} - \text{H}_2\text{O}$ . Параметры рассчитаны из температурных констант устойчивости комплексных соединений. В этилацетате и пропаноле-2 при увеличении температуры константы устойчивости уменьшались, в полярных ДМФА и воде - увеличивались. С увеличением полярности растворителей вклад энтропийной составляющей в величину энергии Гиббса комплексообразования неодима (III) с 2,2'-Dipy увеличивался. Результаты 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 итоге показано, 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 приготовления бинарных растворителей на основе малополярных сложных эфиров при исследовании сложных систем.

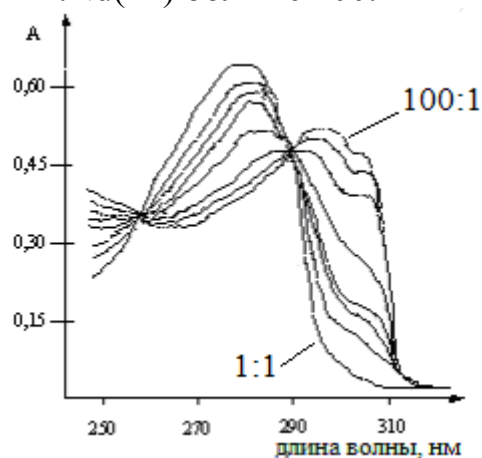
**В четвертой главе** приведены результаты исследования комплексообразования лантанидов (III) с 2,2'-Dipy в сложных системах.

*Комплексообразование в растворах на основе бинарных органических растворителей.* Соответствующий выбор компонентов смешанного растворителя позволяет создавать условия образования комплексов заданного состава, геометрии и свойств. Большей частью такие эффекты достигаются при сочетании растворителей различной полярности и донорно-акцепторных свойств. Исследованы системы, образованные различным сочетанием неполярного четыреххлористого углерода, малополярных трихлорметана, бутилацетата и этилацетата, среднеполярного бутанола-1, полярных диметилформамида и формамида. Условия исследования комплексообразования в сложных системах максимально приближены к условиям исследования систем на основе индивидуальных растворителей. Были приготовлены серии растворов трифторацетатов лантанидов и 2,2'-Dipy в этилацетате (бутилацетате, ацетонитриле) с постоянной концентрацией 2,2'-Dipy, равной  $5,00 \cdot 10^{-5}$  моль/л, и переменным молярным соотношением Ln(III):2,2'-Dipy, изменяющимся от 1:1 до 160:1, и постоянным в каждой серии молярным соотношением Ln(III):ДМФА (ФА,  $\text{CHCl}_3$ ). Для различных серий это молярное соотношение изменялось от 1:1 до 1:30.

Введение ДМФА (ФА) в системы, приготовленные на основе малополярных бутилацетата и этилацетата, приводило к уменьшению относительной интенсивности полосы поглощения комплексного соединения (рис. 24). При молярных соотношениях Nd(III):ДМФА (ФА) больше 1:30 данный спектральный сигнал не зарегистрирован. Экстраполяция зависимостей  $A=f(C_{\text{ДМФА(ФА)}}/C_{\text{Nd(III)}})$  для одинаковых молярных соотношений Nd(III):2,2'-Dipy на ось концентраций показала, что при молярных соотношениях Nd(III):ДМФА (ФА), близких к 1:40, комплексное соединение практически не образуется. При исследовании влияния ДМФА на комплексообразование в системе  $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - 2,2'\text{-Dipy} - \text{АН}$  данного эффекта не выявлено. Результаты экстраполяции зависимостей  $A=f(C_{\text{ДМФА}}/C_{\text{Nd(III)}})$  для одинаковых соотношений Nd(III):2,2'-Dipy на концентрационную ось показали, что исчезновение полосы поглощения в области 309 нм, связанной с комплексным соединением, должно наблюдаться при молярных отношениях ДМФА:Nd(III) больше 100.



а)



б)

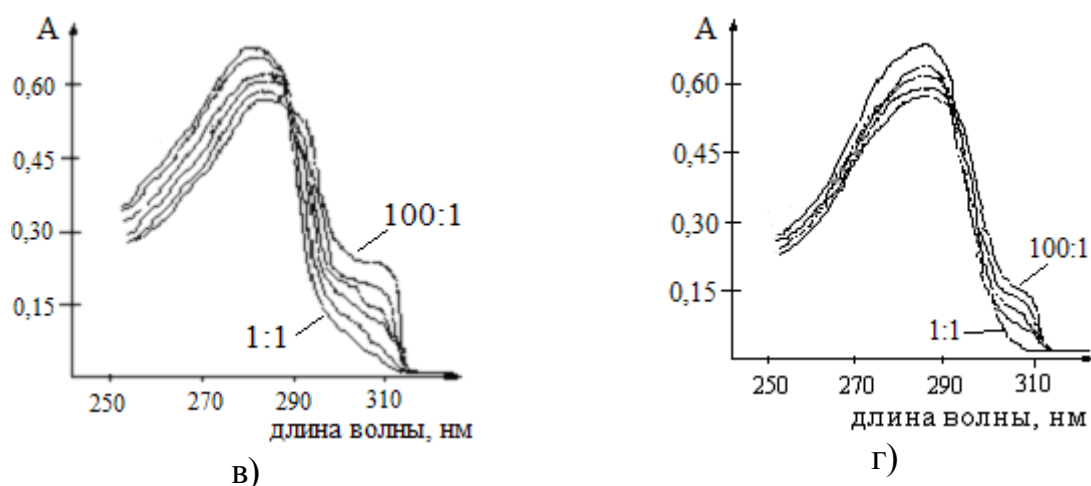


Рисунок 24 - Спектры поглощения системы  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$  - 2,2'-Dipy - ФА - БА,  $C_{2,2'\text{-Dipy}} = 5,00 \cdot 10^{-5}$  моль/л, молярные соотношения изменяются:  $\text{Eu(III):2,2'-Dipy}$  от 1:1 до 100:1;  $\text{Eu(III):ФА}$ : а) 1:1; б) 1:5; в) 1:20; г) 1:30

При введении неполярного трихлорметана в системы, приготовленные на основе малополярных сложных эфиров, существенных изменений в спектрах не зарегистрировано.

При увеличении в растворах концентрации ДМФА (молярного соотношения  $\text{ДМФА:Nd(III)}$ ), зависимости на изомолярных диаграммах незначительно расширялись. Максимум на зависимостях смещался в область увеличения молярной доли 2,2'-Dipy. Введение в малополярные системы трихлорметана не оказывало влияния на соотношение  $\text{Nd(III):2,2'-Dipy}$  в комплексных соединениях. Константы устойчивости комплексных соединений для двух систем, образованных сочетанием малополярного и полярного растворителей, приведены в таблицах 6 и 7.

При введении в малополярные системы трихлорметана значимых изменений в величине констант не зарегистрировано. При использовании для приготовления бинарного растворителя двух полярных растворителей зависимостей в изменении констант не выявлено.

Таблица 6 - Уравнения зависимости Бенеша-Гилдебранда и константы устойчивости комплексных соединений неодима (III) с 2,2'-Dipy в этилацетате в присутствии диметилформамида, 298 К ( $S_r=0,03$ ,  $n=4$ ,  $P=0,95$ )

| №п/п | Серия                       | Уравнение*       | Коэффициент линейности, r | $K \cdot 10^{-3}$ |
|------|-----------------------------|------------------|---------------------------|-------------------|
| 1    | $\text{Nd(III):ДМФА(1:0)}$  | $y=0,639+1,05x$  | 0,997                     | 0,61              |
| 2    | $\text{Nd(III):ДМФА(1:5)}$  | $y=0,749+0,983x$ | 0,991                     | 0,76              |
| 3    | $\text{Nd(III):ДМФА(1:10)}$ | $y=1,18+0,813x$  | 0,993                     | 1,5               |
| 4    | $\text{Nd(III):ДМФА(1:20)}$ | $y=1,94+1,25x$   | 0,989                     | 1,5               |

\*  $x = \frac{1}{C_{\text{Nd(III)}}}$ ;  $y = \frac{C_{2,2'\text{-Dipy}} \ell}{A_{309}}$ ; в уравнения не включены показатели степени.

Таблица 7 - Уравнения зависимости Бенеша-Гильдебранда и константы устойчивости комплексных соединений европия (III) с 2,2'-Dipy в бутилацетате в присутствии формамида, 298 К (Sr=0,03, n=4, P=0,95)

| №п/п | Серия            | Уравнения*     | Коэффициент линейности, r | K·10 <sup>-3</sup> |
|------|------------------|----------------|---------------------------|--------------------|
| 1    | Eu(III):ФА(1:0)  | y=0,498+0,086x | 0,992                     | 0,58               |
| 2    | Eu(III):ФА(1:1)  | y=0,106+0,053x | 0,992                     | 2,0                |
| 3    | Eu(III):ФА(1:5)  | y=0,105+0,059x | 0,998                     | 1,8                |
| 4    | Eu(III):ФА(1:20) | y=0,165+0,081x | 0,970                     | 2,0                |
| 5    | Eu(III):ФА(1:30) | y=0,265+0,088x | 0,970                     | 3,0                |

\*\*  $x = \frac{1}{C_{Nd(III)}}$ ;  $y = \frac{C_{2,2'-Dipy} \ell}{A_{309}}$ ; в уравнения не включены показатели степени.

Растворы трифторацетатов (трихлорацетатов) лантанидов в четыреххлористом углероде и трихлорметане, которые по своим физическим характеристикам близки к стиролу и к бинарным смесям на его основе, получены после дополнительного введения в системы ряда органических веществ, например, бутанола-1. Концентрационный диапазон гомогенной совместимости компонентов в области малых концентраций бутанола-1 является достаточно узким. Влияние бутанола-1 на протекание процесса комплексообразования в системах  $Eu(CCl_3COO)_3 - 2,2'-Dipy - BC - CCl_4$  и  $Eu(CF_3COO)_3 - 2,2'-Dipy - BC - CHCl_3$  выявлено в процессе анализа зависимостей  $A = f(C_{Ln(III)} / C_{2,2'-Dipy})$  и характера изменения величины констант устойчивости в системах различного состава. В результате исследования показано:

- в растворах образуются два вида комплексных соединений. Это проявилось в системах на основе четыреххлористого углерода, содержащих трихлорацетат европия, при низких температурах;
- увеличение температуры и общее уменьшение устойчивости комплексных соединений при использовании солей трифторуксусной кислоты нивелировало различия процесса комплексообразования;
- устойчивость комплексных соединений увеличивалась в системах, содержащих трихлорацетат европия и при уменьшении в растворе молярной доли бутанола-1.

Таким образом, введение в системы, приготовленные на основе неполярных и малополярных растворителей, небольших количеств полярных веществ влияет на состав и устойчивость комплексных соединений. Введение галогенацетатов металлов в неполярные растворители оказывается возможным только при использовании бинарных растворителей.

*Влияние трифторацетатов щелочноземельных элементов на комплексообразование в системе  $Ln(CF_3COO)_3 - 2,2'-Dipy - ЭА$ .* Соактивирование лантанидсодержащих систем ионами щелочноземельных и переходных металлов известно достаточно давно и успешно применяется в оптических материалах для корректировки свойств. Исследование подобных

взаимодействий в жидких и твердых органических растворах ограничены. Выбор соединений щелочноземельных металлов в качестве компонентов смесей основывался на их способности образовывать с лантанидами разнометалльные комплексные соли и слабо выраженной способности образовывать комплексные соединения с сенсбилизаторами люминесценции лантанидов. Из результатов эксперимента сделаны следующие заключения:

- в системе  $Mg(CF_3COO)_2 - 2,2'-Dipy - ЭА$  магний (II) взаимодействует с 2,2'-Dipy. В спектрах наблюдается смещение максимума полосы поглощения 2,2'-Dipy в область больших длин волн (290 нм) по отношению к максимуму полосы поглощения 2,2'-Dipy (282 нм) и в область меньших длин волн по отношению к максимуму полосы поглощения 2,2'-Dipy в присутствии трифторацетата европия (309 нм);

- в растворах, содержащих магний (II) и европий (III), независимо от способа приготовления составов, 2,2'-Dipy взаимодействует как с магнием (II), так и с европием (III). Большее влияние магния (II) на взаимодействие европия (III) с 2,2'-Dipy проявляется при использовании состава, который синтезирован из смеси оксидов магния и европия (смешанная соль европия и магния). Спектры поглощения растворов, приготовленных из смеси трифторацетатов европия и магния, аналогичны спектрам поглощения растворов, содержащих трифторацетат европия и 2,2'-Dipy. В спектрах растворов приготовленных с использованием смешанной соли наблюдается широкая полоса поглощения с размытым максимумом в спектральной области 290 - 310 нм, что указывает на взаимодействие 2,2'-Dipy с обоими катионами;

- взаимодействие бария (II) с 2,2'-Dipy в растворах, независимо от способа приготовления состава, не зарегистрировано. В спектрах поглощения растворов, содержащих трифторацетат бария и 2,2'-Dipy, зарегистрировано поглощение несвязанного в комплекс 2,2'-Dipy. С увеличением молярного соотношения Ba(II):2,2'-Dipy изменений в спектрах не выявлено;

Таблица 8 - Константы устойчивости комплексных соединений в системах  $LnM(CF_3COO)_n - 2,2'-Dipy - ЭА$ , 298 К

| Комплексообразователь | Уравнения* Бенеша-Гилдебранда, коэффициент линейности | $(\bar{K} \pm \varepsilon) \cdot 10^{-2}$ |
|-----------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Eu (III)              | $y=0,520+0,091x, 0,980$                               | $(5,7 \pm 0,1)$                           |
| Mg (II)               | $y=0,910+0,132x, 0,984$                               | $(6,9 \pm 0,5)$                           |
| Ca (II)               | --                                                    | --                                        |
| CaEu**                | $y=0,566+0,0846x, 0,997$                              | $(6,7 \pm 0,5)$                           |
| (CaEu)***             | $y=0,535+0,0723x, 0,987$                              | $(7,4 \pm 0,6)$                           |
| Tb (III)              | $y=0,537+0,099x, 0,992$                               | $(5,4 \pm 0,1)$                           |
| Ba (II)               | --                                                    | --                                        |
| BaTb**                | $y=0,586+0,0657x, 0,992$                              | $(8,9 \pm 0,7)$                           |
| (BaTb)***             | $y=0,613+0,0508x, 0,996$                              | $(12,1 \pm 0,9)$                          |

\* в уравнения не включены показатели степени; \*\* смесь солей;

\*\*\* смешанная соль.

- взаимодействие кальция (II) с 2,2'-Dipy ни в одной из серий растворов не выявлено. Зарегистрирована спектральная картина, аналогичная системам с барием.

Константы устойчивости комплексных соединений приведены в таблице 8.

Полученный результат подтверждает сделанное предположение о преимущественном комплексообразовании по лантаниду. Большее влияние на величину константы устойчивости обнаруживается при использовании составов с барием.

*Комплексообразование лантанидов (III) с 2,2'-дипиридилем в метилметакрилате и влияние полимеризации метилметакрилата на устойчивость комплексных соединений* рассмотрим на примере систем  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - 2,2'\text{-Dipy} - \text{MMA}$ ,  $\text{Tb}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - 2,2'\text{-Dipy} - \text{MMA}$  и  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - 2,2'\text{-Dipy} - \text{ПММА}$ . Спектр поглощения 2,2'-Dipy в метилметакрилате аналогичен спектрам, зарегистрированным в растворах предельных сложных эфиров. 2,2'-Дипиридил проявляет себя полосой поглощения в области 280 нм. Введение в растворы трифторацетатов лантанидов приводит к смещению полосы поглощения в длинноволновую область спектра. Соотношение интенсивностей полос поглощения в области 280 нм и 300 нм увеличивается в пользу последней с увеличением в растворе концентрации соли.

Растворы на основе метилметакрилата, содержащие трифторацетат европия и трифторацетат европия с 2,2'-Dipy при различных молярных соотношениях, переведены в твердое состояние блочной термической полимеризации метилметакрилата в присутствии динитрила азодиизомасляной кислоты (ДАК). Спектры поглощения образцов зарегистрированы относительно немодифицированного полиметилметакрилата. В спектрах образцов в интервале 300 – 320 нм зарегистрирована полоса поглощения с максимумом ~ 310 нм. Ее положение соответствует положению в жидких растворах. Интенсивность полосы увеличивалась при увеличении в образцах концентрации трифторацетата европия. Оптические плотности образцов, характеризующихся различными соотношениями  $\text{Eu(III):2,2'-Dipy}$ , измерены при длине волны 310 нм. Константы устойчивости комплексных соединений рассчитаны аналогично. Средняя величина констант для систем  $\text{Tb}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - 2,2'\text{-Dipy} - \text{MMA}$  и  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - 2,2'\text{-Dipy} - \text{MMA}$  составила  $(6,1 \pm 0,5) \cdot 10^3$  и  $(10,6 \pm 0,8) \cdot 10^3$ , соответственно. Для системы  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - 2,2'\text{-Dipy} - \text{ПММА}$  константа равна  $(9,1 \pm 0,7) \cdot 10^3$ .

В заключении отметим, что рассмотренные в предыдущих главах примеры продемонстрировали с одной стороны умеренную мобильность лантанидов в ответ на изменение реакционной среды, с другой, характерное для них консервативное поведение. Очевидно, что изменения состава и констант устойчивости комплексов, рассматриваемые в работе как отклики на изменения металлсодержащих центров (комплексных частиц), указывают на мобилизующее к изменениям достаточно агрессивное поведение полярных веществ, обуславливающих принципиальные изменения в окружении катионов,

вплоть до вытеснения анионов из состава комплексных частиц. Стабилизирующим металлсодержащие функциональные центры фактором является достаточная инертность малополярной среды. Консервативный отклик металлсодержащих центров на отверждение среды показывает их стабильность и создает предпосылки получения твердых полимерных материалов данным способом, сохраняя за жидкими растворами две важные функции – моделирования свойств и непосредственно прогнозируемого формирования металлсодержащих функциональных центров с последующим переходом к твердому состоянию.

**В пятой главе** рассмотрено получение образцов металлсодержащих полимерных материалов на основе полиметилметакрилата и представлены данные о влиянии химического состава систем на их физико-химические свойства.

**Получение металлсодержащих полимерных материалов.** Полимерные материалы получены полимеризацией мономера до стеклообразного состояния. Составы, по мере необходимости, содержали различные модифицирующие вещества. Перед полимеризацией растворы помещали в запаянные стеклянные кюветы различного размера. Полимеризацию проводили в присутствии перекиси бензоила или динитрила азодиизомасляной кислоты (ДАК) при различных температурах, а также под воздействием  $\gamma$ -излучения ( $^{60}\text{Co}$ , «Исследователь») без нагревания. При необходимости из полимерных блоков вырезали образцы требуемой формы и размера.

В качестве металлсодержащих модификаторов образцы содержали трифтор- или трихлорацетаты металлов. Состав полимерных материалов можно отразить общей формулой ПММА:М:Л, где М – это *s*-, *p*-, *d*- или *f*- металлы или их смеси, например, Li(I), Na(I), K(I), Ag(I), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ba (II), Pb(II), Ni(II), Cr(III), Ln(III), и т.д.; Л – это кислород- и/или азот- содержащие вещества или смеси веществ, например, вода, диэтиламин, этилендиамин, дифениламин, 2,2'-дипиридил, 1,10-фенантролин, ксиленоловый оранжевый и т.д. Концентрация атомов металлов в полимерной матрице достигала величины  $\sim 2,4 \cdot 10^{21}$  атомов металла/см<sup>3</sup>. В массовых процентах это составляет для свинца  $\sim 40$  масс. %, для Ln(III) -  $\sim 16$  масс. % и т.д.

Образцы материалов, полученных термической полимеризацией в блоке в присутствии инициаторов, имели окраску, характерную для введенных в их состав катионов или комплексных соединений, образованных катионами. Например, сиреневую - неодимсодержащие, зеленую - материалы, содержащие празеодим, и т.д. Окраска материалов, модифицированных лантанидами, не изменялась при изменении состава комплексных частиц, если отсутствовало собственное поглощение лигандов в видимой области спектра. Окраска материалов, модифицированных соединениями *d*-элементов, определялась комплексообразователем и в значительной степени зависела от его координационного окружения. Например, материалы, содержащие медь (II), имели окраску, изменяющуюся для разных составов от голубой до фиолетовой, а также - зеленую, серую и т.д. Материалы, содержащие хром (III) – зеленую и

синюю, и т.д. Тон и интенсивность окраски зависели от вида и концентрации модификаторов и характеристик среды.

Окраска образцов, синтезированных под воздействием  $\gamma$ -излучения, зависела от дозы поглощенного излучения. Она изменялась от слабо-желтой до коричневой. Появление окраски объясняется образованием полисопряженных структур, а также поглощающих в спектральном диапазоне 300 – 400 нм концевых алкильных радикалов. При модифицировании полимеров соединениями металлов, имеющими собственное поглощение в видимой области спектра, цветовая гамма материалов расширялась.

**Молекулярная масса полиметилметакрилата.** Молекулярная масса полимера матрицы является одной из основополагающих характеристик, определяющих устойчивость материалов к действию различных факторов, а, следовательно, эксплуатационные характеристики функциональных материалов. Важным является выбор способа получения материалов, приводящий к максимальным молекулярным массам полимера, а также изучение влияния на величину молекулярной массы полимера инициаторов полимеризации, природы и концентрации модификаторов, температуры и т.д.

Влияние указанных факторов на величину молекулярной массы ПММА рассмотрено на примере образцов состава ПММА:Li(I), ПММА:Pb(II) и ПММА:Ln(III). Выбор образцов обусловлен их функциональностью. Например, ПММА:Li(I) - достаточно хорошо проводит электрический ток, ПММА:Pb(II) - ослабляет радиационное излучение и потоки вредных для живых организмов частиц, ПММА:Ln(III) (Eu(III), Tb(III)) - интенсивно люминесцируют. Для исследования были приготовлены составы с концентрацией солей до 2,80 моль/л мономера. Проведена полимеризация метилметакрилата. Полиметилметакрилат был выделен из модифицированных полимерных образцов двойной очисткой в трихлорметане и ацетоне. Среднемассовая молекулярная масса ПММА определена вискозиметрически (растворитель хлороформ,  $K=4,8 \cdot 10^{-5}$ ,  $\alpha=0,80$ ,  $T=293$  K).

Влияние способа полимеризации на величину молекулярной массы исследовано на примере образцов, модифицированных трифторацетатами лантанидов. Молекулярная масса ПММА, синтезированного радиационной полимеризацией, составляла  $\sim 2,0 \cdot 10^5$  а.е.м. С увеличением концентрации солей она уменьшалась. При концентрации  $\sim 7,0$  масс.% металла (25 масс.% соли или  $\sim 0,5$  моль/л мономера) молекулярная масса ПММА составляла  $\sim 1,0 \cdot 10^5$  а.е.м.

Молекулярная масса ПММА, синтезированного термической полимеризацией, достигала величины  $\sim 1,0 \cdot 10^6$  а.е.м. При прочих одинаковых условиях она увеличивалась в ряду ПММА:Eu(III) < ПММА:Pb(II) < ПММА:Li(I). Во всех исследованных системах наблюдалось уменьшение молекулярной массы ПММА с увеличением концентрации солей в полимере. Однако ход концентрационных кривых был различен. По нашему мнению, определяющий вклад в изменение молекулярной массы ПММА вносили: изменение доли молекул мономера, вовлеченных в процесс сольватации катионов; различная устойчивость и размер образующихся сольватных оболочек из-за разной комплексообразующей способности катионов;



увеличение вероятности обрыва полимерной цепи на частицах модификаторов с ростом их концентрации и т.д. Для составов, полученных при более высоких температурах, независимо от концентрации

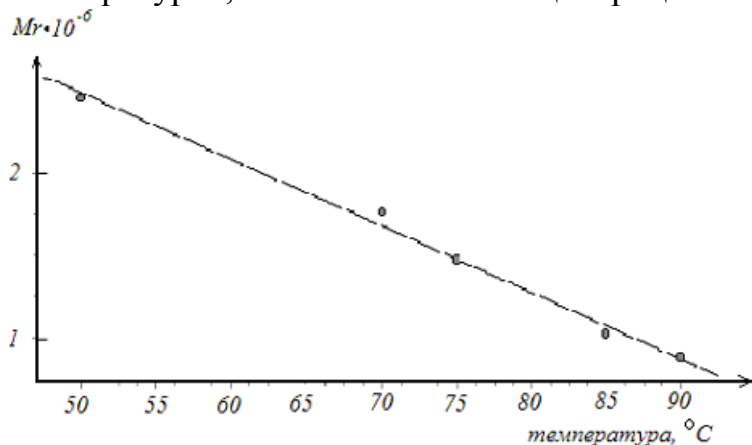


Рисунок 25 - Зависимость величины молекулярной массы ПММА от температуры полимеризации

Молекулярная масса ПММА, выделенного из образцов, полученных в присутствии ДАК, имела большую величину. Этот результат объяснен образованием меньшего числа центров зарождения полимерных цепей при полимеризации в присутствии более устойчивого ДАК, в отличие от перекиси бензоила.

Итак, проведение полимеризации растворов в присутствии ДАК и при меньшей температуре позволяет синтезировать функциональные материалы с большей величиной молекулярной массы ПММА.

#### **Влияние внешних факторов на устойчивость полимерных материалов.**

А) *Радиационная устойчивость.* Воздействие  $\gamma$ -излучения на ПММА и материалы на его основе, синтезированные блочной термической полимеризацией, на первом этапе приводит к уменьшению молекулярной массы полимера. Зависимости величины молекулярной массы ПММА от дозы поглощенного  $\gamma$ -излучения для модифицированных и немодифицированных

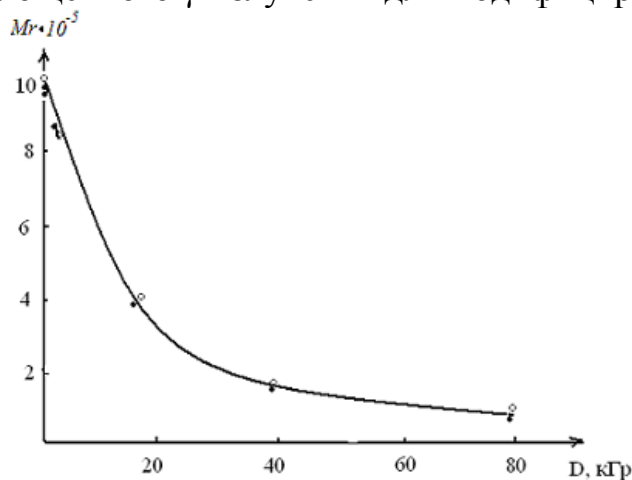


Рисунок 26 - Зависимости величины молекулярной массы ПММА от поглощенной дозы  $\gamma$ -излучения:  $\circ$  - ПММА;  $\bullet$  - ПММА:Eu(III),  $C_{Eu(III)} = 7,0$  масс. %

солей наблюдалось общее уменьшение молекулярной массы ПММА. На рисунке 25 показан пример зависимости величины молекулярной массы ПММА, содержащего трифторацетат европия в концентрации 0,50 моль/л мономера, от температуры, синтезированного в присутствии ДАК ( $y=4,50-0,0410x$ ,  $r=0,996$ ).

образцов однотипны (рис. 26). При малых дозах  $\gamma$ -излучения образцы приобретали желтую окраску. Ее интенсивность усиливалась с увеличением дозы поглощенного излучения. При достижении дозы облучения  $\sim 400$  кГр возникали видимые дефекты. Их количество и размеры увеличивались при дальнейшем облучении образцов, вплоть до полного разрушения.

*Б) Лучевая устойчивость.* Синтезированные образцы были подвергнуты воздействию лазерного излучения (ЛТИПЧ-6, ИАГ:Nd). Излучение характеризовалось следующими параметрами: энергия импульса в интервале (23 – 76) мДж, длительность импульса в интервале (15 – 25) нс, длина волны излучения 1056 нм, расходимость лазерного пучка 6 мрад, фокусировка до диаметра пучка 4,2 мм. Действие лазерного излучения допороговой интенсивности сопровождалось остаточными изменениями оптических свойств образцов. Порог разрушения был определен по появлению видимых дефектов. Разрушения носили объемный характер. Повторное воздействие излучения на поврежденные участки образцов приводило к накоплению разрушений, на поверхности образовывался кратер. Увеличению лучевой устойчивости образцов способствовали применение специальных приемов подготовки растворов к полимеризации, специальных условий полимеризации и обработки поверхности образцов перед исследованием.

*В) Термическая устойчивость.* Термический анализ трифторацетатов металлов, ПММА и модифицированного ПММА показал:

- термическое разложение трифторацетатов металлов протекает в несколько стадий. Количество стадий зависит от вида катиона и степени обезвоживания соли. Дегидратация солей происходит при температурах 90 – 180 °С. Процесс сопровождается эндо-эффектами. При температурах больше 200 °С разлагаются безводные соли и окисляются продукты разложения. На термограммах наблюдаются экзотермические эффекты. При температурах ~ 500 °С образуются фториды металлов, которые при дальнейшем нагревании, через стадию образования оксифторидов, переходят в соответствующие оксиды;
- при нагревании до температур ~ 100 °С немодифицированный ПММА переходит в эластичное состояние и подвергается частичной деполимеризации. Термическое разложение ПММА начинается при температурах в области 200 °С. Оно, как правило, происходит в одну стадию, сопровождается окислением продуктов и, как результат, экзо-эффектом;
- при концентрациях модификаторов меньше 0,10 моль/л мономера процесс термического разложения образцов протекает аналогично разложению немодифицированного ПММА. Он сопровождается одним экзо-эффектом в интервале температур 200 – 400 °С. При увеличении концентрации солей в полимерной матрице на термограммах появляются дополнительные экзо-эффекты, обусловленные разложением солей и окислением продуктов разложения. Относительная интенсивность высокотемпературных эффектов возрастает с увеличением концентрации солей.

В результате исследований не выявлено термических эффектов в области меньше 70 °С, способных оказать существенное влияние на температурную область эксплуатации материалов. Однако, на наш взгляд, использование готовых изделий необходимо начинать после их предварительной температурной обработки – «отжига». Температурный режим и продолжительность «отжига» должны определяться индивидуально в зависимости от назначения и режима эксплуатации материалов.

**Базовая прозрачность в оптической области спектра.** Высокая базовая прозрачность материалов в оптической области спектра является одним из наиболее важных требований, предъявляемых к оптическим материалам. Отметим, что пропускание метилметакрилата может достигать ~ 98 – 99 % при толщине поглощающего слоя до 5 мм в спектральном диапазоне 300 – 950 нм. После его полимеризации область прозрачности сокращается, уменьшается процент пропускания излучения до 90 – 93 % в спектральном интервале 400 – 900 нм при сопоставимой толщине поглощающего слоя. Специальные приемы полимеризации и подготовки мономера и полимера позволяют увеличить пропускание полиметилметакрилата до ~ 95 %.

Исследованы спектры жидких и твердых составов, содержащих соединения металлов, имеющих в оптической области спектра собственное узкополосное поглощение (Ln(III)), широкополосное поглощение (медь (II), хром (III) и др.) и не поглощающие излучения (Li (I), Na (I), Ba (II), Cd (II)). Растворение в метилметакрилате солей, содержащих катионы из последней группы, не оказывало влияния на характеристики спектра. В остальных случаях в спектрах появлялись характерные для катионов полосы поглощения. Базовая прозрачность растворов, содержащих соли металлов в концентрациях до  $\sim 2,4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , соответствовала прозрачности метилметакрилата. С увеличением в метилметакрилате концентрации солей, увеличивалась интенсивность соответствующих им полос поглощения. После термического отверждения растворов общая спектральная картина не изменялась. Базовая прозрачность полимерных материалов в спектральном диапазоне 400 – 900 нм при толщине поглощающего слоя до 5 мм достигала 92 %.

**Поглощение оптического излучения.** Результаты исследования рассмотрим на примере двух типов систем: первые системы содержали соединения неодима (III), который является малочувствительным катионом к изменению координационного окружения; вторые системы содержали соединения меди (II). Ее электронная система, напротив, очень чувствительна к изменениям координационного окружения. Для систем, содержащих медь (II), изменение ее координационного окружения проявляется в многообразии окрасок. Их появление связано с широкополосным поглощением комплексов меди в видимой области спектра.

Матрица (ММА, ПММА) проявляла себя сплошной полосой поглощения в УФ области спектра. В присутствии 2,2-дипиридила, 1,10-фенантролина, ксиленолового оранжевого, дифениламина, этилендиамина, фенилендиамина длинноволновая граница поглощения претерпевала батохромный сдвиг. Величина смещения определялась видом и концентрацией модификаторов.

Полосы поглощения неодима (III) в спектрах исходных составов располагались в спектральном диапазоне 300 – 900 нм. Полуширина полос поглощения с максимумами 581, 744, 799 и 871 нм при концентрации неодима  $\sim 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  не превышала 15 нм. Наблюдалась практически полная идентичность спектров отражения трифторацетата неодима, поглощения раствора трифторацетата неодима в метилметакрилате и модифицированного трифторацетатом неодима полиметилметакрилата. Замена ПММА на

полностью дейтерированный аналог (ПММА-d<sub>8</sub>) не вносила существенных изменений в спектры поглощения образцов.

В спектрах образцов, содержащих 2,2'-дипиридил, 1,10-фенантролин, ксиленоловый оранжевый, были отмечены незначительные изменения положения максимумов полос поглощения, соответствующих сверхчувствительным электронным переходам неодима (III). Величина смещения максимумов составляла до нескольких нанометров, например, рисунок 27. Также наблюдалось батохромное смещение длинноволновых

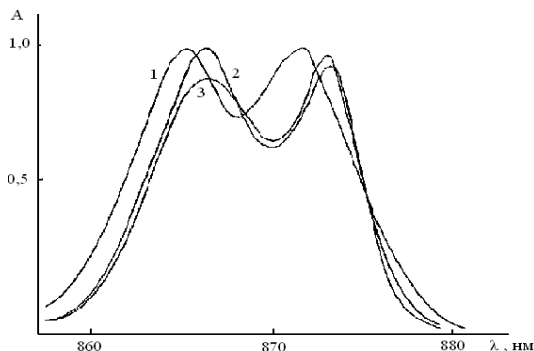


Рисунок 27 - Полоса поглощения неодима (III)  $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{3/2}$  системы: 1-ПММА: Nd(III):ксиленоловый оранжевый; 2- ПММА:Nd(III); 3- ПММА-d<sub>8</sub>: Nd(III).  $C_{Nd(III)} = 0,50$  М

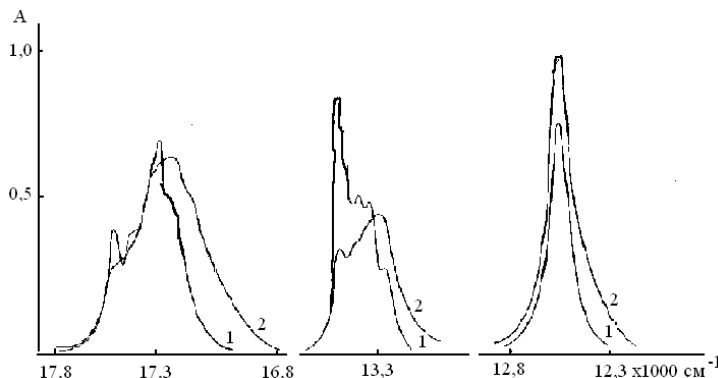


Рисунок 28 - Спектры поглощения системы ПММА:Nd(III): 1 - 77 К; 2 - 300 К

полос поглощения модификаторов. Выявленные в спектрах эффекты связаны с изменениями в координационной сфере неодима (III) при комплексообразовании.

При охлаждении образцов до температуры жидкого азота уменьшалась полуширина полос поглощения, некоторые полосы исчезали, интенсивность оставшихся полос поглощения в максимумах увеличивалась до 2-х раз (рис.28).

Предварительно были синтезированы и исследованы химическими, спектральными и термическим методами комплексные соли меди:  $Cu(CF_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Cu(CF_3COO)_2 \cdot ДФА$ ,  $Cu(CF_3COO)_2 \cdot 4ДЭА$  и  $Cu(CF_3COO)_2 \cdot 4ЭДА$ , где ДФА – дифениламин, ДЭА – диэтиламин, ЭДА – этилендиамин. Приготовлены их растворы в метилметакрилате. Часть растворов переведена в твердое состояние радикальной термической полимеризацией ММА в блоке.

В спектральной области до 300 нм при указанной толщине образцов наблюдалось полное поглощение излучения. В интервале длин волн 300 – 900 нм метилметакрилат и растворы ДЭА, ДФА и ЭДА прозрачны. В спектрах образцов, содержащих комплексные соли меди (II), наблюдались характерные для меди (II) широкие полосы поглощения. После отверждения составов увеличивалась полуширина полос пропускания (табл. 9). Молярные коэффициенты поглощения в максимумах полос в спектрах растворов и полимерных образцов имели близкие значения. Изменения контура спектральных полос не зарегистрировано.

Таблица 9 – Данные УФ-ВИД спектроскопии жидких и твердых составов, содержащих комплексные соединения меди (II)

| образец                       | Область пропускания  |                               | Область поглощения   |                               | Окраска образца      |
|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|----------------------|
|                               | $\lambda_{1/2}$ , нм | $\lambda_{\text{макс.}}$ , нм | $\lambda_{1/2}$ , нм | $\lambda_{\text{макс.}}$ , нм |                      |
| ММА:Cu(II):3H <sub>2</sub> O  | 300                  | 520                           | 130                  | 790                           | голубой раствор      |
| ПММА:Cu(II):3H <sub>2</sub> O | 320                  | 520                           | 110                  | 780                           | голубое стекло       |
| ММА:Cu(II):4ДЭА               | 190                  | 540                           | 180                  | 740                           | зеленый раствор      |
| ПММА:Cu(II):4ДЭА              | 200                  | 540                           | 150                  | 735                           | зеленое стекло       |
| ММА:Cu(II):ДФА                | 190                  | 570                           | 220                  | 715                           | серо-зеленый раствор |
| ПММА:Cu(II):ДФА               | 230                  | 570                           | 210                  | 720                           | серо-зеленое стекло  |
| ММА:Cu(II):4ЭДА               | --                   | 580                           | --                   | 700                           | синий раствор        |
| ПММА:Cu(II):4ЭДА              | --                   | 580                           | --                   | 690                           | синее стекло         |
| ПММА                          | --                   | --                            | --                   | --                            | бесцветное стекло    |

Полученные результаты подтвердили возможность целенаправленно изменять спектры полимерных материалов, применяя разнолигандное комплексообразование в среде мономера или вводя в мономер предварительно синтезированные комплексные соединения, используя при этом жидкие растворы для подбора составов с требуемыми спектральными характеристиками.

**Рентгенозащитные свойства.** Рентгеновское излучение используется для различных целей, например, в медицинской диагностике и лечении, при проведении научных исследований и т.д. При этом возникает необходимость защиты персонала от рентгеновского излучения. Круг используемых для этих целей материалов достаточно широк: свинец, металлсодержащие резины, неорганические и органические стекла и другие. Значительный интерес представляют полиакрилатные композиции, модифицированные катионами тяжелых металлов в концентрациях 30 – 50 масс. % металла. Нами показана возможности создания материалов в виде блоков и пленок на единой полиакрилатной основе, способных сочетать рентгенозащитные свойства с высокой оптической прозрачностью и способностью избирательно поглощать или пропускать оптическое излучение. Для этих целей описанным выше способом получены образцы ПММА, содержащие соединения бария, гадолиния, свинца, неодима, празеодима. В качестве источника рентгеновского излучения использована рентгеновская установка РУМ -17 с рентгеновской трубкой для промышленного просвечивания образцов.

Таблица 10 - Рентгенозащитные характеристики модифицированного ПММА

| № п/п | Металл                        | Содержание металла, масс. % | Свинцовый эквивалент |
|-------|-------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| 1     | свинец - гадолиний            | 4 - 13                      | 0,08\0,05            |
| 2     | свинец - барий                | 8 - 13                      | 0,08\0,06            |
| 3     | свинец - барий - гадолиний    | 11 - 6 - 5                  | 0,08\0,07            |
| 4     | свинец - барий - гадолиний    | 4 - 6 - 5                   | 0,08\0,05            |
| 5     | свинец                        | 39                          | --\0,12              |
| 6     | барий – свинец                | 13 - 3                      | --\0,06              |
| 7     | барий - гадолиний             | 15 - 5                      | --\0,04              |
| 8     | свинцовое стекло (промышлен.) | --                          | --\0,11              |

Показано, что для увеличения эффективности поглощения рентгеновского излучения при сохранении прозрачности и других базовых свойств ПММА его необходимо гомогенно модифицировать смесью свинца, гадолиния и бария. Свинцовый эквивалент таких составов (табл. 10) находится в пределах 0,05 - 0,06 или около 0,1 (без учета рассеяния и отражения рентгеновского излучения).

### **Люминесцентные свойства.**

*А) Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции.* Люминесцентные свойства полимерных материалов рассмотрены на примере образцов, содержащих европий (III), тербий (III) и неодим (III). Полимерные материалы, содержащие неодим (III) люминесцировали в ИК области спектра. Люминесценция представлена полосами, соответствующими  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  - ( $\lambda_{\text{макс.}} = 1059$  нм) и  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  - ( $\lambda_{\text{макс.}} = 890$  нм) электронным переходам неодима (III) (рис. 29). Полуширина полос люминесценции составляла в пределах 10 нм в области 1059 нм и 20 нм в области 890 нм. Достаточно большая полуширина полос люминесценции обусловлена наложением линий, принадлежащих отдельным группам различающихся симметрией функциональных центров, что вполне соответствует аморфным матрицам, какой является матрица ПММА.

В присутствии сенсibilизаторов интенсивность люминесценции увеличивалась, активное поглощение излучения происходило как в полосы неодима (III), так и в полосы поглощения лигандов. Например, интенсивность люминесценции образца ПММА:Nd(III) с концентрацией неодима  $\sim 3 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup> и концентрацией 1,10-фенантролина  $\sim 6 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> была на порядок больше, чем у образца, не содержащего 1,10-фенантролина. Наиболее эффективным сенсibilизатором люминесценции неодима (III) являлся ксиленоловый оранжевый.

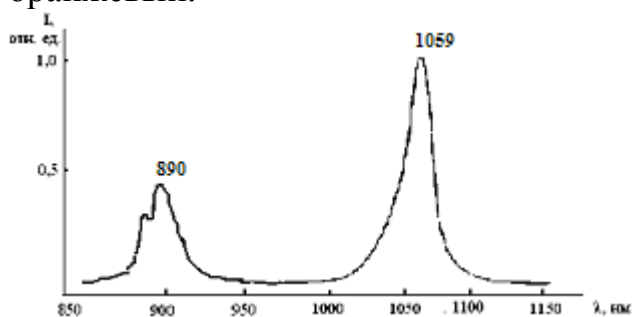


Рисунок 29 - Спектр люминесценции образца ПММА:Nd(III),  $C_{\text{Nd(III)}} = 1,0$  моль/л

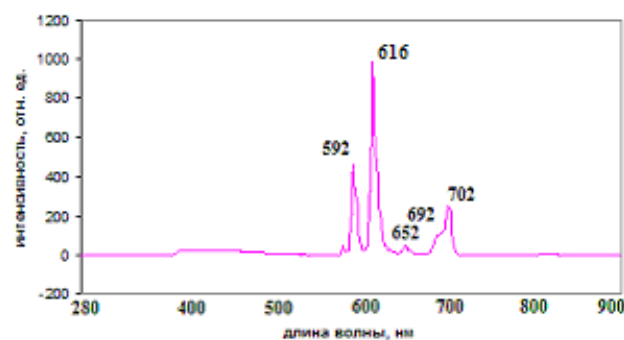


Рисунок 30 - Спектр люминесценции образца ПММА:Eu(III):2,2'Dipy,  $C_{\text{Eu(III)}} = C_{2,2'Dipy} = 1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $\lambda_{\text{в}} = 310$  нм

Образцы, содержащие европий (III), люминесцировали в красной области спектра. Интенсивность люминесценции многократно увеличивалась в присутствии сенсibilизаторов. В спектрах люминесценции наблюдались полосы, соответствующие переходам с  ${}^5D_0$  – электронного уровня европия (III) (рис. 30). Полуширина полос не превышала 10 нм. Наиболее интенсивная полоса люминесценции соответствовала  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  - электронному переходу европия (III). В отсутствие сенсibilизаторов активное поглощение происходило в полосы поглощения европия (III). У образцов, содержащих 1,10-

фенантролин, при регистрации свечения на длине волны 594 нм, зарегистрированы дополнительные полосы активного поглощения в интервале длин волн 240 – 340 нм. Максимум наиболее интенсивной полосы активного поглощения соответствовал 304 нм. Ее полуширина составляла ~ 40 нм. Активное поглощение образцов, содержащих 2,2'-дипиридил, представляло собой широкую интенсивную полосу в спектральном интервале 250 – 350 нм.

Образцы ПММА:Tb(III) характеризовались зеленым свечением. Наиболее интенсивная полоса люминесценции соответствовала  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  - электронному переходу тербия (III). Ее максимум находился в области 543 нм.

*Б) Влияние химического состава матрицы (ММА, ПММА, ацидолиганды, вода, сенсibilизаторы и т.д.) на положение максимумов, интенсивность и полуширину полос люминесценции европия (III).* Исследованы кристаллические комплексные соли  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 2,2'\text{-Dipy}$ ; растворы состава  $\text{MMA}:\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 2,2'\text{-Dipy}$  с различным молярным соотношением  $\text{Eu(III)}:2,2'\text{-Dipy}$ ; образцы ПММА, модифицированные тригидратом трифторацетата европия, дипиридиловым и фенантролиновым комплексами европия, трифторацетатами европия и бария, их комплексами с 2,2'-дипиридиллом; образцы ПММА, содержащие комплексы европия и разнополярные органические жидкости (ДМФА, ЭА, АН) и т.д. с различными концентрациями и молярными соотношениями компонентов.

При фотовозбуждении все образцы проявляли характерное для европия (III) красное свечение. Спектры люминесценции были зарегистрированы в интервале длин волн 280 – 900 нм, в идентичных условиях при селективном возбуждении излучением с  $\lambda_{\text{в}} = 310$  нм и  $\lambda_{\text{в}} = 280$  нм. Спектры активного поглощения зарегистрированы в интервале длин волн 220 – 500 нм при регистрации люминесценции на длине волны 616 нм. Спектры активного поглощения, зарегистрированные для составов, содержащих молекулы воды и 2,2'-Dipy, существенно различались набором проявившихся полос и соотношением их интенсивностей, например, рис. 31 и 32.

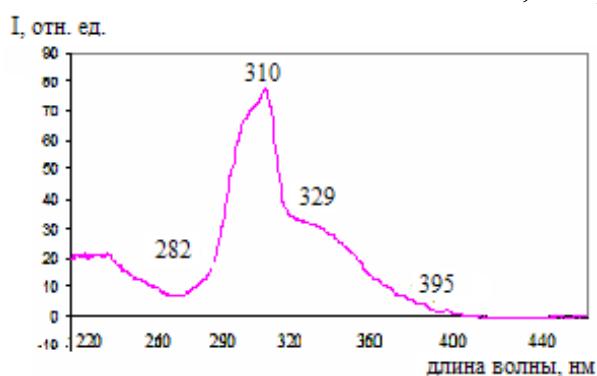


Рисунок 31 - Спектр активного поглощения образца ПММА: $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 2,2'\text{-Dipy}$ ,  $\text{Eu(III)}:2,2'\text{-Dipy} = 15:1$ ,  $C_{2,2'\text{-Dipy}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $\lambda_{\text{л}} = 616$  нм, щели 15

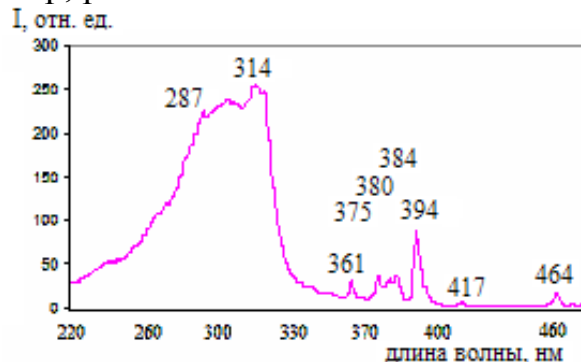


Рисунок 32 - Спектр активного поглощения образца  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\lambda_{\text{л}} = 616$  нм, щели 15

Наибольшую интенсивность в спектрах имели три полосы люминесценции, соответствующие  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (~592 нм),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (~616 нм) и  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  (~702 нм) электронным переходам европия (III) (рис. 30). Вытеснение

воды из координационной сферы европия (III) 2,2'-дипиридилем во всех образцах приводило к значительному увеличению интенсивности люминесценции. Например, интенсивность люминесценции образца ПММА:Eu(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·2,2'-Dipy, Eu(III):2,2'-Dipy = 1:1, C = 1,0·10<sup>-3</sup> моль/л значительно увеличивалась относительно люминесценции образца ПММА:Eu(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, C<sub>Eu(III)</sub>=0,050 моль/л. При том, что концентрация европия (III) в первом образце была в 50 раз меньше его концентрации в образце без 2,2'-дипиридила. При увеличении концентрации комплекса в ПММА интенсивность люминесценции также увеличивалась. При переходе от жидкой среды к твердой, содержащей такое же количество европия, интенсивность люминесценции практически не изменялась. Например, интенсивность полос люминесценции, соответствующих переходам <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> и <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>, в образце ПММА:Eu(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·2,2'-Dipy, Eu(III):2,2'-Dipy = 15:1, C<sub>2,2'-Dipy</sub> = 5,0·10<sup>-5</sup> моль/л сравнима по величине с интенсивностью соответствующих полос в образце ПММА:Eu(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·2,2'-Dipy, Eu(III):2,2'-Dipy = 15:1, C<sub>2,2'-Dipy</sub> = 5,0·10<sup>-5</sup> моль/л. Интенсивность люминесценции образцов, содержащих 2,2'-дипиридил, значительно увеличивалась при селективном возбуждении с λ<sub>в</sub>=310 нм. В спектрах активного поглощения этих образцов была зарегистрирована интенсивная полоса с максимумом 310 нм, а поглощение в области 280 нм практически отсутствовало (рис. 31). Полуширина полосы люминесценции, соответствующей <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> – электронному переходу, незначительно увеличивалась при замещении воды в координационной сфере европия 2,2'-дипиридилем и при замене метилметакрилата полиметилметакрилатом. В последних, полуширина этой полосы была близка к полуширине полосы люминесценции в кристаллических образцах. Полуширина полосы, соответствующей переходу <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> во всех образцах приблизительно одинакова. При введении в системы ацетонитрила, диметилформамида и этилацетата, значительных изменений в спектрах не зарегистрировано.

В итоге, результаты исследования люминесценции и поглощения образцов указывают на отсутствие существенных изменений в координационном окружении европия (III) при переходе от кристаллических комплексных соединений к комплексным соединениям в среде метилметакрилата, а затем - в среде ПММА, и в среде ПММА, в присутствии сольватирующих агентов (АН и ДМФА) или сенсibilизаторов (2,2'-Dipy). Факторами, обеспечивающими значительное увеличение интенсивности люминесценции европия (III) в полиметилметакрилате являются: во-первых - образование комплексных соединений с сенсibilизаторами и возбуждение люминесценции излучением в области длин волн, соответствующих поглощению комплексных соединений; во-вторых – удаление молекул воды из координационной сферы лантанидов (III). Последнее является весьма сложной задачей. Как показывают исследования она может быть решена при применении смешанных растворителей, один из которых является основным компонентом – мономером, а другой или другие характеризуются выраженными донорными свойствами.



## Выводы

1. Сформулированы физико-химические принципы, определяющие выбор исходных веществ, условия их совмещения и условия перевода жидких полимеризуемых составов в твердое состояние, положенные в основу формирования концентрированных металлсодержащих систем и получения на их основе оптически прозрачных полифункциональных металлсодержащих полимерных материалов.

2. Показано, что трифтор- и трихлорацетаты *s*-, *p*-, *d*- и *f*- металлов соответствуют требованиям, предъявляемым к металлсодержащим модификаторам оптических полимеров: они характеризуются растворимостью в малополярных органических средах, позволяющей получать составы, содержащие до  $2,4 \cdot 10^{21}$  атомов металла/см<sup>3</sup>; их применение позволяет реализовать способ гомогенного совмещения соединений металлов с поли(алкил)акрилатными матрицами, обеспечивающий целостность систем в процессе перевода из жидкого в твердое состояние; они обладают набором соответствующих спектральных, термических и иных характеристик в границах их естественной природы.

3. В результате систематического исследования влияния химического состава металлсодержащих органических систем и других факторов на совместимость веществ, на взаимодействие лантанидов (III) с 2,2'-дипиридилем и 1,10-фенантролином и на свойства систем:

- предельно большая растворимость трифторацетатов (трихлорацетатов) металлов в малополярных органических средах объяснена образованием солями слабосвязанных агрегированных форм по электрофизическим характеристикам сопоставимых с характеристиками принимающих сред и значительной концентрацией центров сольватации за счет большого содержания электроотрицательных атомов фтора (хлора) в анионе;
- установлено, что с увеличением полярности реакционной среды соотношение комплексообразователь:лиганд (2,2'-Dipy, 1,10-Phen) изменяется от 1:1 до 1:2;
- установлено, что общая устойчивость комплексных соединений лантанидов (III) с 2,2'-дипиридилем и 1,10-фенантролином увеличивается с увеличением полярности реакционной среды, что связано с изменением состава комплексной частицы вплоть до вытеснения аниона из координационной сферы комплексообразователя;
- установлено, что устойчивость комплексных соединений с соотношением Ln(III):L, где L – это 2,2'-Dipy или 1,10-Phen, равным 1:1, увеличивается при уменьшении полярности среды, ослаблении связи лантанида (III) с анионом и при увеличении дипольного момента лигандов-сенсibilизаторов (2,2'-Dipy, 1,10-Phen). Перевод среды из жидкого в твердое состояние существенно не влияет на устойчивость комплексных соединений, сформировавшихся в жидкой среде;
- показана электростатическая природа комплексных соединений лантанидов (III) с 2,2'-дипиридилем и 1,10-фенантролином. Вклад

координационного взаимодействия в химическую связь лантанидов (III) с лигандами подтвержден проявлением вторичной периодичности и тетрад-эффекта в изменении логарифмов констант устойчивости комплексных соединений в лантанидном ряду;

- выявлены зависимости в изменении величин энергии Гиббса, энтальпии и энтропии в процессе комплексообразования от электронного строения комплексообразователей и определены факторы увеличения устойчивости комплексных соединений, показана определяющая роль энтропийной составляющей процесса;
- показана устойчивость металлсодержащих функциональных центров, сформировавшихся в жидких растворах, при отверждении составов полимеризацией мономера;
- показано, что решению проблем, связанных с несовместимостью металлсодержащих модификаторов с малополярными мономерами, созданием больших концентраций металлсодержащих центров в мономерах и с сохранением однородности систем в процессе их отверждения полимеризацией мономера, способствует использование индивидуальных или сложных органических жидкостей, образованных веществами, отличающимися своей полярностью и донорно-акцепторными свойствами.

4. Впервые синтезированы полифункциональные металлсодержащие полиакрилатные материалы, содержащие *s*-, *p*-, *d*- и *f*- металлы или их смеси, в концентрациях до  $2,4 \cdot 10^{21}$  атомов металла/см<sup>3</sup>, характеризующиеся базовой прозрачностью до 92 % в спектральном диапазоне от 400 до 900 нм при толщине поглощающего слоя до 5 мм. В зависимости от химического состава и концентрации модификаторов материалы проявляют способность селективно поглощать или пропускать электромагнитное излучение, люминесцировать, проводить электрический ток, поглощать вредные для живых организмов излучения и потоки частиц, оказывать оптически «просветляющее» действие.

5. Исследовано влияние химического состава и других факторов на физико-химические свойства материалов:

- установлено влияние способа полимеризации мономера, вида инициатора и металлсодержащих модификаторов, температуры на величину молекулярной массы полимера;
- выявлено влияние температуры, гамма- и оптического излучения на устойчивость материалов и их спектральные свойства, высказаны предложения, направленные на увеличение устойчивости материалов;
- определены спектральные и люминесцентные свойства полимерных материалов, выявлены зависимости свойств от природы модификаторов, химического состава и свойств матрицы, от температуры.

6. На примере материалов состава ПММА:М:Л, где М- это Ln(III) или Cu(II), а Л- это 2,2'-дипиридил, 1,10-фенантролин, ксиленоловый оранжевый, этилендиамин, диэтиламин, дифениламин и вода показано целенаправленное изменение спектральных и люминесцентных характеристик материалов при изменении состава металлсодержащих модификаторов. Сделан вывод о

возможности использования комплексообразования в качестве одного из инструментов формирования металлсодержащих функциональных центров с прогнозируемыми спектральными свойствами на стадии приготовления жидких составов.

7. Разработанные составы являются универсальными, на их основе синтезированы оптически прозрачные полимерные материалы, модифицированные карбоксилатами металлов, а также халькогенидами металлов и металлами в элементной форме, находящимися в составах в виде коллоидных частиц, образующих наноразмерные структуры.

### Список основных публикаций по теме диссертационной работы

*Статьи, опубликованные в научных журналах и изданиях, которые включены в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций:*

1. **Смагин В.П.**, Майер Р.А., Мокроусов Г.М. и др. Люминесцентные свойства прозрачных металлсодержащих полимерных материалов // Перспективные материалы. 1998. № 6. С. 38-41. – 0,24 / 0,05 п.л.
2. **Смагин В.П.**, Котванова М.К., Уланская О.А. Гетерометаллические трифторацетаты гадолиния (III) и тербия (III) // Координационная химия. 1998. Т. 24, № 11. С. 875-877. – 0,18 / 0,06 п.л.
3. **Смагин В.П.**, Майер Р.А., Мокроусов Г.М., Баталов А.П. Люминесцентные свойства ацетилоксибензоатов европия и тербия // Журнал неорганической химии. 1999. Т. 44, № 7. С.1108-1110. – 0,18 / 0,045 п.л.
4. **Смагин В.П.**, Мокроусов Г.М., Белов В.М., Лагуткина Е.В. Некоторые свойства полиметилметакрилата, модифицированного ионами щелочных металлов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 1999. Т. 42, В. 5. С. 78-80. – 0,18 / 0,045 п.л.
5. **Смагин В.П.**, Майер Р.А., Мокроусов Г.М., Баталов А.П. Радиационная и термическая устойчивость полиметилметакрилата, модифицированного ионами редкоземельных элементов // Высокомолекулярные соединения. 1999. Т.41Б, № 4. С. 711-714. – 0,24 / 0,06 п.л.
6. Буянов А.В., Майер Р.А., Мокроусов Г.М., **Смагин В.П.** Спектральные свойства полиметилметакрилата, модифицированного ионами  $Nd^{3+}$  // Высокомолекулярные соединения. 1999. Т. 41Б, № 10. С. 1675-1678. – 0,24 / 0,06 п.л.
7. **Смагин В.П.**, Юдина Е.В. Исследование взаимодействия ионов редкоземельных элементов с 2,2'-дипиридилем в этилацетате // Журнал неорганической химии. 2003. Т. 48, № 11. С. 1865-1868. – 0,24 / 0,12 п.л.
8. **Смагин В.П.**, Юдина Е.В. Исследование комплексообразования редкоземельных элементов с 2,2'-дипиридилем // Журнал неорганической химии. 2005. Т. 50, № 2. С. 213 - 218. – 0,36 / 0,18 п.л.
9. **Смагин В.П.**, Варнавская О.А., Юдина Е.В. Комплексообразование редкоземельных элементов с 1,10-фенантролином // Журнал неорганической химии. 2006. Т. 51, № 9. С.1543-1549. – 0,42 / 0,14 п.л.
10. **Смагин В.П.**, Корягина Н.С., Крившенко 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. – 0,24 / 0,06 п.л.
11. Варнавская О.А., Крившенко Г.А., **Смагин В.П.** Исследование комплексообразования неодима (III) с 2,2'-дипиридилем в присутствии диметилформамида // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2010. Т. 53, В. 3. С. 34-37. – 0,24 / 0,08 п.л.

12. Вовк Т.Г., Козлова Е.С., **Смагин В.П.** Комплексообразование лантаноидов (III) в сложных органических растворителях // Известия Алтайского государственного университета. Серия Биологические науки. Науки о земле. Химия. 2011. Т. 3/2 (71). С. 131-135. – 0,30 / 0,10 п.л.
13. **Смагин В.П.**, Бирюков А.А. Исследование люминесценции европия (III) в органических матрицах различного состава // Известия Алтайского государственного университета. Серия Биологические науки. Науки о земле. Химия. 2011. Т. 3/2 (71). С. 154-158. – 0,30 / 0,15 п.л.
14. **Смагин В.П.**, Вовк Т.Г., Варнавская О.А., Юдина Е.В. Комплексообразование европия(III) с 2,2'-дипиридилем в системе  $\text{Eu}(\text{An})_3$  – 2,2'-дипиридил - этилацетат // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57, № 3. С. 419-424. – 0,36 / 0,09 п.л.
15. Зыбина Е.В., Ташкинова Д.В., **Смагин В.П.** Комплексообразование европия(III) в растворах на основе тетрахлорметана и трихлорметана // Известия Алтайского государственного университета. Серия Биологические науки. Науки о земле. Химия. 2012. Т. 3/1 (75). С. 167-172. – 0,36 / 0,12 п.л.

### ***Патенты***

16. Майер Р.А., **Смагин В.П.**, Мокроусов Г.М. и др. Полимеризуемый состав для получения люминесцирующих прозрачных полимерных материалов // РСТ/SU №00276/88. 1989. РСТ/ВО 89/08682. Б.И. № 23/89.
17. Майер Р.А., **Смагин В.П.**, Мокроусов Г.М. и др. Полимеризуемый состав для получения люминесцирующих прозрачных полимерных материалов // ЕР № 0404941 А1. 1991. Б.И. № 1/91.
18. Майер Р.А., **Смагин В.П.**, Мокроусов Г.М. и др. Полимеризуемый состав для получения люминесцирующих прозрачных полимерных материалов // Патент № 204072 НУ, опубл. 28.03.1990 г.
19. **Смагин В.П.**, Майер Р.А., Мокроусов Г.М., Чупахина Р.А. Полимеризуемый состав для получения прозрачных полимерных материалов // Патент № 1806152 А3 SU. 1993. Б.И. № 12/93.
20. Майер Р.А., **Смагин В.П.**, Мокроусов Г.М. и др. Полимеризуемый состав для получения люминесцирующих прозрачных полимерных материалов // Патент № 2034896 С1 RU. 1995. Б.И. № 13/95.

### ***Статьи в научных журналах и научных сборниках***

21. Вайтулевич Е.А., Гавриленко Н.А., Еремина Н.С., Жданова Т.В., Изаак Т.И., Мокроусов Г.М., Музыка А.А., **Смагин В.П.**, Юрченко В.И. Расширение функциональных возможностей полимерных материалов // Электронная промышленность. 1998. № 1-2. С. 74-79. – 0,36 / 0,04 п.л.
22. **Смагин В.П.**, Мокроусов Г.М., Белов В.М., Лагуткина Е.В. Исследование свойств модифицированного полиметилметакрилата // Вестник АлтГТУ им. И.И. Ползунова. 1999. № 2. С. 106-108. – 0,18 / 0,045 п.л.
23. **Смагин В.П.**, Майер Р.А., Мокроусов Г.М. Белов В.М., Лагуткина Е.В. Характеристика некоторых свойств многофункциональных оптических полимерных материалов // Моделирование и физико-химические методы исследования. Сборник научных статей. Барнаул. Изд-во Алтайского государственного ун-та. 2001. С. 111-116. – 0,36 / 0,07 п.л.
24. Юдина Е.В., **Смагин В.П.** Исследование комплексообразования европия (III) с 2,2'-дипиридилем // Известия Алтайского государственного университета. Серия Биология. Химия. География. 2003. Т. 3 (29). С. 49-51. – 0,18 / 0,09 п.л.
25. Юдина Е.В., **Смагин В.П.** Исследование комплексообразования редкоземельных элементов в растворителях низкой полярности // Известия Алтайского государственного университета. Серия Биология. Химия. География. 2004. Т. 3 (33). С. 49-53. – 0,30 / 0,15 п.л.

26. **Смагин В.П.**, Суворова И.В., Варнавская О.А., Мокроусов Г.М. Влияние солей металлов на молекулярную массу полиметилметакрилата // Известия Алтайского государственного университета. Серия Биология. Химия. География. 2005. Т. 3 (37). С. 42-44. – 0,18 / 0,045 п.л.
27. 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 / Под ред. Г.Е. Дунаевского, В.В. Козика, В.И. Сырямкина, М.А. Гавриленко. Томск. Изд-во Томского ун-та. 2008. Т. 1. С. 279-282. – 0,24 / 0,06 п.л.
28. Варнавская О.А., **Смагин В.П.** Исследование взаимодействия ацетилацетоната неодима с 2,2'-дипиридилем в среде этилацетата // Известия Алтайского государственного университета. Серия Биология. Химия. География. 2008. Т. 3(59). С. 47-49. – 0,18 / 0,09 п.л.
29. **Смагин В.П.** Оптически прозрачные металлсодержащие полимерные материалы // Обзорный журнал по химии. 2013. Т. 3. № 2. С. 180-195. – 0,97 п.л.

#### ***Разделы в учебных пособиях***

30. Применение спектроскопии для исследования комплексных соединений // В кн. **В.П. Смагин** «Физические методы исследования в химии». Барнаул. Изд-во Алтайского ун-та. Напечатано в типографии «Азбука». 2007. С. 34-48. – 0,90 п.л.
31. Применение УФ спектроскопии для исследования комплексных соединений // В кн. **В.П. Смагин**, В.М. Белов, С.С. Оразова «Применение физических методов в химических исследованиях». Усть-Каменогорск: Изд-во ВКГУ им. С. Аманжолова. 2008. С. 53-66. – 0,85 / 0,28 п.л.
32. Применение спектроскопических методов для изучения равновесий в растворах // В кн. **В.П. Смагин**, Е.В. Юдина «Методы молекулярной спектроскопии». Изд-во Алтайского ун-та. 2009. С. 120-155. – 2,18 / 1,09 п.л.

Подписано в печать 14 июня 2013 г.

Формат 60x84/16. Объем 1 п. л.

Бумага офсетная. Печать ризо.

Тираж 100 экз. Заказ

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