

9. Cherkasova E.V. Octakis(ϵ -caprolactam-KO)erbium(III) hexaisothiocyanatochromate(III) / E.V. Cherkasova, A.V. Virovets, E.V. Peresypkina, N.V. Podberezhskaya, T.G. Cherkasova // Acta Crystallogr. Sect. C.: Cryst. Struct. Comm., 2007. – V. 63. – P.m 195-m198.
10. Черкасова Е.В. Сесквигидрат гекса(изотиоцианато)хромат(III)тетрааква(ϵ -капролактам)лютеция (III) / Е.В. Черкасова, А.В. Вировец, Е.В. Пересыпкина, Т.Г. Черкасова // Журн. неорган. химии, 2009. – Т. 54. – № 2. – С. 315-320.
11. Черкасова Т.Г. Кристаллическая структура тетраизотиоцианатоцинкат гексадиметилсульфоксидникаля(II) / Т.Г. Черкасова, Е.В. Цалко // Координац. химия, 2004. – Т. 30. – № 12. – С. 939-942.
12. Черкасова Т.Г. Синтез и кристаллическое строение тетраизотиоцианатоциннатбис(диметилсульфоксид)кадмия / Т.Г. Черкасова, Е.В. Цалко // Журн. неорган. химии, 2004. – Т. 49. – № 11. – С. 1813-1816.
13. Черкасова Т.Г. Обратимые, термочувствительные материалы / Т.Г. Черкасова, Э.С. Татаринова, О.А. Кузнецова, Б.Г. Трясунов // Патент РФ № 2097714 от 27.11.1997.
14. Черкасова Е.В. Обратимые биметаллические термоиндикаторы / Е.В. Черкасова, Т.Г. Черкасова, Э.С. Татаринова // Патент РФ № 2301974 от 27.06.2007.
15. Черкасова Т.Г. Биметаллические тиоцианатные комплексы – основа для получения полифункциональных материалов / Т.Г. Черкасова, Э.С. Татаринова, К.В. Мезенцев, Е.В. Черкасова, Е.Г. Гумбрис // Тез. докл. Менделеевского съезда по общ. и прикл. Химии. – Москва. – 2007. – Т. 2. – С. 599.

Автор статьи:

Черкасова
Татьяна Григорьевна
– докт.хим.наук, декан химико-
технологического фак-та КузГТУ,
e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

УДК 54-386

Т. М. Шевченко

N-ОКСИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Большое влияние на формирование научно-исследовательской тематики на кафедре химии и технологии неорганических веществ оказала школа В. В. Серебренникова. В 50-летний юбилей факультета хочется выразить искреннюю благодарность ТГУ, Виктору Васильевичу Серебренникову (его нет уже в живых), всем томичам, кто помогал и поддерживал молодую науку на химическом факультете нашего института. Назову имена тех, кто работает или работал в КузГТУ и прошел школу Виктора Васильевича Серебренникова. Это Э. С. Татаринова, А. Т. Малинина, Р. А. Бескровная, Н. Н. Чурилова, Т. М. Шевченко, Т. Г. Черкасова, Г. В. Кохно.

Большинство из учеников В. В. Серебренникова занимались в своё время химией координационных соединений редкоземельных элементов. Некоторые – Э. С. Татаринова и Т. Г. Черкасова – продолжают работать по этой теме, успешно развивают идеи своего учителя и достигли к настоящему времени больших успехов.

Исследование комплексообразующей способности ионов редкоземельных элементов представляется весьма интересным с теоретической и практической точек зрения.

С одной стороны, между атомами редкоземельных элементов имеется большое сходство, которое обусловлено электронными конфигура-

циями – с увеличением порядкового номера элемента заполнение электронами происходит только глубоко расположенного f-подуровня. С другой стороны, в пределах f-подуровня имеются устойчивые конфигурации с полностью или наполовину заполненным f-подуровнем и, кроме того, у трёх элементов имеются 5d-электроны.

По мере накопления 4f-электронов, то есть с увеличением порядкового номера элемента, связь их с ядром становится более прочной по сравнению с 5d-электронами. Поэтому трижды ионизированные атомы редкоземельных элементов содержат только 4f-электроны, в то время как 5d- и 6s-электроны удаляются.

Ионы редкоземельных элементов напоминают в своём поведении ионы со структурой внешней оболочки, имитирующей структуру инертных газов, поэтому в одной группе с редкоземельными элементами рассматривают иттрий, лантан, а также скандий, то есть элементы, не имеющие 4f-электронов.

Трёхвалентные ионы иттрия, скандия и лантаноидов образуют большое число комплексных соединений по ряду особенностей схожих с соединениями d-элементов.

Таким образом, имеется большая возможность проследить связь между некоторыми свойствами (в том числе способностью к комплексообразова-

нию) и электронной конфигурацией трехвалентных ионов центрального атома.

Группой учеников В. В. Серебренникова изучалось взаимодействие ионов редкоземельных элементов с N-оксидами гетероциклических аминов. N-Оксиды аминов действуют как доноры электронных пар, образуя комплексы с разнообразными акцепторными молекулами. Так как четыре атомные орбитали атома азота в N-оксидах алифатических аминов и N-оксидах ароматических аминов имеют разную структуру, связанную с разным типом гибридизации, то это приводит к различию в химических свойствах этих N-оксидов.

N-окисление соответствующих ароматических аминов вызывает перераспределение электронной плотности в кольце по сравнению с наблюдаемой в соответствующем амине, что приводит к значительному изменению реакционной способности ароматического соединения.

Рассчитанные электронные плотности и порядок связи большого числа гетероциклических аминов показывает, что электроны азота сильно оттягиваются к кислороду. Однако связь N-O не целиком ординарная, а имеет частичный вклад π-связи.

В молекулах N-оксидов гетероциклических аминов дипольные моменты меньше, чем рассчитанные для группы N-O, это явление связано с наличием сопряжения отрицательно заряженного кислорода с ароматическим кольцом. Смещение электронов атома кислорода вызывает появление в гетероцикле момента, который компенсирует дипольный момент N-оксидной группы.

Поскольку группа N-O сильно поляризована в двух направлениях, то может атаковываться как электронодонорными, так и электроноакцепторными группами, то есть способна к электрофильтному и нуклеофильному замещению, в то время как для ароматических аминов электрофильтное замещение не характерно.

В конденсированных ароматических гетероциклах возможность сопряжения увеличивается, что влечет за собой уменьшение полярности связи N-O. Перераспределение электронной плотности ароматического кольца происходит в зависимости от характера, положения и размера заместителя, что приводит к изменению реакционной способности функциональных групп соединений.

В рамках изложенного представляется интересным исследование комплексообразующей способности N-оксидов 8-оксихинолина и его галоген-производных. Наличие в этих N-оксидах двух функциональных групп (N-O и O-H) и сильной

внутримолекулярной водородной связи позволяют предполагать возможность образования устойчивых хелатных комплексов. Немало авторов уделило внимание взаимодействию этих N-оксидов с ионами различных металлов, но все работы посвящались изучению комплексообразования в растворах. Наша работа заключалась в определении препаративным методом возможности взаимодействия N-оксидов с ионами редкоземельных элементов с целью аналитического определения и разделения близких по свойствам металлов. Этот метод позволяет изучить термическую устойчивость, магнитные и электрические свойства комплексов, выполнить рентгеноструктурные и ИК-спектроскопические исследования.

Основной задачей при получении комплексов является подбор оптимальных условий их образования в растворе и выделения в твердом виде. К условиям образования относятся концентрация реагирующих веществ, pH среды, температура и растворитель.

Подбирая соответствующие условия синтеза, нам удалось выделить соединения состава $\text{Ln}(\text{L})_3\text{nH}_2\text{O}$, где Ln – иттрий, лантан, неодим, гадолиний, диспрозий и эрбий; L – дегидратированный ион N-оксида; n = 2 для соединений N-оксида 8-оксихинолина и n=0 для соединений N-оксидов 5,7-дихлор- и 5,7-дибромзамещенных 8-оксихинолина.

Кроме того, получены в твердом виде соединения редкоземельных ионов с N-оксидом 8-оксихинолина состава $[\text{Ln}(\text{HL})_3][\text{Cr}(\text{NCS})_6]\cdot\text{3H}_2\text{O}$ и с N-оксидом 5,7-дибром-8-оксихинолина состава $[\text{Ln}(\text{HL})][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$.

Состав полученных соединений установлен на основании данных химического анализа в сочетании с некоторыми физико-химическими методами. Состав осадков зависит от pH среды и природы растворителя. Методом ИК-спектроскопии доказано наличие соответствующих функциональных групп N-оксидов, NCS-иона и воды, а также показано, что координация редкоземельного иона с N-оксидом осуществляется через кислород N-O-группы.

Изучены некоторые физико-химические свойства синтезированных соединений, рассмотрена взаимосвязь с порядковым номером элементов.

Химия координационных соединений интересная и перспективная часть химической науки, исследования в области которой позволяют расширить наши знания об электронной природе химического взаимодействия.

□ Автор статьи:

Шевченко

Тамара Михайловна

– канд. хим. наук, доц. каф. химии и технологии неорганических веществ КузГТУ
тел. 8(3842) 28-78-95, 960-932-56-55