На правах рукописи

Солонина Ирина Александровна

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НИТРАТОВ ЛАНТАНОИДОВ С НЕЙТРАЛЬНЫМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

02 00.04 - Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2007

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук

Научный руководитель:	доктор химических наук Родникова Маргарита Николаевна
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Чудинова Наталия Николаевна
	доктор химических наук, профессор Чуваев Вадим Федорович
Ведущая организация:	Ивановский Государственный Университет

Защита состоится 22 мая 2007 года в 11 00 на заседании Диссертационного совета К 002 021 01 при Институте общей и неорганической химии им Н С Курнакова РАН по адресу 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу Москва, Ленинский проспект, 31

Автореферат разослан 20 апреля 2007 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент — Л И Очертяпова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Интерес к комплексным соединениям лантаноидов возрос за последнее десятилетие в связи с их применением в супрамолекулярной химии, в молекулярном распознавании и хиральной чувствительности биологических субстратов Комплексы лантаноидов являются основой катализаторов в проведении селективного органического синтеза и в получении новых материалов и сенсоров Кроме того, следует подчеркнуть, что нитраты лантаноидов широко используются при получении и разделении лантаноидов, а также при получении нитратных стекол Все это требует детального исследования химии этих соединений

Цель и задачи работы.

Выяснить влияние природы нейтрального азотсодержащего лиганда строение, полярность, поляризуемость, донорность и стерические факторы на комплексообразование нитратов лантаноидов с различным электронным строением центрального атома Выявить специфику комплексообразования именно нитратов лантаноидов с алифатическими и гетероциклическими азотсодержащими лигандами

В работе исследовались комплексы нитратов лантаноидов – представителей разных участков лантаноидного ряда, с нейтральными азотсодержащими лигандами 1 10-фенантролином, 2 2'-бипиридилом, хинолином и бензохинолином, 2 2' 6' 2"-терпиридином, диметилсульфоксидом, этилендиамином и тетраметилэтилендиамином

Методами исследования были синтез соединений, элементный анализ, колебательная спектроскопия, рост монокристаллов и рентгеноструктурный анализ, термогравиметрия и рентгенофазовый анализ, высокотемпературная масс-спектрометрия фенантролиновых комплексов, квантово-химические расчеты комплекса нитрата лантана с этилендиамином

Научная новизна.

1. Определена донорная способность всех исследованных лигандов Наибольшей донорной способностью обладает тетраметил-этилендиамин, наименьшей - 1 10-фенантролин и 2 2' 6' 2''-терпиридин.

2 Показано, что донорная способность лигандов не играет определяющей роли в комплексообразовании нитратов лантаноидов с азотсодержащими лигандами Комплексообразование определяется полярностью, поляризуемостью и стерическим фактором лиганда, а также возможностью образования водородных связей с координированными нитрато-группами

3 Объяснена изоструктурность фенантролиновых комплексов нитратов лантаноидов но всему лантаноидному ряду, хотя кристаллохимия исходных кристаллогидратов нитратов лантаноидов весьма различна

4 Определена термодинамическая устойчивость фенантролиновых комплексов нитратов неодима и эрбия Показано, что их разложение идет в две стадии отрыв двух молекул фенантролина и разложение нитрата По обеим стадиям разложения комплекс эрбия более устойчив

5 Получены новые структуры фенантролиновых комплексов нитратов европия и эрбия Данные рентгеноструктурного анализа подтверждены ИК-спектрами этих веществ Для нитратов других лантаноидов (лантан, неодим, иттербий) новых структур фенантролиновых комплексов нитратов не обнаружено

6 Квантово-химическим расчетом показана предпочтительность монодентатного координирования этилендиамина при комплексообразовании с нитратом лантана и возможность образования водородной связи между водородом аминногруппы

координированного этилендиамина и кислородом координированной нитрато-группы

7 Показано каталитическое действие нитратов лантаноидов при гидролизе ацетонитрила и ацилировании этилендиамина

8 Получены и структурно-охарактеризованы два производных этилендиамина N-(2-аммонийэтил)карбамат - в синтезе диметилсульфоксидного комплекса нитрата лантана с этилендиамином, N, N'- тетраацетилэтилендиамин в синтезе с комплексом неодима (получен впервые)

Научная и практическая значимость.

Данная работа выявила специфику комплексообразования нитратов лантаноидов с азотсодержащими нейтральными лигандами Это весьма важно при обсуждении оптимальных условий разделения соединений лантаноидного и актиноидного ряда, получения новых материалов, в частности нитратных стекол, рекомендаций для темплатного синтеза лантаноидов с азотсодержащими макроциклами Важной частью работы является исследование каталитического действия именно нитратов лантаноидов в реакции гидролиза ацетонитрила и ацилирования этилендиамина Определение донорной способности используемых лигандов дает возможность направленного синтеза комплексных соединений переходных элементов

На защиту выносятся следующие положения:

1 Определение и объяснение термодинамической устойчивости фенантролиновых комплексов нитратов лантаноидов

2 Объяснение структурных особенностей фенантролиновых комплексов нитратов лантаноидов, изоструктурных по всему лантаноидному ряду

3. Получение и исследование новых кристаллических модификаций фенантролиновых комплексов нитратов европия и эрбия методами РСА и ИК-спектроскопии

4 Определение донорной способности нейтральных азотсодержащих лигандов Выяснение роли 4f- орбиталей в комплексообразовании нитратов лантаноидов с нейтральными азотсодержащими лигандами

5 Квантово-химический расчет нитратного комплекса лантана с этилендиамином

6. Синтез и структура N-(2-аммонийэтил)карбамата Выявление каталитического действия нитрата неодима в реакции гидролиза ацетонитрила и ацилирования этилендиамина

7 Получение и структурная характеристика нового производного этилендиамина – тетраацетилэтилендиамина

8 Выявление каталитического действия нитратов лантаноидов в реакции гидролиза ацетонитрила и ацилирования этилендиамина

Личный вклад автора.

Вся препаративная часть очистка растворителей и лигандов, синтез и рост монокристаллов комплексов нитратов лантаноидов с нейтральными азотсодержащими лигандами, синтез новых структур фенантролиновых комплексов нитратов европия и эрбия, синтез новых производных этилендиамина Выбор и обоснование метода определения донорной способности и оценка донорной способности нейтральных азотсодержащих лигандов Освоены и применены методы ИК-спектроскопии, термогравиметрии, высокотемпературной масс-спектрометрии и квантовой химии к решению поставленных в работе задач Исследовано каталитическое действие нитратов лантаноидов при получении новых производных этилендиамина Проведены все расчеты, обобщения и сделаны выводы

Апробация работы.

Результаты работы докладывались на IX Международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" (г Плес, 2004), XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (г Кишинев, 2005), 29 International Conference on Solution Chemistry (Portoroz, Slovenia, 2005) и на XIII Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Санкт-Петербург, 2006г)

Публикации

По материалам работы опубликовано 4 статьи и 6 тезисов докладов на Всероссийских и Международных конференциях

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы - 99 наименований Работа изложена на 145 страницах, содержит 34 рисунка, 15 таблиц и 2 схемы

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВВЕДЕНИЕ

Обоснована актуальность темы диссертационной работы

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР содержит 4 раздела

1.1 Особенности электронного строения лантаноидов и их 3-х валентных ионов Радиусы ионов и потенциалы ионизации лантаноидных элементов

1.2 Общие черты кристаллохимии соединений лантаноидов Координационные числа, расстояния, "нежесткие" полиэдры Роль 4f- орбиталей, "тетрадный" эффект

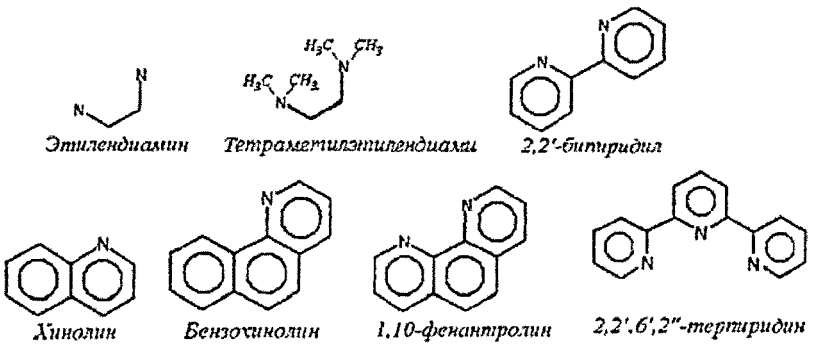
1.3 Донорная способность лигандов и ее роль в комплексообразовании лантаноидов

1.4 Специфика нитратов лантаноидов и их комплексных соединений

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ содержит 5 разделов

2.1 Объекты исследования.

Шестиводные кристаллогидраты нитратов лантаноидов Кристаллохимические характеристики [1]. Точное определение воды методом Фишера Молекулярное строение и физико-химические свойства выбранных азотсодержащих нейтральных лигандов.



2.2 Методы исследования:

- ***элементный анализ*** на C, H, N, S Исследования проводились в лаборатории химического анализа ИОНХ РАН зав лаб , д ф-м н М Н Филиппов Был использован CHNS-анализатор EA-1108 "CARLO ERBA" Точность определения каждого элемента ~ 1%

- ***термогравиметрический анализ*** Измерения проводились в лаборатории энергоемких веществ и материалов (сектор физикохимии сенсорных материалов ИОНХ РАН) под руководством д х н В А Кецко Термогравиметрический анализ (ДТА/ТГА) образцов проводили с помощью термоанализатора TGD 7000 (фирма ULVAK-RIKO, Япония) Чувствительность измерительной убыли-роста массы ±0 02 мг, чувствительность ДТА измерений ±2мV

---

[1] Junk P C , Kepert D L , Skelton B W and White A H // Aust J Chem 1999 V 52 P 497

- ***колебательная спектроскопия*** Раман- и ИК-спектроскопия Исследования проводились в лаборатории спектральных исследований и анализа ИОНХ РАН под руководством проф , д х н Н А Чумаевского Раман-спектры снимались на лазерном спектрометре ДФС-24 (ЛОМО) с двойным монохроматором В качестве возбуждающей линии использовалась зеленая линия аргонового лазера ILA-120 ("Carl Zeiss") с длиной волны 514 5 нм ИК- спектры снимались на двухлучевом спектрофотометре UR-20 ("Carl Zeiss")

- ***рентгенофазовый анализ*** Исследования проводились в лаборатории химического анализа ИОНХ РАН зав лаб., д ф-м н М Н Филиппов Съемка образцов была произведена в камере монохроматора Гинье-де-Вольфа (CuK α - излучение) Чувствительность РФА для равнорассеивающих образцов составляла ~ 1%

- ***рентгеноструктурный анализ*** Исследования проводились в лаборатории кристаллохимии координационных соединений ИОНХ РАН к х н А С Анцышкиной и к х н Г Г Садиковым Рентгеноструктурный анализ образцов проводили на дифрактометре Enraf Nonius CAD-4 (λMoK_{α}, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ сканирование)

- ***масс-спектрометрия*** Исследования проводились в лаборатории спектральных исследований и анализа ИОНХ РАН под руководством д х н А С Алиханяна Термодинамические исследования проводили эффузионным методом Кнудсена с масс спектральным анализом газовой фазы на приборе МС 1301

- ***методы квантовой химии*** Квантово-химические расчеты проводились в Институте органической химии им Н Д Зелинского, РАН д х н А Н Исаевым Расчеты проводились по программе Gaussian 98 неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе LANL2DZ

- ***метод Фишера*** Определение воды в исходных веществах проводилось нами в лаборатории химии растворов и водно-солевых систем ИОНХ РАН

2.3 Определение донорной способности нейтральных азотсодержащих лигандов.

Исследование донорной способности лигандов проводилось нами по методу Коппеля-Паю смещение полосы валентных О-Н колебаний фенола под действием лиганда в сильно разбавленном растворе CCl_4

2.4 Синтез соединений и их идентификация.

2 4 1 Синтез фенантролиновых комплексов нитратов лантаноидов Растворение $Ln(NO_3)_3 * n(H_2O)$ и Phen в этиловом спирте при 50°С в мольном соотношении 1·2 1, кристаллизация при комнатной температуре Состав соединений определяли методом элементного анализа, термодинамическую устойчивость – методами термогравиметрии и высокотемпературной масс-спектрометрии Структура монокристаллов была определена методом рентгеноструктурного анализа

2 4 2 Получение новых кристаллических модификаций фенантролиновых комплексов нитратов европия и эрбия

Используя в качестве растворителей кроме этилового спирта еще и ацетонитрил, удалось получить новую кристаллическую фазу для фенантролиновых комплексов нитратов европия и эрбия

Их состав был определен методом элементного анализа, термическая устойчивость – термогравиметрией, структура определена методом РСА Новая структура отличается способом реализации межмолекулярных взаимодействий в элементарной ячейке, что было подтверждено методом ИК-спектроскопии Для фенантролиновых комплексов нитратов других лантаноидов получить новые структурные фазы не удалось

2 4 3-2 4 6 Синтез комплексов нитратов лантаноидов с хинолином, бензохинолином, 2,2'-бипиридилом и 2,2' 6',2"-терпиридином Синтез проводили в этиловом спирте при 60°С в мольном отношении нитрата лантаноида к лиганду 1 3 2, 1·3 3, 1 2 2 и 1 2 1 соответственно Состав синтезированных соединений был определен методом элементного анализа, термическая устойчивость – термогравиметрией, характер связей - методом колебательной спектроскопии

2 4 7 Синтез комплексов нитратов лантаноидов с диметилсульфоксидом проводили в растворе ацетонитрила при 60°С, в мольном соотношении 1 4 1

2 4 8 Проведена попытка синтеза этилендиаминового комплекса нитрата лантаноида Исходными соединениями являлись безводные фенантролиновые и диметилсульфоксидные комплексы нитратов лантана и неодима

1 Прямое взаимодействие фенантролиновых и диметилсульфоксидных комплексов нитратов лантаноидов с этилендиамином в условиях сухого бокса в токе азота не происходит Указанные комплексы не растворяются в этилендиамине даже при очень большом избытке этилендиамина

2 Вытеснение диметилсульфоксида из первой координационной сферы нитратов лантана и неодима этилендиамином в сильно разбавленном растворе ацетонитрила также не увенчалось успехом Из ацетонитрильного раствора, в котором мольное соотношение соли лантаноида к этилендиамину составляло 1 5, через сутки выпала аморфная масса, содержащая монокристаллы, структура которых была исследована методом рентгеноструктурного анализа. Рентгеноструктурный анализ показал наличие производных этилендиамина и не показал комплекса нитрата лантаноида с этилендиамином

2.5 Квантово-химический расчет комплекса нитрата лантана с молекулой этилендиамина.

Квантово-химическое исследование комплексообразования нитрата лантана с этилендиамином показало предпочтительность монодентатной координации этилендиамина и вероятность образования Н-связи между протоном координированной аминной группы этилендиамина и кислородом нитрато-группы

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Для выявления донорно-акцепторного вклада в комплексообразование нитратов лантаноидов с нейтральными азотсодержащими лигандами была определена донорная способность выбранных лигандов Результаты представлены в таблице 1

Таблица 1.

Донорная способность лигандов.

вещество	$\Delta\nu_{PhOH}$	DN_{SbCl5}
2,2' 6',2"-терпиридин	243	
1,10-фенантролин	312	
2,2'-бипиридил	343	
диметилсульфоксид		29 0 [2]
бензохинолин	430	
хинолин	450	34 9
пиридин	470	33.1 [3]
этилендиамин	560	50 0 [4]
тетраметилэтилендиамин		52 0 [4]

[2]Гутман В Г «Химия координационных соединений в неводных растворах» М Мир 1971

[3]Коппель И А , Паю А И , Пихл В О Реакц способ орг соед 1973 Т 10 №4 с 921

[4]Вальковская Т М Автореф канд дисс М ИОНХ РАН 1999

Из таблицы видно, что наибольшей донорной способностью обладают тетраметилэтилендиамин и этилендиамин, наименьшей 2,2' 6',2"-терпиридин и 1,10-фенантролин Тем не менее, из первой координационной сферы лантаноида нам не удалось вытеснить ни фенантролин, ни диметилсульфоксид, также обладающий значительно меньшей донорной способностью, чем этилендиамин

2. Термодинамическая устойчивость фенантролиновых комплексов нитратов неодима и эрбия исследовалась термогравиметрическим методом и методом высокотемпературной масс-спектрометрии Разложение комплексов нитратов лантаноидов с фенантролином происходит в две стадии

1 в районе ~ 350°С отлетают сразу две молекулы фенантролина, что объяснено строением молекулы лиганда, его бидентатностью и π-π стекинг - взаимодействием двух молекул фенантролина

2 свыше 450°С идет разложение нитрата

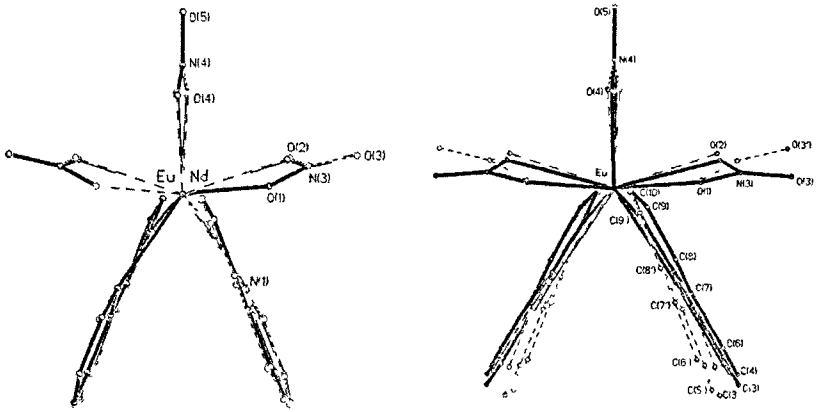
Полученные термодинамические характеристики разложения фенантролиновых комплексов нитратов неодима и эрбия показывают бóльшую устойчивость комплекса эрбия по сравнению с комплексом неодима по обеим стадиям разложения Энтальпии образования комплексов равны

$$\Delta H^0_{298}(\text{обр } Nd(NO_3)_3\ 2Phen) = -1058{,}1 \pm 30 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0_{298}(\text{обр } Er(NO_3)_3\ 2Phen) = -1215{,}7 \pm 30 \text{ кДж/моль}$$

3. Получение новых структур фенантролиновых комплексов нитратов европия и эрбия связано с "мягкостью" полиэдров структур и электронным строением именно этих элементов ("тетрадный" эффект)

Методом рентгеноструктурного анализа было показано, что различие структур заключается в реализации разных способов межмолекулярных взаимодействий в элементарной ячейке. Разница в структурах I и II фаз продемонстрирована на рис 1б и рис 2

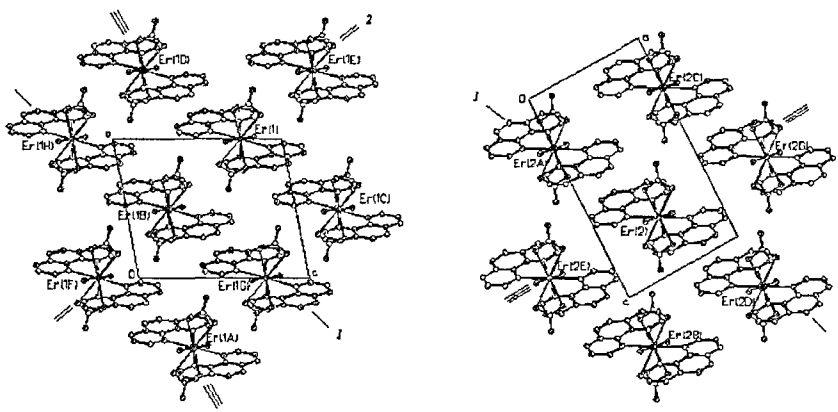


(а) (б)

Рисунок 1.

Сравнение совмещением комплексов I и II-ой фазы.

(а) - $Eu(NO_3)_3$ 2Phen и $Nd(NO_3)_3$ 2Phen, фаза I, (б) - $Eu(NO_3)_3$ 2Phen, фаза I (пунктирная линия) и $Eu(NO_3)_3$ 2Phen*, фаза II (сплошная линия)



(а) (б)

Рисунок 2.

Упаковка комплексов в слоях I и II-я фаза $Er(NO_3)_3 \cdot 2Phen$.

(а) – $Er(NO_3)_3$ 2Phen, фаза I, (б) – $Er(NO_3)_3$ 2Phen*, фаза II

1 – цепочки комплексов, сформированные π –π стекинг - взаимодействием,

2 – цепочки комплексов с сильным диполь-дипольным взаимодействием

Различие в структуре новых кристаллических фаз было подтверждено также методом ИК-спектроскопии

Кристаллическая модификация $Eu(NO_3)_3$ 2Phen и $Er(NO_3)_3$ 2Phen, изоструктурная фенантролиновым комплексам нитратов лантаноидов (фаза - I) и новая кристаллическая модификация $Eu(NO_3)_3$ 2Phen* и $Er(NO_3)_3 \cdot 2Phen^*$ (фаза - II) имеют различия в области плоских (~1380см–1) и неплоских (850 – 980 см–1) С-Н колебаний фенантролиновых колец Это свидетельствует о разном характере взаимодействия фенантролиновых колец в этих двух кристаллических модификациях По результатам термогравиметрического анализа термическая устойчивость I фазы отлична от термической устойчивости II фазы (табл 2)

Таблица 2.

Термогравиметрический анализ кристаллических модификаций фенантролиновых комплексов нитратов европия и эрбия I и II фазы.

Комплекс	Температура разрушения фенантролина в комплексе, °С	Температура разрушения нитро-групп в комплексе, °С.
$Eu(NO_3)_3 2C_{12}H_8N_2$(I)	405	440
$Eu(NO_3)_3 2C_{12}H_8N_2$(II)	405 (410)	440
$Er(NO_3)_3 2C_{12}H_8N_2$(I)	408	475
$Er(NO_3)_3 2C_{12}H_8N_2$(II)	402 (408)	469

Для новых фаз фенантролиновых комплексов нитратов европия и эрбия наблюдается дублетный пик относящийся к фенантролину, что свидетельствует о неэквивалентности фенантролиновых лигандов в этих комплексах

4. Результаты квантово-химического расчета комплекса нитрата лантана с этилендиамином показали, что более выгодной оказалась монодентатная координация этилендиамина, причем, близость расстояния

между водородом координированной аминной группы этилендиамина и кислородом нитрато-группы показывает вероятность образования водородной связи (рис. 3.)

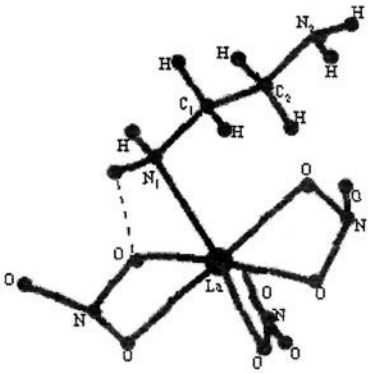


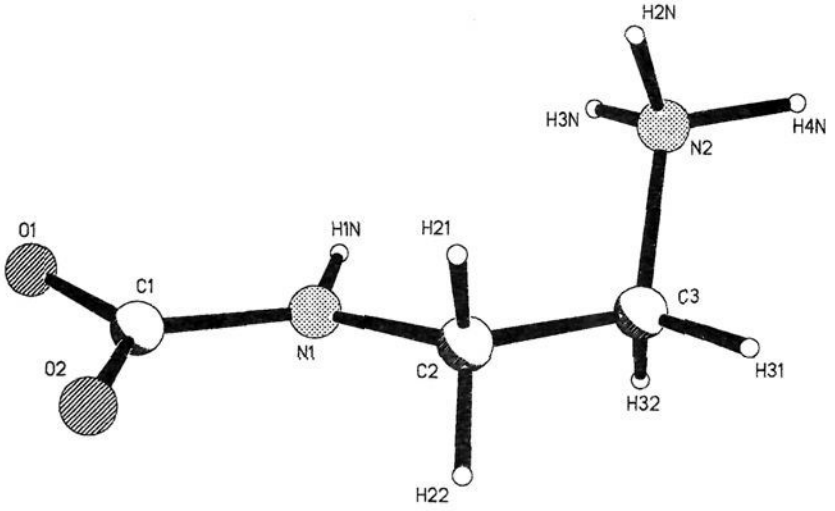
Рисунок 3.

Комплексообразование нитрата лантана с этилендиамином (En) – монодентатная координация молекулу En.

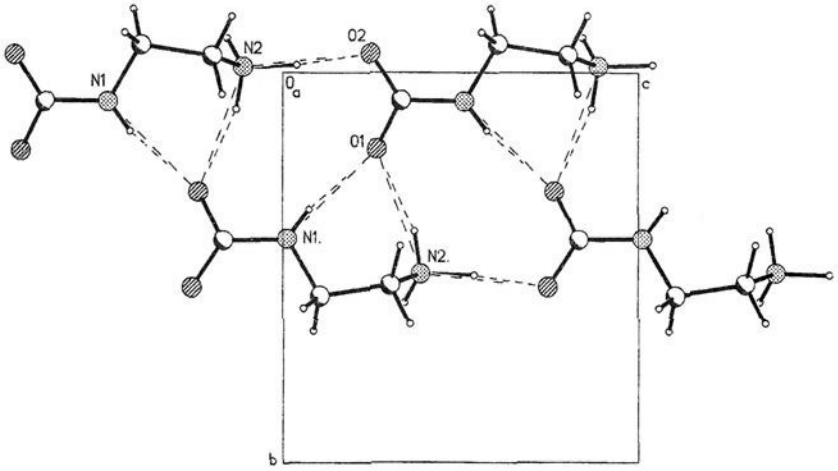
5. При синтезе этилендиаминовых комплексов нитратов лантаноидов были подучены и структурно охарактеризованы производные этилендиамина. В сильно разбавленном растворе диметилсульфоксидного комплекса нитрата лантана при добавлении этилендиамина в соотношении 1:5 при комнатной температуре, через 12 часов выпадает аморфный осадок с кристаллическими вкраплениями. Был сделан рентгеноструктурный анализ этих кристаллов, который показал, что образовалось производное этилендиамина N-(2аммонийэтил)карбамат в виде цвиттер-иона, молекула которого представлена на рис.4а, ленточный супрамолекулярный ансамбль из этих молекул - на рис.4б, упаковка этих слоевых ансамблей - на рис. 4в. Полученная структура согласуется с литературными данными [5].

---

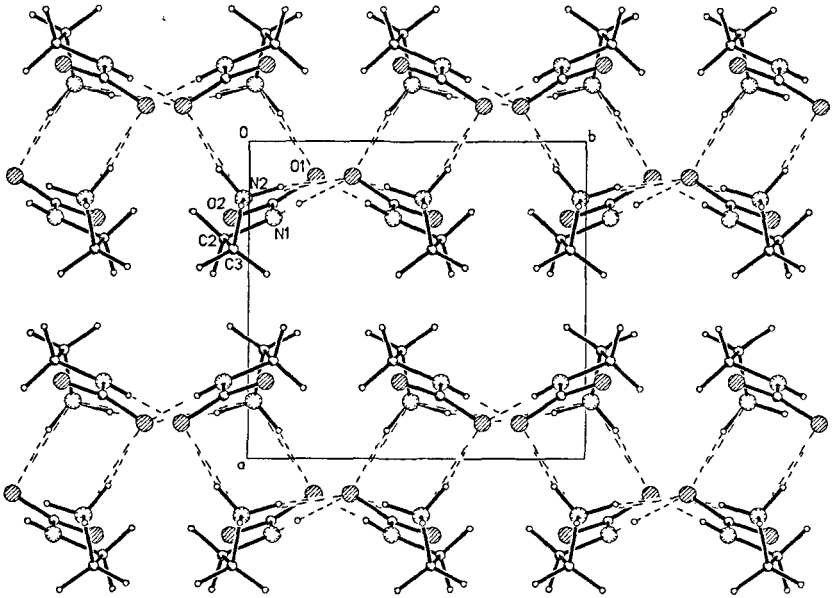
[5]Garbauskas M.F., Goehner R.P., Davis A.M. "The Structure of Two Polymorphs of N-(2-Ammonioethyl)carbamate,$C_3H_8N_2O_2$" // Acta Cryst.. 1983. C39. P.1684.


H2N
H3N
H4N
N2
O1
H1N
H21
C1
C3
O2
N1
C2
H31
H32
H22

(а)


N2
O2
N1
0
a
c
O1
N1.
N2.
b

(б)



(в)

Рисунок 4.

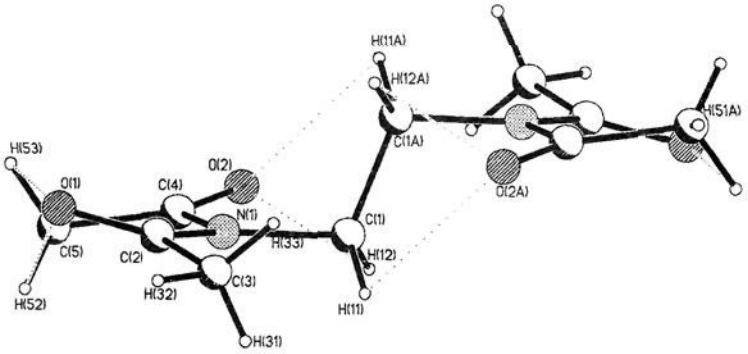
Структура N-(2-аммонийэтил) карбамата.

(а) – молекула N-(2-аммонийэтил) карбамата

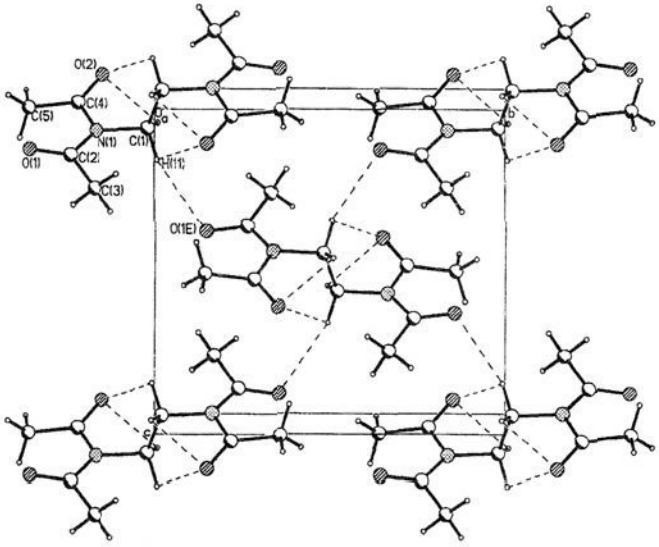
(б) - объединение молекул в ленточные супрамолекулярные ансамбли водородными связями (пунктир)

(в) - упаковка супрамолекулярных слоевых ансамблей

Если синтез вести в тех же условиях, но брать диметилсульфоксидный комплекс нитрата неодима, то получается другое производное этилендиамина - тетраацетилэтилендиамин Это вещество было получено впервые и сделана его структура Молекула представлена на рис 5а, упаковка молекул в выделенных слоях - на рис 5б



(а)



(б)

Рисунок 5.

Структура N, N' - тетраацетилэтилендиамина.

(а) - строение центросимметричной молекулы (пунктиром отмечены самые короткие контакты)

(б) - упаковка молекул в выделенных слоях (плоскость слоя совпадает с плоскостью рисунка)

Соединение, полученное в присутствии диметилсульфоксидного комплекса нитрата лантана - производное карбаминовой кислоты Соединение, полученное в присутствии диметилсульфоксидного комплекса нитрата неодима – этилендиамин тетраацилированный продуктом гидролиза ацетонитрила Механизм получения синтезированных соединений требует специального исследования Заметим, что они не получаются без диметилсульфоксидных комплексов нитратов лантаноидов Считаем, что именно эти комплексы оказывают каталитическое действие на сложные реакции, в результате которых получаются указанные производные этилендиамина Причиной образования в одинаковых условиях синтеза достаточно разных соединений может быть присутствие в реакционной среде разных по своим энергетическим, электронным и структурным характеристикам ионов лантаноидов

Комплексообразование ионов лантаноидов определяется полярностью, поляризацией и стерическим фактором лиганда. Донорная способность лиганда не играет определяющей роли, хотя, безусловно, сказывается на комплексообразовании, объясняя, сложную кристаллохимию комплексных соединений лантаноидов и ее различие для разных представителей лантаноидного ряда.

Особенности комплексообразования нитратов лантаноидов с нейтральными азотосодержащими лигандами связаны: Во-первых, с природой лантаноидного иона - жесткой кислотой по Льюису, дающей устойчивые комплексы с жестким основанием. Жесткость основания во многом определяется электроотрицательностью координируемого центра лиганда. Кислород является более электроотрицательным элементом, чем азот, поэтому комплексы ионов лантаноидов с кислородсодержащими нейтральными лигандами более устойчивы,

чем с азотсодержащими. Во-вторых, координированные ионом лантаноида нитрато-группы могут образовывать водородные связи с протон содержащими лигандами, например, с этилендиамином и, кроме того, в неводных растворителях могут выступать как окислители.

ВЫВОДЫ

1 В комплексообразовании нитратов лантаноидов с нейтральными азотсодержащими лигандами 4f- орбитали лантаноидных ионов не играют определяющей роли, но их участие в комплексообразовании сказывается на устойчивости комплексов и определенном разнообразии полученных структур (например, две фазы кристаллических структур фенантролиновых комплексов нитратов лантаноидов были обнаружены только для европия и эрбия)

2 Определены термодинамические характеристики комплексо-образования нитратов неодима и эрбия с 1,10-фенантролином Устойчивость фенантролиновых комплексов нитратов лантаноидов объясняется строением его молекулы, бидентатностью координации и π-π стекинг - взаимодействием фенантролиновых колец двух молекул фенантролина

3 Получены новые кристаллические фазы фенантролиновых комплексов нитратов европия и эрбия, что подтверждено методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии Получить новые кристаллические фазы фенантролиновых комплексов нитратов других лантаноидов не удалось, что объяснено спецификой электронного строения ионов европия и эрбия

4 Квантово-химическое исследование комплексообразования нитрата лантана с этилендиамином показало предпочтительность монодентатной координации этилендиамина и вероятность образования

Н-связи между протоном координированной группы этилендиамина и кислородом нитрато-группы

5 Определена донорная способность используемых нейтральных азотсодержащих лигандов Показано, что уменьшение донорной способности происходит при переходе от алифатических лигандов к ароматическим, а в ряду ароматических лигандов - с увеличением числа бензольных колец в молекуле и увеличением дентатности лиганда

6. В присутствии диметилсульфоксидных комплексов нитратов лантана и неодима, синтезированы и структурно охарактеризованы производные этилендиамина разные в случае комплексов лантана и неодима Тетраацетилэтилендиамин был получен впервые в присутствии диметилсульфоксидного комплекса нитрата неодима

Список основных публикаций по теме диссертации:

1 Г Г Садиков, А С Анцышкина, И А Кузнецова (И А Солонина), М Н Родникова "Синтез и структура двух кристаллических модификаций три(нитрато)ди(1 10-фенантролин) европия Eu(NO3)3(Phen)2" // Кристаллография, 2006, том 51, № 1, с 53-59

2 Г Г Садиков, А С Анцышкина, И А Кузнецова (И А Солонина), М Н Родникова "Синтез, кристаллическая и молекулярная структура двух модификаций три(нитрато)ди(1 10-фенантролин) эрбия Er(NO3)3(Phen)2" // Кристаллография, 2006, том 51, № 2, с 298-305

3 И А Кузнецова (И А Солонина), М Н. Родникова, Н А Чумаевский, Н А Минаева "Донорная способность азотосодержащих лигандов" // Ж неорган Химии, 2006, том 51, № 3, с 1-2

4 А Н Исаев, И А Солонина, М Н Родникова, Н А Минаева, Н А Чумаевский "Особенности строения этилендиаминового комплекса нитрата лантана" // Ж неорган Химии, 2007, том 52, № 1, с 103-107

5 Н С Кучерепа, И А Кузнецова (И А Солонина), М Н Родникова, Н А Чумаевский "Донорная способность фенантролина и его комплексы с

нитратами лантаноидов", Тезисы докладов на IX Международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" г Плес 2004 С.127.

6 Г Г Садиков, А С Анцышкина, И А Кузнецова (И А Солонина), Н С Кучерепа, М Н Родникова, В Н. Перов "Новая фаза фенантролинового комплекса нитрата европия", Тезисы докладов на IX Международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" г Плес 2004 С 126

7 А С Анцышкина, Г Г Садиков, И А. Кузнецова (И А Солонина), Е В Широкова, М Н Родникова, Н А Чумаевский "Донорная способность тетраметилмочевины и ее комплексы с нитратами редких земель", Тезисы докладов на IX Международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" г Плес 2004 С 126

8 Кузнецова И А (И А Солонина), Садиков Г Г, Анцышкина А С, Чумаевский Н А, Кецко В А , Родникова М Н "Комплексообразование лантаноидов с нейтральными азотосодержащими лигандами", Тезисы докладов на XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии г Кишинев 2005 С 409

9 Kuznetsova I A (Solonina I A), Rodnikova M N, Ghizhik V I, Chumaevskii N A "Complex formation of neodymium, europium and erbium nitrates with neutral nitrogen-donor ligands" Abstracts of 29th International Conference on Solution Chemistry Portoroz, Slovenia 2005. P 212

10 И А Солонина, А С Анцышкина, Г Г Садиков, В А. Кецко, А Н Исаев, М Н Родникова "Комплексообразование нитратов лантаноидов с нейтральными азотосодержащими лигандами", Тезисы докладов на XIII Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, Санкт-Петербург, 2006, Б-21

Подписано в печать 16 04 2007 г
Исполнено 17 04 2007 г
Печать трафаретная

Заказ № 374
Тираж 120 экз

Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш , 36
(495) 975-78-56
www autoreferat ru