

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.04.074>

УДК 544.142.6:[546.650:547.442]-386

А.М. Мищенко, Е.К. Трунова

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

E-mail: a.m.mishchenko@ukr.net

Зависимость устойчивости β -дикарбонильных комплексов лантанидов от энергии связи металл—лиганд

Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Г.Я. Колбасовым

Методом рН-потенциометрического титрования в водно-этанольном растворе определены константы образования комплексов ряда лантанидов с ацетилацетоном, метил- и этилацетоацетатом. Показано, что их устойчивость коррелирует с энергией ионной связи металл—лиганд, рассчитанной с использованием полуэмпирического метода Sparkle/PM7. Более высокие значения общих констант образования комплексов лантанидов с β -кетоефирами обусловлены усилением электростатического взаимодействия металл—лиганд за счет возрастания отрицательного заряда на карбонильных атомах кислорода лиганда.

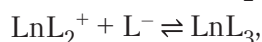
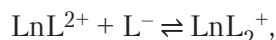
Ключевые слова: комплексы лантанидов, β -дикарбонильные лиганды, константы образования, ионная связь, полуэмпирические расчеты.

Алифатические и ароматические β -дикетоны являются одними из наиболее распространенных лигандов в координационной химии редкоземельных элементов [1–3]. Значительно менее изучены комплексы лантанидов (Ln) с β -кетоефирами — β -дикарбонильными соединениями, содержащими алкоксильный заместитель, непосредственно связанный с атомом углерода одной из карбонильных групп [4, 5]. В частности, в литературе имеются противоречия относительно возможности образования *трис*- и *тетраakis*- β -кетоестератов Ln(III) в водных или водно-органических средах [6]. Также практически не изучен вопрос о влиянии алкоксильных заместителей в молекулах β -кетоефиров на устойчивость соответствующих лантанидных комплексов по сравнению с аналогичными β -дикетонатами, что можно объяснить ограниченным объемом имеющихся литературных данных по константам устойчивости β -кетоестератов Ln(III) [6–8].

Поэтому целью нашего исследования было методом рН-потенциометрии определить константы образования комплексов La(III), Nd(III), Gd(III), Ho(III) и Lu(III) с тремя β -дикарбонильными соединениями общей формулы $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}$: ацетилацетоном (асас, $\text{R}=\text{CH}_3$), метил- (меасас, $\text{R}=\text{OCH}_3$) и этилацетоацетатом (етасас, $\text{R}=\text{OC}_2\text{H}_5$). Экспериментальные данные интерпретированы на основании полуэмпирического расчета энергии взаимодействия металл—лиганд в рамках ионной модели связи.

© А.М. Мищенко, Е.К. Трунова, 2019

Экспериментальная часть. Состав и устойчивость комплексов определяли в водно-этанольной среде (90 % (мас.) C_2H_5OH) путем рН-потенциометрического титрования 25 мл раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-4}$ моль нитрата Ln(III) и 10-кратный избыток β -дикарбонильного соединения, 0,1 моль/л раствором NaOH на фоне 0,1 моль/л LiCl. Обработку экспериментальных данных проводили по методике [6] с использованием метода сходимости Бьеррума. Во всех исследуемых системах, независимо от природы заместителя R в молекулах лигандов, при повышении рН растворов зафиксировано последовательное образование моно-, бис- и трис-комплексов:



где L^- – анион лиганда. Значения логарифмов их ступенчатых (k_n , $n = 1, 2, 3$) и общих ($\beta_3 = k_1k_2k_3$) констант образования представлены в табл. 1. Константы кислотной диссоциации (k_a) β -дикарбонильных соединений также определяли рН-потенциометрически и рассчитывали по стандартной методике [9]. Найдено ($\mu = 0,1$ моль/л (LiCl), $t = 22 \pm 1$ °C): $pK_a = 9,05 \pm 0,02$ (асас), $10,69 \pm 0,02$ (меасас), $10,83 \pm 0,02$ (етасас).

Квантово-химическое моделирование лантанидных комплексов проводили в программе MORAC2016 с использованием полуэмпирического метода Sparkle/PM7 [10]. Соответствие оптимизированных структур энергетическим минимумам на поверхностях потенциальной энергии подтверждали расчетом матриц Гессе.

Таблица 1. Логарифмы ступенчатых lgk_n и общих $lg\beta_3$ констант образования комплексов Ln(III) с β -дикарбонильными лигандами ($\mu = 0,1$ моль/л (LiCl), $t = 22 \pm 1$ °C)

Ln(III)	lgk_1	lgk_2	lgk_3	$lg\beta_3$
	асас			
La	$5,26 \pm 0,02$	$4,00 \pm 0,02$	$3,07 \pm 0,02$	$12,33 \pm 0,06$
Nd	$5,87 \pm 0,02$	$4,56 \pm 0,02$	$3,45 \pm 0,02$	$13,88 \pm 0,06$
Gd	$6,40 \pm 0,02$	$4,84 \pm 0,02$	$3,69 \pm 0,02$	$14,93 \pm 0,06$
Ho	$6,62 \pm 0,02$	$5,02 \pm 0,02$	$3,87 \pm 0,02$	$15,51 \pm 0,06$
Lu	$6,82 \pm 0,02$	$5,45 \pm 0,02$	$4,11 \pm 0,02$	$16,38 \pm 0,06$
	меасас			
La	$5,43 \pm 0,01$	$4,28 \pm 0,01$	$3,72 \pm 0,01$	$13,43 \pm 0,03$
Nd	$5,90 \pm 0,02$	$4,81 \pm 0,02$	$4,16 \pm 0,02$	$14,87 \pm 0,06$
Gd	$6,33 \pm 0,02$	$5,07 \pm 0,02$	$4,64 \pm 0,02$	$16,04 \pm 0,06$
Ho	$6,53 \pm 0,03$	$5,30 \pm 0,03$	$4,99 \pm 0,03$	$16,82 \pm 0,09$
Lu	$6,65 \pm 0,05$	$5,63 \pm 0,05$	$5,08 \pm 0,05$	$17,36 \pm 0,15$
	етасас			
La	$5,38 \pm 0,02$	$4,23 \pm 0,02$	$3,62 \pm 0,02$	$13,23 \pm 0,06$
Nd	$5,88 \pm 0,02$	$4,81 \pm 0,02$	$4,12 \pm 0,02$	$14,81 \pm 0,06$
Gd	$6,31 \pm 0,03$	$5,08 \pm 0,03$	$4,66 \pm 0,03$	$16,05 \pm 0,09$
Ho	$6,49 \pm 0,05$	$5,39 \pm 0,05$	$4,88 \pm 0,05$	$16,76 \pm 0,15$
Lu	$6,67 \pm 0,05$	$5,87 \pm 0,05$	$5,09 \pm 0,05$	$17,63 \pm 0,15$

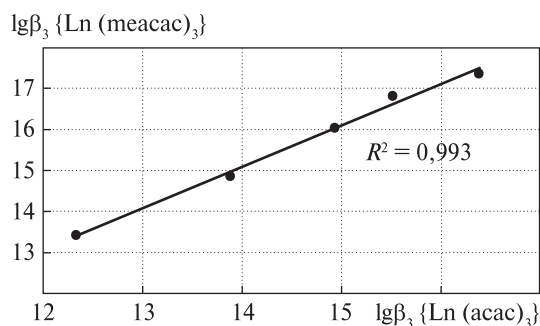


Рис. 1. Корреляция между общими константами образования комплексов $Ln(acac)_3$ и $Ln(meacac)_3$

Результаты и их обсуждение.

Как видно из данных табл. 1, для всех изученных β -дикарбонильных лигандов устойчивость комплексов возрастает с увеличением порядкового номера металла, что обусловлено уменьшением ионных радиусов $Ln(III)$. При этом константы образования

соответствующих комплексов лантанидов с β -кетоефирами *meacac* и *etacac* практически одинаковы: величина среднеквадратичного отклонения для $\lg k_n$ и $\lg\beta_3$ равна 0,08 и 0,17 соответственно, что незначительно превышает погрешность определения констант. Вероятнее всего, это обусловлено близкими значениями энергии связи металл–лиганд в комплексах алкилацетоацетатов вследствие слабого влияния длины углеводородного радикала алкоксильной группы на распределение электронной плотности в хелатном фрагменте β -кетоестератного лиганда, что согласуется с результатами полуэмпирических расчетов алифатических эфиров ацетоуксусной кислоты, проведенными ранее в работе [11]. Вследствие вышеизложенного далее рассматриваются только комплексы $Ln(III)$ с *acac* и *meacac*.

За исключением монолигандных комплексов $Gd(III)$, $Ho(III)$ и $Lu(III)$, комплексные формы $Ln(meacac)_n$ в растворе более устойчивы, чем соответствующие ацетилацетонаты. Хорошая линейная корреляция (рис. 1) между логарифмами общих констант образования LnL_3

$$\lg\beta_3 \{Ln(meacac)_3\} = 1,006 \lg\beta_3 \{Ln(acac)_3\} + 1,008$$

указывает на однотипное изменение строения *трис*-комплексов в ряду лантанидов для обоих лигандов. Это дает основание предполагать, что высшая устойчивость $Ln(meacac)_3$ по сравнению с $Ln(acac)_3$ обусловлена большей прочностью связи металл–лиганд в β -кетоестерах $Ln(III)$. Упрочнение связи может быть объяснено как усилением электростатического взаимодействия катионов $Ln(III)$ с анионами лигандов, так и увеличением ковалентного вклада в связь $Ln-L$ [12, 13]. В данной работе рассмотрен первый (ионный) подход.

Как известно [14], в первом приближении энергия электростатического взаимодействия U между двумя ионами определяется уравнением Борна

$$U = \frac{|z_1 z_2| e^2}{r} \left(1 - \frac{1}{n} \right),$$

где z_1 и z_2 – заряды ионов; r – расстояние между центрами ионов; e – элементарный заряд; n – коэффициент борновского отталкивания. В *трис*-комплексе LnL_3 ион $Ln(III)$ бидентатно-циклически координирует три β -дикарбонильных лиганда через атомы кислорода CO -групп (O_L), образуя шесть связей $Ln-O_L$. При этом усредненная энергия одной связи металл–лиганд может быть найдена как

$$U = \frac{z_1 e^2}{6} \sum_{i=1}^6 \frac{|z_i|}{r_i} \left(1 - \frac{1}{n} \right).$$

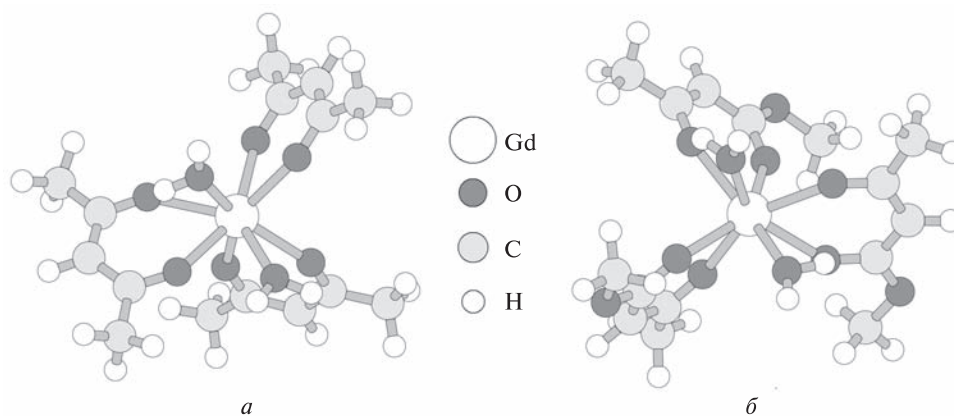


Рис. 2. Оптимизированные геометрии комплексов $[\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (а) и $[\text{Gd}(\text{meacac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (б)

Таблица 2. Результаты полуэмпирического расчета комплексов

Ln(III)	Ln(acac) ₃			Ln(meacac) ₃		
	\bar{r} , Å	\bar{z}	U , ат. ед.	\bar{r} , Å	\bar{z}	U , ат. ед.
La	2,494	-0,966	1,885	2,497	-0,985	1,920
Nd	2,394	-0,979	1,991	2,395	-0,999	2,029
Gd	2,354	-0,966	2,037	2,355	-0,985	2,103
Ho	2,330	-0,986	2,058	2,331	-1,002	2,092
Lu	2,280	-0,992	2,118	2,281	-1,014	2,164

Для определения z_i и r_i была проведена оптимизация геометрии *трис*-комплексов исследуемых лантанидов с асас и меасас по методу Sparkle/PM7 [10]. В этом методе ион Ln(III) заменен точечным зарядом ($z_1 = 3$), помещенным в центр отталкивающего сферического потенциала, вследствие чего взаимодействие металл–лиганд является чисто ионным, а органическая часть комплекса описывается полуэмпирическим гамильтонианом в приближении модифицированного пренебрежения дифференциальным перекрытием. В расчетах принимали, что независимо от лантанида и лиганда, все β-дикарбонильные комплексы сольватированы двумя молекулами воды и координационное число центрального иона в них равно восьми [6]. Для примера на рис. 2 показаны оптимизированные структуры соединений Gd(III). Во всех смоделированных комплексах координационный полиэдр иона Ln(III) представляет собой искаженную квадратную антипризму. В качестве z_i использовали рассчитанные значения малликеновских зарядов на атомах кислорода карбонильных групп лигандов. Так как для кислорода $n = 7$ [14], уравнение для расчета энергии ионной связи Ln–O_L в системе атомных единиц сокращается до

$$U = 0,429 \sum_{i=1}^6 \frac{|z_i|}{r_i}$$

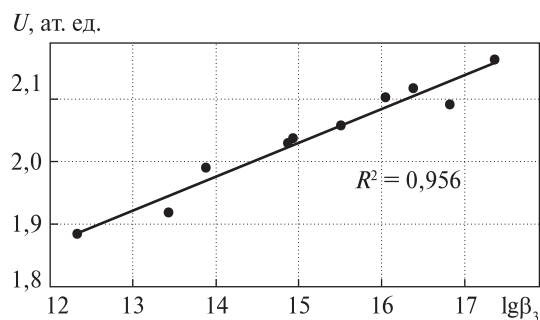


Рис. 3. Корреляция между общими константами образования комплексов LnL_3 и энергией связи металл–лиганд

металл–лиганд в соответствующих координационных соединениях практически совпадают. Однако при этом комплексы Ln(III) с теасас характеризуются большими абсолютными величинами отрицательных зарядов на атомах кислорода СО-групп, вследствие чего энергия связи Ln–O_L в Ln(теасас)_3 выше, чем в Ln(асас)_3 . Следует отметить, что найденные абсолютные значения U , очевидно, завышены, поскольку из-за сделанных допущений использованная схема расчета энергии связи довольно упрощена. В частности, в ней не учтен эффект поляризации, понижающий заряд на ионе Ln(III) . Тем не менее предложенная модель качественно верно описывает изменение устойчивости комплексов Ln(III) , о чем свидетельствует близкая к линейной зависимость между U и $\lg\beta_3$ (рис. 3). Наличие такой зависимости объясняется тем, что вследствие благородногазовой конфигурации внешних оболочек ионы Ln(III) принадлежат к типичным жестким кислотам Льюиса и образуют с лигандами преимущественно ионные связи [12].

Таким образом, возрастание устойчивости комплексов Ln(III) с теасас и етасас по сравнению с соответствующими ацетилацетонатами может быть объяснено усилением электростатического взаимодействия металл–лиганд за счет увеличения отрицательных зарядов на карбонильных атомах кислорода при замещении в молекуле асас метильной группы на алкоксильную. Иными словами более высокая устойчивость β -кетоэстератов Ln(III) связана с большей энергией ионной связи металл–лиганд.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Скопенко В.В., Амирханов В.М., Слива Т.Ю., Васильченко И.С., Анпилова Е.Л., Гарновский А.Д. Различные типы металлокомплексов на основе хелатообразующих β -дикетонатов и их структурных аналогов. *Успехи химии*. 2004. **73**. С. 797–813.
2. Vigato P.A., Peruzzo V., Tamburini S. The evolution of β -diketone or β -diketophenol ligands and related complexes. *Coord. Chem. Revs.* 2009. **253**. P. 1099–1201. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.07.013>
3. Wang K.-Z. β -Diketonate. *The rare earth elements: fundamentals and applications*. Chichester: Wiley, 2012. P. 249–261.
4. Devi R., Bala M., Khatkar S.P., Taxak V.B., Boora P. Investigations of luminescent behavior and intramolecular energy transfer mechanism of europium(III) complexes with fluorinated β -ketoester ligand. *J. Fluorine Chem.* 2016. **181**. P. 36–44. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.11.004>
5. Иваха Н.Б., Бережницька О.С., Трунова О.К., Савченко І.О., Смола С.С., Железнова Л.І. Алілацетоацетатні комплекси Nd(III), Er(III), Yb(III) як прекурсорні люмінесцентних матеріалів. *Укр. хім. журн.* 2018. **84**, № 3. С. 3–12.
6. Мищенко А.М., Трунова О.К. Комплексоутворення іонів лантанідів з метилацетоацетатом у водно-етанольному розчині. *Укр. хім. журн.* 2017. **83**, № 9. С. 11–21.

7. Dutt N.K., Rahut S. Chemistry of lanthanons-XXIII. The formation constants of the ethyl acetoacetato complexes of rare earths. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1969. **31**. P. 3177–3179. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(69\)80102-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(69)80102-8)
8. Mishchenko A.M., Trunova E.K., Berezhnytska A.S. Lanthanide complexes with allyl acetoacetate in mixed water-organic media: formation, stability and bonding. *J. Solution Chem.* 2015. **44**. P. 2117–2128. doi: <https://doi.org/10.1007/s10953-015-0396-z>
9. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. Москва; Ленинград: Химия, 1964. 179 с.
10. Dutra J.D.L., Filho M.A.M., Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M., Stewart J.J.P. Sparkle/PM7 lanthanide parameters for the modeling of complexes and materials. *J. Chem. Theory Comput.* 2013. **9**. P. 3333–3341. doi: <https://doi.org/10.1021/ct301012h>
11. Міщенко А.М., Трунова О.К. Напівемпіричний розрахунок будови таутомерних форм аліфатичних β -кетоестерів. *Укр. хім. журн.* 2015. **81**, № 10. С. 73–80.
12. Мартыненко Л.И. Особенности комплексообразования редкоземельных элементов (III). *Успехи химии.* 1991. **60**. С. 1969–1998.
13. Ionova G., Rabbe C., Guillaumont R., Ionov S., Madic C., Krupa J.C., Guillauneux D. A donor–acceptor model of Ln(III) complexation with terdentate nitrogen planar ligands. *New J. Chem.* 2002. **26**. P. 234–242. doi: <https://doi.org/10.1039/B103996M>
14. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. Москва: Высш. шк., 1978. 304 с.

Поступило в редакцию 04.02.2019

REFERENCES

1. Skopenko, V. V., Amirkhanov, V. M., Sliva, T. Yu., Vasilchenko, I. S., Anpilova, E. L. & Garnovskii, A. D. (2004). Various types of metal complexes based on chelating β -diketones and their structural analogues. *Russ. Chem. Rev.*, 73, pp. 737-752. doi: <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n08ABEH000909>
2. Vigato, P. A., Peruzzo, V. & Tamburini, S. (2009). The evolution of β -diketone or β -diketophenol ligands and related complexes. *Coord. Chem. Revs.*, 253, pp. 1099-1201. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.07.013>
3. Wang, K.-Z. (2012). β -Diketonate. In *The rare earth elements: fundamentals and applications* (pp. 249-261). Chichester: Wiley.
4. Devi, R., Bala, M., Khatkar, S. P., Taxak, V. B. & Boora, P. (2016). Investigations of luminescent behavior and intramolecular energy transfer mechanism of europium(III) complexes with fluorinated β -ketoester ligand. *J. Fluorine Chem.*, 181, pp. 36-44. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.11.004>
5. Ivakha, N. B., Berezhnytska, O. S., Trunova, O. K., Savchenko, I. O., Smola, S. S. & Zheleznova, L. I. (2018). Allyl acetoacetate complexes of Nd(III), Er(III), Yb(III) as precursors of luminescent materials. *Ukr. khim. zhurn.*, 84, No. 3, pp. 3-12 (in Ukrainian).
6. Mishchenko, A. M. & Trunova, E. K. (2017). Study of complexation of lanthanide ions with methyl acetoacetate in water-ethanol solution. *Ukr. khim. zhurn.*, 83, No. 9, pp. 11-21 (in Ukrainian).
7. Dutt, N. K. & Rahut, S. (1969). Chemistry of lanthanons-XXIII. The formation constants of the ethyl acetoacetato complexes of rare earths. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, pp. 3177-3179. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(69\)80102-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(69)80102-8)
8. Mishchenko, A. M., Trunova, E. K. & Berezhnytska, A. S. (2015). Lanthanide complexes with allyl acetoacetate in mixed water-organic media: formation, stability and bonding. *J. Solution Chem.*, 44, pp. 2117-2128. doi: <https://doi.org/10.1007/s10953-015-0396-z>
9. Albert, A. & Serjeant, E. P. (1962). Ionization constants of acids and bases: a laboratory manual. London: Methuen.
10. Dutra, J. D. L., Filho, M. A. M., Rocha, G. B., Freire, R. O., Simas, A. M. & Stewart, J. J. P. (2013). Sparkle/PM7 lanthanide parameters for the modeling of complexes and materials. *J. Chem. Theory Comput.*, 9, pp. 3333-3341. doi: <https://doi.org/10.1021/ct301012h>
11. Mishchenko, A. M. & Trunova, E. K. (2015). Semiempirical calculation of the structure of the aliphatic β -ketoesters tautomers. *Ukr. khim. zhurn.*, 81, No. 10, pp. 73-80 (in Ukrainian).

12. Martynenko, L. I. (1991). Features of the complexation of trivalent rare earths. Russ. Chem. Rev., 60, pp. 1008-1022. doi: <https://doi.org/10.1070%2Frc1991v060n09abeh001125>
13. Ionova, G., Rabbe, C., Guillaumont, R., Ionov, S., Madic, C., Krupa, J. C. & Guillaneux, D. (2002). A donor-acceptor model of Ln(III) complexation with terdentate nitrogen planar ligands. New J. Chem., 26, pp. 234-242. doi: <https://doi.org/10.1039/B103996M>
14. Karapetyans, M. Kh. & Drakin, S. I. (1978). Structure of matter. Moscow: Vishchaya shkola (in Russian).

Received 04.02.2019

А.М. Мищенко, О.К. Трунова

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ
E-mail: a.m.mishchenko@ukr.net

ЗАЛЕЖНІСТЬ СТІЙКОСТІ β -ДИКАРБОНІЛЬНИХ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНІДІВ ВІД ЕНЕРГІЇ ЗВ'ЯЗКУ МЕТАЛ-ЛІГАНД

Методом рН-потенціометричного титрування у водно-етанольному розчині визначено константи утворення комплексів ряду лантанідів з ацетилацетоном, метил- і етилацетоацетатом. Показано, що їх стійкість корелює з енергією іонного зв'язку метал-ліганд, розрахованою з використанням напівемпіричного методу Sparkle/PM7. Вищі значення загальних констант утворення комплексів лантанідів з β -кетоестерами зумовлені посиленням електростатичної взаємодії метал-ліганд за рахунок зростання негативного заряду на карбонільних атомах кисню ліганду.

Ключові слова: комплекси лантанідів, β -дикарбонільні ліганди, константи утворення, іонний зв'язок, напівемпіричні розрахунки.

А.М. Mishchenko, E.K. Trunova

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev
E-mail: a.m.mishchenko@ukr.net

DEPENDENCE OF THE STABILITY OF LANTHANIDE β -DICARBONYL COMPLEXES ON THE METAL-LIGAND BOND ENERGY

The formation constants of the lanthanide complexes with acetylacetone, methyl, and ethyl acetoacetate are determined by pH-potentiometric titration in a water-ethanol solution. Their stability is shown to correlate with the energy of the metal-ligand ionic bond calculated using the semiempirical Sparkle/PM7 method. Higher values of the overall formation constants of the lanthanide complexes with β -ketoesters are caused by the strengthening of the metal-ligand electrostatic interaction due to an increase of the negative charge on the ligand carbonyl oxygen atoms.

Keywords: lanthanide complexes, β -dicarbonyl ligands, formation constants, ionic bonding, semiempirical calculations.