

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського
Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МІЩЕНКО АРТЕМ МАКСИМОВИЧ

УДК 546.650:[547.484.34+547.442]-386

ДИСЕРТАЦІЯ

ВПЛИВ ПРИРОДИ ЗАМІСНИКІВ ТА ЕЛЕКТРОННОЇ БУДОВИ МЕТАЛУ НА
СКЛАД, СТІЙКІСТЬ ТА ВЛАСТИВОСТІ β -ДИКАРБОНІЛЬНИХ КОМПЛЕКСІВ
ЛАНТАНІДІВ

02.00.01 – неорганічна хімія

10 – природничі науки, 102 – хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.



Міщенко А.М.

Науковий керівник: Трунова Олена Костянтинівна, доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник.

Київ – 2018

АНОТАЦІЯ

Міщенко А.М. Вплив природи замісників та електронної будови металу на склад, стійкість та властивості β -дикарбонільних комплексів лантанідів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 «Неорганічна хімія». – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 2018.

Дисертацію присвячено синтезу та дослідженню комплексів лантанідів з β -кетоестерами та β -дикетонами і встановленню кореляцій між складом, стійкістю та властивостями одержаних сполук залежно від природи замісників у β -дикарбонільному ліганді та електронної будови іонів Ln(III).

Проведено напів- та неемпіричні квантово-хімічні розрахунки енолів β -дикарбонільних сполук (ацетилацетону, метил-, етил-, пропіл- і алілацетоацетату). За їх результатами знайдено, що величина π -електронної делокалізації менша в хелатному фрагменті β -кетоестерів порівняно з β -дикетоном ацетилацетоном. При цьому будова вуглеводневого ланцюга алкоксильного замісника практично не впливає на розподіл електронної густини у фрагменті [OCC(H)COH] молекули.

Методом рН-потенціометрії досліджено комплексоутворення іонів Ln(III) з ацетилацетоном (acac), метил- (meacac) і етилацетоацетатом (etacac) у водно-етанольному розчині з масовою часткою C₂H₅OH 90 % при іонній силі $\mu = 0,1$ моль/л (LiCl) та $\mu \rightarrow 0$. Показано утворення *моно-*, *біс-* і *трис-*комплексів, для яких розраховано десяткові логарифми ступінчастих констант утворення $\lg k_n$ ($n = 1 \div 3$). На підставі знайдених значень $\lg k_n$ побудовано діаграми розподілу комплексних форм LnL_n від рН. Показано, що константи утворення β -кетоестератів Ln(III) вищі порівняно з відповідними ацетилацетонатами, що зумовлено більшим внеском ковалентної складової в зв'язок метал–ліганд за рахунок більшої поляризованості β -кетоестератних аніонів.

У діапазоні 283–296 К (10–23 °С) досліджено температурну залежність ступінчастих констант утворення комплексів La(III), Nd(III), Gd(III), Ho(III) і

Lu(III) з метилацетоацетатом. На підставі отриманих даних розраховано значення ΔH°_{298} і ΔG°_{298} для реакцій утворення *моно-* та *біс-*комплексів. Показано, що в ряду лантанідів величина $|\Delta H^\circ_{298}|$ зростає внаслідок зменшення іонного радіуса металу. Також визначено термодинамічні параметри реакції кислотної дисоціації метилацетоацетату: $\Delta H^\circ_{298} = 47,3$ кДж/моль, $\Delta S^\circ_{298} = -51,9$ Дж/(К·моль).

Методом електронної спектроскопії поглинання встановлено індивідуальні спектральні характеристики *моно-*, *біс-* і *трис-*комплексів метилацетоацетату з Nd(III), Ho(III), Er(III) і Tm(III) у водно-етанольному розчині. Показано, що сили осциляторів смуг надчутливих переходів зростають при переході від аква-іонів до *трис-*комплексів, що зумовлено як зростанням сумарної поляризованості лігандів, так і зниженням локальної симетрії координаційного поліедру іона Ln(III) по мірі того як молекули води заміщуються аніонами meacac^- .

Для комплексів LnL_3 (Ln = Nd, Ho, Tm; L = acac, meacac, etacac) у водно-етанольних розчинах знайдено, що величини нефелоксетичного відношення і параметру ковалентності зростають симбатно зі зростанням поляризованості β -дикарбонільних аніонів. На підставі аналізу спектрів високої роздільної здатності *трис-*комплексів неодиму показано, що координаційне число центрального іона в $\text{Nd}(\text{meacac})_3$, $\text{Nd}(\text{etacac})_3$ і $\text{Nd}(\text{acac})_3$ дорівнює 8, але симетрія координаційного поліедру в β -кетоестерах нижча, ніж в ацетилацетонаті Nd(III).

Методом рН-потенціометрії досліджено комплексоутворення іонів Ln(III) з алілацетоацетатом (alacac) у змішаному розчиннику, що складався з діоксану, води та етилацетату в об'ємному співвідношенні 5:3:2, при іонній силі $\mu = 0,1$ моль/л (KCl). Для систем Ln(III) – alacac зафіксовано утворення лише катіонних *моно-* і *біс-*комплексів. Ймовірно, *трис-*комплекси $\text{Ln}(\text{alacac})_3$ не утворюються внаслідок стеричних ускладнень, які виникають через наявність в молекулі ліганду довгого алільного вуглеводневого ланцюга.

У твердому стані синтезовано 17 гідроксокомплексів Ln(III) з аліфатичними β -кетоестерами загальної формули $\text{LnL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (L = meacac, etacac, alacac), 2 змішанолігандних комплекси La(III) $\text{La}(\text{meacac})_2\text{X}\cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ (X = NO_3 , CH_3COO ; n

= 1, 2) та 3 комплекси з метакрилацетофеноном $\text{Ln}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Ho}, \text{Yb}$), 15 з яких одержано вперше. Методами хімічного та термічного аналізу, ІЧ-спектроскопії, спектроскопії дифузного відбиття та люмінесцентної спектроскопії встановлено їх склад, будову, термічні і спектрально-люмінесцентні властивості.

Методом TGA-MS вперше досліджено термодеструкцію комплексів $\text{LaL}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{meacac}, \text{etacac}, \text{alacac}$), $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ і $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ в інтервалі температур 25–900 °С в атмосфері гелію. Показано, що в залежності від ліганду дегідратація гідроксокомплексів $\text{La}(\text{III})$ відбувається в температурному діапазоні 120–180 (meacac), 120–190 (etacac) та 110–160 °С (alacac), а втрата маси відповідає відщепленню однієї молекули води. Розклад змішанолігандних комплексів розпочинається в інтервалі температур 60–100 °С з відщеплення метанолу. У випадку $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ процес деструкції супроводжується частковим окисненням метанолу до вуглекислого газу за рахунок відновлення нітрат-аніона до оксиду азоту(IV). Подальше зростання температури до 300–400 °С призводить до деструкції органічних частин комплексів з виділенням низькомолекулярних кисневмісних органічних сполук (альдегідів, кетонів, спиртів), вуглекислого газу та води. При температурах ~500 °С всі досліджені комплекси $\text{La}(\text{III})$ повністю розкладаються з утворенням оксокарбонату $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, що встановлено за ІЧ-спектрами продуктів піролізу. При подальшому нагріванні зразків до 850 °С відбувається поступовий розклад $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ до La_2O_3 з виділенням CO_2 .

У наближені PBE0/ECР46(60)MWB+DZV(d,p) проведено нормально-координатний аналіз моно-комплексів $\text{LnL}(\text{OH})_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}$; $\text{L} = \text{acac}, \text{meacac}, \text{etacac}, \text{alacac}$), на підставі якого виконано віднесення смуг коливань лігандів у експериментальних ІЧ-спектрах β -кетоестератів $\text{Ln}(\text{III})$ в діапазоні 400–1700 cm^{-1} . Показано, що величина спряження в хелатних циклах комплексів $\text{Ln}(\text{III})$ з β -кетоестерами менша, ніж в аналогічних β -дикетонатах. Встановлено, що в β -кетоестерах $\text{Ln}(\text{III})$ при збільшенні порядкового номера металу спостерігається

зростання величини π -електронної делокалізації в естерній C(O)O-групі лігандів внаслідок посилення поляризуючої дії центрального іона.

На підставі положення максимумів смуг молекулярної люмінесценції в спектрах флуоресценція та фосфоресценції комплексів La(III) визначено вертикальну енергію ΔE випромінювальних переходів $S_1 \rightarrow S_0$ та $T_1 \rightarrow S_0$. Для гідроксокомплексів $\text{La}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ і $\text{La}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ незалежно від радикалу алкоксильної групи $\Delta E(S_1 \rightarrow S_0) = 23200 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E(T_1 \rightarrow S_0) \approx 20400 \text{ cm}^{-1}$. Це вказує на те, що будова вуглеводневого ланцюга алкоксильної групи β -кетоестератного ліганду практично не впливає на величину енергії збуджених станів, локалізованих на органічному ліганді. У спектрах флуоресценції та фосфоресценції змішанолігандних комплексів La(III) з метилацетоацетатом та нітрат- або ацетат-іонами максимум смуги зміщується у порівнянні зі спектром гідроксокомплексу, причому для $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ спостерігається гіпсохромне зміщення, а для $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ – батохромне. Це свідчить про однаковий вплив додаткового ліганду на енергію збуджених станів різної мультиплетності.

Ключові слова: комплекси лантанідів, β -кетоестери, константи утворення, надчутливі переходи, люмінесценція, ІЧ-спектри, термічний аналіз.

SUMMARY

Mishchenko A.M. Effect of substituents and electronic structure of metal on composition, stability and properties of the lanthanide β -dicarbonyl complexes. – Manuscript.

Thesis for a candidate degree in the specialty 02.00.01 – inorganic chemistry. – V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev, 2018.

The thesis is devoted to the synthesis and study of the lanthanide complexes with β -ketoesters and β -diketones and determination of correlations between composition, stability and properties of obtained compounds depending on the nature of substituents in the β -dicarbonyl ligand and the electronic structure of the Ln(III) ions.

Semiempirical and *ab initio* calculations were carried out for the enols of β -dicarbonyl compounds (acetylacetone, methyl, ethyl, propyl and allyl acetoacetate). According to their results, the value of π -electron delocalization was found to be smaller in the chelate fragment of the β -ketoesters compared to β -diketone acetylacetone. It was also found that the distribution of electron density in the [OCC(H)COH] fragment is almost unaffected by the structure of hydrocarbon chain of the alkoxy substituent.

The complexation of the Ln(III) ions with acetylacetone (acac), methyl (meacac) and ethyl acetoacetate (etacac) in the water-alcoholic (90 % w/w C₂H₅OH) solution at ionic strengths of $\mu = 0.1$ mol/L (LiCl) and $\mu \rightarrow 0$ was studied by pH-potentiometry. The formation of *mono*-, *bis*- and *tris*-complexes was shown and the decimal logarithms of their stepwise formation constants $\lg k_n$ ($n = 1\div 3$) were determined. Based on the $\lg k_n$ values, the diagrams of distribution of the LnL_n complexes upon pH were drawn. It was shown that the Ln(III) β -ketoesterates are more stable in comparison with corresponding acetylacetonates due to greater value of covalent contribution in the metal–ligand bond, which is caused by higher polarizability of the β -ketoesterate ligands.

Temperature dependence of the formation constants of the La(III), Nd(III), Gd(III), Ho(III) and Lu(III) complexes with methyl acetoacetate was studied in the 283–296 K (10–23 °C) range. Based on this data, the ΔH°_{298} and ΔG°_{298} values were calculated for the formation reactions of the *mono*- and *bis*-complexes. The $|\Delta H^\circ_{298}|$ value was shown to increase in the lanthanide series due to decrease of the metal ionic radius. Thermodynamic parameters were also determined for the acid dissociation reaction of methyl acetoacetate: $\Delta H^\circ_{298} = 47.3$ kJ/mol, $\Delta S^\circ_{298} = -51.9$ J/(K·mol).

Individual spectral characteristics of *mono*-, *bis*- and *tris*-complexes of methyl acetoacetate with Nd(III), Ho(III), Er(III) and Tm(III) were evaluated by absorption spectroscopy in the water-alcoholic solution. Oscillator strengths of hypersensitive transitions were found to increase when passing from aqua-ions to *tris*-complexes due to increase of overall ligand polarizability and decrease of local symmetry of the

Ln(III) coordination polyhedron as water molecules being substituted with the meacac⁻ anions.

The values of the nephelauxetic ratio and covalency parameter for the LnL₃ complexes (Ln = Nd, Ho, Tm; L = acac, meacac, etacac) in the water-alcoholic solutions were found to increase symbatically with increase of polarizability of β-dicarbonyl anions. Analysis of high-resolution spectra of neodymium *tris*-complexes has shown that coordination number of the central ion in Nd(meacac)₃, Nd(etacac)₃ and Nd(acac)₃ is 8 but the symmetry of coordination polyhedron is lower in the β-ketoesterate complexes in comparison with Nd(III) acetylacetonate.

The complexation of the Ln(III) ions with allyl acetoacetate (alacac) in the mixed dioxane – water – ethyl acetate (5:3:2 vol. ratio) medium at ionic strengthes of μ = 0.1 mol/L (KCl) was studied by pH-potentiometry. Formation of cationic *mono*- and *bis*-complexes was only detected in the Ln(III) – alacac systems. Probably, *tris*-complexes do not form due to steric hindrances caused by long allylic hydrocarbon chain in the ligand molecule.

In the solid state 17 Ln(III) hydroxo-complexes with aliphatic β-ketoesters of general formula LnL₂OH·H₂O (L = meacac, etacac, alacac), 2 lanthanum mixed-ligand complexes La(meacac)₂X·nCH₃OH (X = NO₃, CH₃COO; n = 1, 2) and 3 complexes with methacrylacetophenone Ln(mphpd)₃·2H₂O (Ln = Pr, Ho, Yb), among which 15 were obtained for the first time, were synthesized. Their composition, structure, thermal and spectral-luminescent properties were determined by chemical and thermal analysis, IR, diffuse reflectance and luminescent spectroscopy.

Thermal destruction of LaL₂OH·H₂O (L = meacac, etacac, alacac), La(meacac)₂NO₃·2CH₃OH and La(meacac)₂(CH₃COO)·CH₃OH was studied for the first time by TGA-MS in the temperature range of 25–900 °C in the helium dynamic atmosphere. Depending on the ligand dehydration of the hydroxo-complexes takes place in the 120–180 (meacac), 120–190 (etacac) or 110–160 °C (alacac) temperature range and the mass loss corresponds with the detachment of one water molecule. Decomposition of mixed-ligand complexes starts with the detachment of methanol in the 60–100 °C range. For La(meacac)₂NO₃·2CH₃OH the decomposition process is

attended with oxidation of methanol to carbon dioxide due to reduction of the nitrate-ion to nitrogen dioxide. Further heating to 300–400 °C leads to destruction of organic parts of the complexes attended with the release of low-molecular oxygen-containing organic compounds (aldehydes, ketones, alcohols), carbon dioxide and water. At ~500 °C all La(III) complexes under study totally decompose yielding oxycarbonate $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, which was established by IR spectroscopy. Under further heating to 850 °C oxycarbonate gradually decomposes to La_2O_3 liberating CO_2 .

Normal mode analysis of La(III) and Lu(III) *mono*-complexes with methyl, ethyl and allyl acetoacetate was performed at the PBE0/ECP46(60)MWB+DZV(d,p) level of theory. On the basis of its results band assignment of the ligand vibrations in the experimental IR spectra of the Ln(III) β -ketoesterates in the 400–1700 cm^{-1} region was made. It was shown that the degree of conjugation in the chelate rings of the Ln(III) complexes with β -ketoesters is lower in comparison with corresponding β -diketones. It was found that the value of π -electronic delocalization in the ligand esteric C(O)O group of the Ln(III) β -ketoesterates increases in the lanthanide series due to increase of polarization ability of the Ln(III) ion.

Vertical energies ΔE of the $S_1 \rightarrow S_0$ and $T_1 \rightarrow S_0$ transitions were evaluated on the basis of position of band maxima in the fluorescence and phosphorescence spectra of the La(III) complexes. For hydroxo-complexes $\text{La}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $\text{La}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ regardless of alkoxy group radical $\Delta E(S_1 \rightarrow S_0) = 23200 \text{ cm}^{-1}$ and $\Delta E(T_1 \rightarrow S_0) \approx 20400 \text{ cm}^{-1}$. It indicates that the energies of the excited ligand-localized states are almost unaffected by the structure of hydrocarbon chain of the alkoxy substituent. In the fluorescence and phosphorescence spectra of La(III) mixed-ligand complexes with methyl acetoacetate and nitrate- or acetate-ions the band maximum is shifted compared to the spectrum of hydroxo-complex: hypochromic shift is observed for $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ and bathochromic – for $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$. It indicates that auxiliary ligand has an identical effect on the energy of excited states with different multiplicity.

Keywords: lanthanide complexes, β -ketoesters, formation constants, hypersensitive transitions, luminescence, IR spectra, thermal analysis.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Міщенко А.М.** Комплекси гольмію(III) з ненасиченими β -дикетонами та металополімери на їх основі / А.М. Міщенко, О.С. Бережницька, О.К. Трунова // Укр. хим. журн. – 2013. – Т. 79. – № 10. – С. 80–86. (*Особистий внесок здобувача: синтез комплексів, участь в обробці результатів експерименту, розрахунок спектральних характеристик комплексів, участь у підготовці рукопису статті*).
2. **Mishchenko A.** Novel ytterbium(III) β -diketonate with unsaturated substituent as a precursor of NIR-emitting materials / A. Mishchenko, A. Berezhnytska, E. Trunova, I. Savchenko // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2014. – V. 590. – P. 66–72. (*Особистий внесок здобувача: синтез комплексів, участь в обробці результатів експерименту, участь у підготовці рукопису статті*).
3. **Mishchenko A.M.** Tendency of the nephelauxetic effect to vary in a series of lanthanide complexes with allyl acetoacetate / A.M. Mishchenko, E.K. Trunova, A.S. Berezhnytskaya, A.A. Rogovtsov // J. Appl. Spectrosc. – 2015. – V. 81. – P. 905–911. (*Особистий внесок здобувача: дослідження процесів комплексоутворення та узагальнення їх результатів, розрахунок спектральних характеристик комплексів, підготовка рукопису статті*).
4. Savchenko I. New nanosized systems of polymer metal complexes based β -diketones and lanthanides for electroluminescent devices // Nanoplasmonics, nanooptics, nanocomposites, and surface studies. Selected proceedings of the second FP7 conference and the third international summer school nanotechnology: from fundamental research to innovations, August 23-30, 2014, Yaremche-Lviv, Ukraine. Eds. O. Fesenko, L. Yatsenko / I. Savchenko, A. Berezhnytska, **A. Mishchenko**. – Springer International Publishing, 2015. – P. 433–443. (*Особистий внесок здобувача: синтез комплексів, розрахунок спектральних характеристик комплексів*).
5. **Міщенко А.М.** Напівемпіричний розрахунок будови таутомерних форм аліфатичних β -кетоестерів / А.М. Міщенко, О.К. Трунова // Укр. хим. журн. –

2015. – Т. 81. – № 10. – С. 73–80. (*Особистий внесок здобувача*: проведення квантово-хімічних розрахунків, обробка їх результатів, написання статті).
6. **Mishchenko A.M.** Lanthanide complexes with allyl acetoacetate in mixed water-organic media: formation, stability and bonding / A.M. Mishchenko, E.K. Trunova, A.S. Berezhnytska // *J. Solution Chem.* – 2015. – V. 44. – P. 2117–2128. (*Особистий внесок здобувача*: дослідження процесів комплексоутворення та узагальнення їх результатів, розрахунок спектральних характеристик комплексів, підготовка рукопису статті).
 7. **Mishchenko A.M.** Nephelauxetic effect in the lanthanide complexes with methyl acetoacetate / A.M. Mishchenko, E.K. Trunova // *Spectrosc. Lett.* – 2016. – Vol. 49. – P. 619–625. (*Особистий внесок здобувача*: дослідження процесів комплексоутворення та узагальнення їх результатів, розрахунок спектральних характеристик комплексів, написання статті).
 8. **Міщенко А.М.** Комплексоутворення іонів лантанідів з метилацетоацетатом у водно-етанольному розчині / А.М. Міщенко, О.К. Трунова // *Укр. хим. журн.* – 2017. – Т. 83. – № 9. – С. 11–21. (*Особистий внесок здобувача*: дослідження процесів комплексоутворення та узагальнення їх результатів, розрахунок спектральних характеристик комплексів, написання статті).
 9. **Mishchenko A.M., Berezhnytska O.S., Trunova O.K.** Novel ytterbium(III) β -diketonates as a precursors of NIR-emitting materials / A.M. Mishchenko, O.S. Berezhnytska, O.K. Trunova // *Abstracts of 9th International Conference on Electronic Processes in Organic Materials (May 20–24, 2013, Lviv, Ukraine).* – P. 139–140.
 10. **Міщенко А.М.** Комплексоутворення іонів лантанідів з алілацетоацетатом у водних розчинах / А.М. Міщенко, О.С. Бережницька, О.К. Трунова // *Хімічні проблеми сьогодення: тези доповідей VIII Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю (17–20 березня 2014 р., м. Донецьк).* – С. 24.
 11. **Міщенко А.М.** Ковалентність зв'язку у лантанідних комплексах алілацетоацетату / А.М. Міщенко, О.К. Трунова, О.С. Бережницька // *Збірка*

тез доповідей V Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (9–11 квітня 2014 р., м. Київ). – С. 41.

12. **Міщенко А.М.** Поляризаційний внесок у зв'язок метал-ліганд в лантанідних комплексах алілацетоацетату / А.М. Міщенко, О.К. Трунова, О.С. Бережницька, О.О. Роговцов // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених: тези доповідей (7–11 вересня 2014 року, м. Одеса). – С. 57.
13. **Міщенко А.М.** Нормально-координатний аналіз метилацетоацетату / А.М. Міщенко, О.К. Трунова // Хімічні проблеми сьогодення: збірник тез доповідей IX Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю (29–30 березня 2016 р., м. Вінниця). – С. 39.
14. **Міщенко А.М.** Вплив іона металу та ліганду на стійкість β -дикарбонільних комплексів лантанідів у розчині / А.М. Міщенко, О.К. Трунова // Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (17–18 листопада 2016 року): збірник тез доповідей. – Київ, 2016. – С. 11.
15. **Міщенко А.М.** Дослідження комплексу La(III) з метилацетоацетатом // Проблеми та досягнення сучасної хімії: Збірник тез доповідей XIX Наукової молодіжної конференції (м. Одеса, 26–28 квітня 2017 року). – С. 77.
16. **Mishchenko A.M., Trunova E.K., Berezhnytska A.S., Smola S.S.** NIR-emitting Yb(III) and Nd(III) complexes with alkyl esters of acetoacetic acid / A.M. Mishchenko, E.K. Trunova, A.S. Berezhnytska, S.S. Smola // Abstracts of 11th International Conference on Electronic Processes in Organic Materials (May 21–25, 2018, Ivano-Frankivsk, Ukraine). – P. 180.

Опубліковані праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

1. **Міщенко А.М.** Неемпіричне дослідження будови та спектральних характеристик таутомерів метилацетоацетату // Укр. хим. журн. – 2016. – Т. 82. – № 5. – С. 15–28.

2. **Мищенко А.М.** Радиальные интегралы перекрывания и ковалентность связи в комплексах лантаноидов с O-донорными лигандами / **А.М. Мищенко**, Е.К. Трунова, А.С. Бережницкая // Свиридовские чтения. – 2016. – Вып. 12. – С. 96–102. (*Особистий внесок здобувача: проведення квантово-хімічних розрахунків, обробка їх результатів, написання статті*).

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень та скорочень	15
Вступ	18
Розділ 1. Огляд літератури	24
1.1. Загальна характеристика β -дикарбонільних сполук	24
1.2. Комплекси лантанідів з β -дикарбонільними лігандами	25
1.2.1. Склад та стійкість β -дикарбонільних комплексів лантанідів у розчинах	26
1.2.2. Будова β -дикетонатних комплексів лантанідів у твердому стані	28
1.3. Особливості люмінесценції β -дикетонатів лантанідів	39
1.4. Висновки до розділу 1	42
Розділ 2. Експериментальна частина	44
2.1. Вихідні речовини	44
2.2. Методики визначення констант утворення комплексів Ln(III) у розчинах	44
2.2.1. рН-потенціометричне титрування	44
2.2.2. Електронна спектроскопія поглинання	46
2.3. Методика визначення термодинамічних параметрів реакцій комплексоутворення Ln(III) з метилацетоацетатом	47
2.4. Синтез та ідентифікація координаційних сполук Ln(III)	50
2.4.1. Гідроксокомплекси Ln(III) з β -кетоестерами	50
2.4.2. Змішанолігандні комплекси Ln(III)	52
2.4.3. Комплекси Ln(III) з метакрилацетофеноном	53
2.4.4. Методики синтезу комплексів	54
2.5. Експериментальні методи дослідження комплексів Ln(III)	56
2.6. Деталі квантово-хімічних розрахунків	58
2.7. Висновки до розділу 2	59

Розділ 3. Квантово-хімічні розрахунки енольних таутомерів	
β-дикарбонільних сполук	60
3.1. Напівемпіричні розрахунки енолів алкілацетоацетатів	60
3.2. Неемпіричні розрахунки енолів ацетилацетону, метил- і етилацетоацетату	63
3.3. Висновки до розділу 3	65
Розділ 4. Дослідження комплексоутворення іонів Ln(III) з	
β-дикарбонільними лігандами у розчинах	66
4.1. Комплекси Ln(III) з ацетилацетоном, метил- і етилацетоацетатом	66
4.1.1. Дослідження комплексоутворення методом рН-потенціометрії	66
4.1.2. Дослідження комплексоутворення методом електронної спектроскопії поглинання	79
4.2. Комплекси Ln(III) з алілацетоацетатом	90
4.3. Висновки до розділу 4	94
Розділ 5. Дослідження координаційних сполук Ln(III) з β-дикарбонільними	
лігандами у твердому стані	96
5.1. Термічний аналіз комплексів	96
5.2. ІЧ-спектри комплексів	106
5.2.1. Гідроксокомплекси La(III), Gd(III) і Lu(III) з β-кетоестерами	106
5.2.2. Змішанолігандні комплекси La(III)	114
5.2.3. Комплекси Ln(III) з метакрилацетофеноном	116
5.3. Спектрально-люмінесцентні властивості комплексів	117
5.4. Висновки до розділу 5	129
Висновки	130
Список використаних джерел	133
Додатки	155

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ас – ацетат

асас – ацетилацетон

alacac – алілацетоацетат

etacac – етилацетоацетат

meacac – метилацетоацетат

mhrpd – метакрилацетофенон

ргасас – пропілацетоацетат

а.о.м. – атомна одиниця маси

а.о.е. – атомна одиниця енергії

ВЗМО – верхня заповнена молекулярна орбіталь

ВМВЗ – внутрішньомолекулярний водневий зв'язок

ЕСКП – енергія стабілізації кристалічним полем

ЕСП – електронний спектр поглинання

ІЧ – інфрачервоний

КЧ – координаційне число

НВМО – нижня вакантна молекулярна орбіталь

НЧП – надчутливий перехід

СДВ – спектр дифузного відбиття

УФ – ультрафіолетовий

DFT – теорія функціоналу густини

DTA – диференціальний термічний аналіз

DTG – диференціальна термогравіметрія

EDX – енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія

НОМА – індекс ароматичності (модель гармонічного осцилятора)

KTZVP – тричі розщеплений базис сімейства Карлсруе з доданим набором поляризаційних функцій

MP2 – теорія збурення Меллера–Плессета 2-го порядку

PBE0 – гібридний функціонал Пердю–Бурке–Ернзергофа

PM7 – параметрична модель № 7

TG – термогравіметрія

TGA-MS – термогравіметричний аналіз з мас-спектрометричним детектуванням продуктів

L – ліганд

Ln – лантанід

R – радикал

β -dik – β -дикетон

A – оптична густина

a, b – коефіцієнти рівнянь регресії

a_{H^+} – активність іонів водню (моль/л)

C – загальна молярна концентрація (моль/л)

E – енергія

ΔG – зміна вільної енергії Гіббса (кДж/моль)

ΔH – зміна ентальпії (кДж/моль)

ΔH_f – теплота утворення (кДж/моль)

k_a – константа кислотної дисоціації (моль/л)

k_n – концентраційні ступінчасті константи утворення комплексів (л/моль)

k_n° – термодинамічні ступінчасті константи утворення комплексів (л/моль)

K_f – силова стала (мдин/Å)

[L⁻] – концентрація вільного ліганду L⁻ (моль/л)

Δm – втрата маси (%)

m/z – відношення маси іона до його заряду

n – показник заломлення

\tilde{n} – функція утворення

pH_B – покази рН-метра у змішаному розчиннику

P, p – сила осцилятора електронного переходу

q – маллікеновський заряд на атомі

R – довжина зв'язку (Å)

ΔS – зміна ентропії (кДж/(моль·К))

S – сила нормалізованого електростатичного відштовхування (см^{-1})

S_R – радіальні інтеграли перекривання

T – абсолютна температура (К)

t – температура ($^{\circ}\text{C}$)

W – кратність зв'язку (індекс Вайберга)

z – заряд іона

z/r – іонний потенціал (пм^{-1})

α – поляризованість (Å^3)

α_n – ступінь утворення комплексної форми LnL_n

β – нефелоксетичне відношення

δ – параметр ковалентності

Δ – поправка для активності іонів водню у змішаному розчиннику

ϵ – діелектрична проникність розчинника

ϵ_M – молярний коефіцієнт поглинання

θ – двогранний кут ($^{\circ}$)

λ – довжина хвилі (нм)

μ – іонна сила розчину (моль/л)

ν – хвильове число (см^{-1})

τ – час життя люмінесценції (нс)

ВСТУП

Актуальність теми. Завдяки своїм унікальним люмінесцентним властивостям (вузькі смуги випромінювання, потенційно високі квантові виходи тощо) координаційні сполуки лантанідів (Ln) з органічними лігандами знаходять широке застосування у багатьох галузях науки і техніки. Одним з найбільш досліджених класів цих сполук є алифатичні та ароматичні β-дикетонати Ln(III). В той же час, значно менше вивчені комплекси лантанідів з β-кетоестерами та ненасиченими β-дикетонами. Зокрема в літературі наявні протиріччя щодо складу β-кетоестератів Ln(III) у змішаних водно-органічних розчинниках, а також практично не досліджено вплив алкоксильних груп лігандів на стійкість та спектрально-люмінесцентні властивості β-кетоестератних комплексів порівняно з відповідними β-дикетонатами.

Для β-дикарбонільних комплексів більшості лантанідів характерною є 4*f*-люмінесценція, зумовлена випромінювальними електронними переходами зі збудженого резонансного рівня іона Ln(III). У свою чергу, активація резонансного рівня відбувається шляхом перенесення енергії електронного збудження з нижчого триплетного рівня ліганду. Особливістю лантанідів є значне екранування 4*f*-електронів від дії поля лігандів заповненими зовнішніми 5*s*²5*p*⁶-оболонками, а також суттєва величина спін-орбітальної взаємодії, внаслідок чого характер та енергія резонансного рівня залежить, головним чином, від електронної конфігурації 4*f*-підрівня іона Ln(III). Відомо, що висока ефективність передачі збудження з ліганду на іон металу разом з низькою ймовірністю безвипромінювальної дезактивації резонансного рівня є однією з головних вимог для одержання лантанідних комплексів з високим квантовим виходом люмінесценції. При цьому ефективність процесу перенесення енергії з ліганду на іон металу визначається в основному різницею енергій резонансного та триплетного рівнів, яку можна цілеспрямовано змінювати, з одного боку – вводячи різні замісники в молекулу β-дикарбонільної сполуки, а з іншого – шляхом підбору іона Ln(III).

Таким чином, встановлення кореляцій між складом, стійкістю та властивостями β -дикарбонільних комплексів лантанідів залежно від природи замісників при хелатному фрагменті ліганду та електронної будови іонів Ln(III) є актуальною науковою задачею не лише з теоретичної, але і практичної точки зору.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано у відділі гетерофазного синтезу неорганічних сполук та матеріалів Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України відповідно до плану науково-дослідних робіт: «Нові типи нанокompозитних систем поліфункціональної дії на основі лантанідвмісних інфрачервоних випромінювачів. Розділ 2. «Відпрацювання технологічних аспектів одержання створених інфрачервоних випромінювачів» в рамках Державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» на 2010–2014 роки» (№ держ. реєстрації 0110U004670, 2010–2014 рр.); «Гетерофазний синтез (CVD-, темплатний) нових лігандів і координаційних сполук Ge, Mo, Gd, Yb – прекурсорів функціональних матеріалів» (296Е) (№ держ. реєстрації 0112U002294, 2012–2014 рр.); «Синтез, дослідження та властивості металополімерних комплексів *d*- та *f*-металів» (Ф54./165-2013) в рамках спільного проекту Державного фонду фундаментальних досліджень «ДФФД – БРФФД – 2013» (№ держ. реєстрації 0113U005367, 2013–2014 рр.); «Створення нових гетерополюмерних та різнолігандних комплексів *3d*- та *4f*-металів з фосфор- та тіо-вмісними комплексонами, β -дикетонами для отримання композитних та гібридних матеріалів з біохімічними, електропровідними, люмінесцентними властивостями» (304Е) (№ держ. реєстрації 0115U002223, 2015–2018 рр.). Роботу виконано за підтримки стипендії Президента України для молодих вчених (2016–2018 рр.).

Мета і завдання дослідження. *Мета роботи* полягала у синтезі та дослідженні комплексів лантанідів з β -кетоестерами та β -дикетонами і встановленні кореляцій між складом, стійкістю та властивостями одержаних

сполук залежно від природи замісників у β -дикарбонільному ліганді та електронної будови іонів Ln(III).

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- синтезувати β -кетоестератні та β -дикетонатні комплекси Ln(III);
- встановити склад, стійкість та області існування комплексів Ln(III) з β -дикарбонільними лігандами у розчинах;
- виділити у твердому стані β -дикарбонільні координаційні сполуки Ln(III), встановити їх склад, будову, термічні та спектрально-люмінесцентні властивості;
- дослідити вплив природи замісників при хелатному фрагменті лігандів та електронної будови іона Ln(III) на склад, стійкість, будову і фізико-хімічні властивості комплексів у розчинах та твердому стані;
- провести квантово-хімічне моделювання як самих лігандів, так і лантанідних комплексів для пояснення одержаних залежностей.

Об'єкти дослідження: комплекси лантанідів з β -кетоестерами (метил-, етил-, алілацетоацетат) та β -дикетонами (ацетилацетон, метакрилацетофенон).

Предмет дослідження: синтез, будова та властивості β -дикарбонільних комплексів лантанідів.

Методи дослідження. Визначення складу, стійкості, областей існування та будови комплексів у розчинах проведено за допомогою методів рН-метричного титрування та електронної спектроскопії поглинання. Хімічний та сольватний склад координаційних сполук встановлено за допомогою елементного аналізу та термогравіметрії. Будову комплексів досліджено методом ІЧ-спектроскопії. Спектрально-люмінесцентні властивості координаційних сполук вивчено з використанням методів спектроскопії дифузного відбиття та люмінесцентної спектроскопії. Квантово-хімічне моделювання β -дикарбонільних лігандів та лантанідних комплексів на їх основі проведено з використанням напівемпіричних (PM7) та неемпіричних (MP2, DFT/PBE0) розрахункових методів.

Наукова новизна одержаних результатів. Детально вивчено процес комплексоутворення іонів Ln(III) з ацетилацетоном, метил-, етил- і алілацетоацетатом (31 система метал–ліганд, 21 з яких досліджено вперше) у водно-органічних розчинниках (етанол–вода, діоксан–вода–етилацетат). В залежності від рН доведено утворення комплексів різного лігандного складу LnL_n ($n = 1, 2, 3$), для яких визначено константи утворення та області існування. Встановлено, що *трис*-комплекси Ln(III) з метил- і етилацетоацетатом, незважаючи на схильність β -кетоестератів лантанідів до гідролізу, є стабільними у змішаному водно-етанольному розчиннику з вмістом етанолу 90 % мас. і домінують в розчині при $\text{pH} > 7$. Визначено вплив замісників у молекулах лігандів на стійкість β -дикарбонільних комплексів і доведено, що вищі значення констант утворення комплексів Ln(III) з метил- і етилацетоацетатом порівняно з відповідними ацетилацетонатами зумовлені більшим внеском ковалентної складової в зв'язок метал–ліганд за рахунок більшої поляризованості β -кетоестератних аніонів. Вперше визначено стандартні теплоти реакцій утворення *моно*- і *біс*-комплексів La(III) , Nd(III) , Gd(III) , Ho(III) і Lu(III) з метилацетоацетатом у розчині.

У твердому стані одержано 22 комплексні сполуки Ln(III) з аліфатичними β -кетоестерами та метакрилацетофеноном, з яких 15 комплексів синтезовано вперше, визначено їх склад, будову та спектрально-люмінесцентні характеристики. Встановлено вплив іонного радіуса Ln(III) та природи замісників у β -дикарбонільних лігандах на електронну будову комплексів і показано, що в β -кетоестерах Ln(III) при збільшенні порядкового номера металу спостерігається зменшення величини спряження в хелатних фрагментах та її зростання в естерній групі лігандів внаслідок посилення поляризуючої дії центрального іона.

Методом TGA-MS вперше досліджено термодеструкцію комплексів La(III) з β -кетоестерами в інтервалі температур 25–900 °С в атмосфері гелію і встановлено основні газоподібні та тверді продукти піролізу.

Вперше проведено нормально-координатний аналіз комплексів La(III) і Lu(III) з метил-, етил- і алілацетоацетатом, на підставі якого виконано віднесення смуг коливань лігандів у експериментальних ІЧ-спектрах β-кетоестератів Ln(III).

Практичне значення одержаних результатів. Розроблені методи синтезу β-кетоестератів Ln(III) дозволяють цілеспрямовано одержувати сполуки заданого складу для всього ряду металів незалежно від природи алкоксильного замісника в молекулі ліганду. Результати проведеного нормально-координатного аналізу модельних β-кетоестератів Ln(III) можуть бути використані при інтерпретації ІЧ-спектрів комплексів лантанідів з іншими естерами ацетооцтової кислоти. Результати роботи суттєво доповнюють знання в області координаційної хімії комплексів лантанідів з аліфатичними β-кетоестерами та ненасиченими β-дикетонами і можуть бути використані при підготовці курсу лекцій з координаційної хімії лантанідів, довідникових матеріалів та монографій.

Особистий внесок здобувача. Аналіз літературних даних, основний об'єм експериментальної роботи та квантово-хімічних розрахунків, а також обробка і аналіз одержаних результатів виконані здобувачем особисто. Постановка мети та завдань дослідження і обговорення його результатів проведено разом з науковим керівником д.х.н., ст.н.с. Труною О.К. та к.х.н. Бережницькою О.С. Спектри дифузного відбиття комплексів записано разом з к.х.н. Роговцовим О.О. Диференціально-термічний аналіз комплексів з метакрилацетофеноном проведено спільно з к.х.н., ст.н.с. Железною Л.І. Термогравіметричне та мас-спектрометричне дослідження комплексів з β-кетоестерами зроблено в співпраці з к.х.н. Саватєєвим О.С. та Фьолкель А. (Інститут колоїдних та поверхневих явищ Товариства Макса Планка, м. Потсдам, Німеччина). Спектри люмінесценції комплексів записано разом з к.х.н. Смолою С.С. (Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, м. Одеса).

Апробація роботи. Основні результати дослідження були представлені на VIII та IX Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (Донецьк, 2014; Вінниця, 2016), V Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих

вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2014), XIX Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених (Одеса, 2014), XIX Науковій молодіжній конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (Одеса, 2017), 9th and 11th International Conference on Electronic Processes in Organic Materials (Львів, 2013; Івано-Франківськ, 2018), конференціях молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (Київ, 2012, 2014, 2016).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 10 статей, з яких 3 – у вітчизняних фахових журналах і 5 – у зарубіжних виданнях, що індексуються основними світовими наукометричними базами, та 8 тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 основних розділів, висновків, списку використаних джерел (215 найменувань) та 3 додатків. Матеріали дисертації викладено на 162 сторінках і включають 41 таблицю та 64 рисунок.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

У даному розділі проведено аналіз наявних у науковій літературі даних щодо впливу катіона Ln(III) та замісників у молекулі β-дикарбонільного ліганду на будову і властивості комплексів лантанідів з β-дикетонами та β-кетоестерами.

1.1. Загальна характеристика β-дикарбонільних сполук

β-Дикарбонільними сполуками називаються органічні речовини загальної формули $R^1C(O)CH(R^3)C(O)R^2$. В залежності від типу заміщення при СО-групах розрізняють власне β-дикетони (R^1 і R^2 – вуглеводневі радикали, переважно алкільні, арильні, а також гетероциклічні), β-кетоестери (R^1 – вуглеводневий, R^2 – алкоксильний радикал), естери маленової кислоти (R^1 і R^2 – алкоксильні радикали) та інші класи β-дикарбонільних сполук.

β-Дикарбонільні сполуки проявляють кето-енольну таутомерію і можуть існувати у двох таутомерних формах (рис. 1.1) [1, 2]. Спряження подвійних зв'язків C=O і C=C зумовлює плоску будову фрагмента [OCC(H)COH] в енольних таутомерах [3–5], причому *цис*-ізомери стійкіші, ніж *транс*-ізомери за рахунок утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку (ВМВЗ) [6, 7].

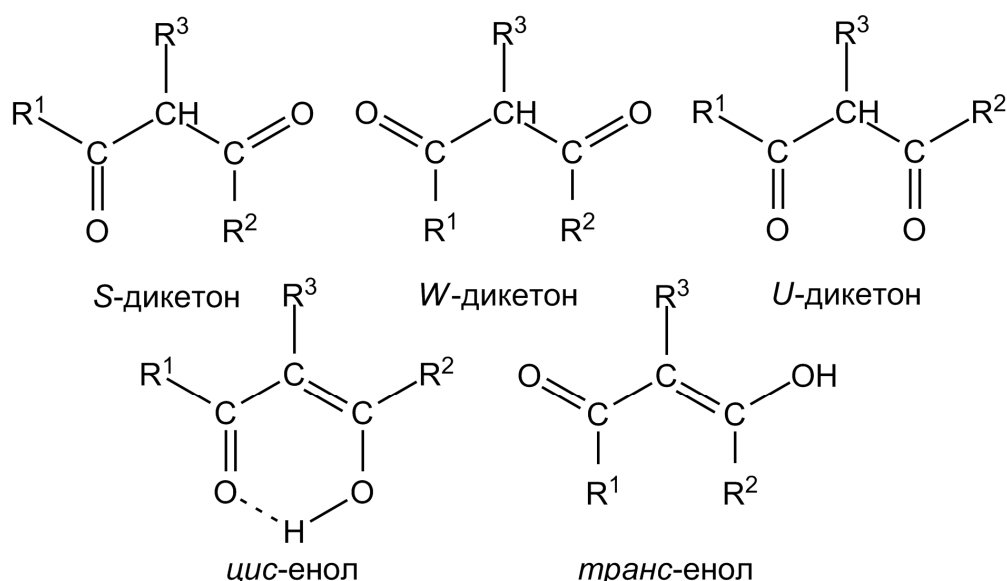


Рисунок 1.1 – Будова кетонних та енольних таутомерів β-дикетонів.

Для кетонних таутомерів можливі щонайменше три форми конформаційних ізомерів (*S*, *W* і *U*), які відрізняються взаємною просторовою орієнтацією СО-груп [3, 8], однак внаслідок значного електростатичного відштовхування між атомами кисню карбонільних груп *U*-форма є нестійкою [3, 9].

Стан кето-енольної рівноваги залежить від електронної конфігурації атомів, безпосередньо сполучених з карбонільними атомами вуглецю: якщо вони мають неподілені електронні пари, то гіперспряження неподілених пар з розпушувальною орбітальною, локалізованою на зв'язку C=O, стабілізує подвійний зв'язок у карбонільній групі і зміщує рівновагу у бік утворення кетону, навіть якщо радикали R^1 і R^2 мають чітко виражений електроноакцепторний характер [8]. У протилежному випадку електроноакцепторні замісники сприяють збільшенню вмісту енолу в рівноважній суміші [10, 11]. Зменшення полярності розчинника і зниження температури також зміщує кето-енольну рівновагу у бік утворення енолу [2, 3, 9].

β -Дикетони загалом належать до слабких СН-кислот [1, 12], проте наявність електроноакцепторних груп посилює їх кислотні властивості: до прикладу, фторовані β -дикетони на 2–3 порядки більш сильні кислоти, ніж відповідні алкільні аналоги [13]. Об'ємні алкільні або арильні замісники, навпаки, зменшують константу кислотної дисоціації [14]. Кислотні властивості послаблюються також при заміні алкільних радикалів на алкоксильні: наприклад, для ацетилацетону (acac, $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$), етилацетоацетату (etacac, $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{OC}_2\text{H}_5$) і диетилмалонату ($R^1 = R^2 = \text{OC}_2\text{H}_5$) величини pK_a становлять відповідно 9,3, 10,7 і 12,9 [12].

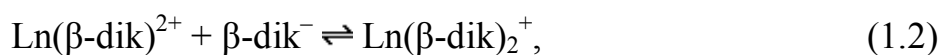
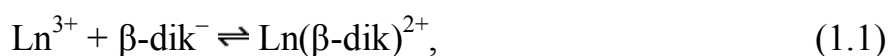
1.2. Комплекси лантанідів з β -дикарбонільними лігандами

При підвищенні рН розчину β -дикарбонільні сполуки депротонуються з утворенням карбаніонів, які мають високу реакційну здатність і утворюють комплекси практично з усіма металами та більшістю електропозитивних неметалів. Склад та будова комплексних β -дикетонатів та β -кетоестератів визначається, головним чином, електронною конфігурацією центрального атома

[1, 15, 16]. Для лантанідів характерним є утворення тризарядних катіонів з конфігурацією $[\text{Xe}]4f^n$, в яких зі зростанням порядкового номера елемента відбувається послідовне заповнення $4f$ -підрівня. Оскільки $4f$ -електрони екрановані зовнішньою $5s^25p^6$ -оболонкою, $4f$ -орбіталі майже не перекриваються з хвильовими функціями лігандів і не мають відчутного стереохімічного впливу [17, 18]. Внаслідок цього катіони Ln^{3+} належать до жорстких кислот Льюїса, хімічний зв'язок метал–ліганд має переважно іонний характер, а просторове розміщення лігандів визначається насамперед з умови мінімального відштовхування між ними [19].

1.2.1. Склад та стійкість β -дикарбонільних комплексів лантанідів у розчинах

Основним методом синтезу β -дикарбонільних комплексів лантанідів є взаємодія неорганічних солей $\text{Ln}(\text{III})$ з депротонованими лігандами у водних або водно-органічних розчинах [20]. Процес комплексоутворення носить ступінчастий характер:



Кожній зі стадій (1.1–1.3) відповідає константа утворення k_n ($n = 1, 2, 3$), яка є характеристикою стійкості відповідного комплексу:

$$k_n = [\text{Ln}(\beta\text{-dik})_n^{(3-n)+}] / [\text{Ln}(\beta\text{-dik})_{n-1}^{(4-n)+}][\beta\text{-dik}^-]. \quad (1.4)$$

Оскільки β -дикетони є кислотами, на стан загальної рівноваги у системі $\text{Ln}(\text{III})$ – $\beta\text{-dik}$ впливає рН розчину: при підвищенні рН концентрація вільного ліганду $[\beta\text{-dik}^-]$ зростає, що збільшує вихід кінцевого продукту [21, 22]. Стійкість β -дикетонатів та β -кетоестератів лантанідів загалом зменшується при посиленні кислотних властивостей відповідної β -дикарбонільної сполуки, що зумовлено зменшенням негативного заряду на атомах кисню СО-груп ліганду [23]. Так, наприклад, для комплексів $\text{Ce}(\text{III})$ встановлено лінійну залежність між $\lg k_1$ і pK_a β -дикетону [24].

Відносна стійкість комплексів у розчинах залежить від будови радикалів R^1 і R^2 β -дикетону. За даними роботи [25], для комплексів лантанідів з ацетилацетоном ($R^1 = R^2 = CH_3$) залежність $\lg k_n$ від n має вигляд прямої лінії, в той час як для безоїлацетонатів ($R^1 = CH_3, R^2 = C_6H_5$) та дибензоїлметанатів ($R^1 = R^2 = C_6H_5$) значення $\lg k_3$ лежить нижче прямої, проведеної через точки, що відповідають $\lg k_1$ і $\lg k_2$. Відхилення від прямої більше для комплексів дибензоїлметану, що пояснюється більшими стеричними ускладненнями, які виникають при входженні третього об'ємного ліганду у внутрішню координаційну сферу комплексу. Вплив стеричних чинників проявляється також у зростанні величини $\lg(k_2/k_3)$ при збільшенні кількості фенільних груп в молекулі β -дикетону.

Наявність вінільної групи, безпосередньо сполученої з хелатним циклом, призводить до їх спряження [26], внаслідок чого стійкість таких ненасичених β -дикетонатів зменшується у порівнянні з насиченими аналогами [27, 28]. Якщо вінільна група та хелатний фрагмент розділені принаймні однією проміжною метиленою ланкою, яка унеможливує спряження, константи утворення відповідних ненасичених та насичених β -дикетонатів є співрозмірними [28, 29]. Також менш стійкими порівняно з аналогічними β -дикетонатами є монокомплекси рідкісноземельних елементів з β -кетоестерами: $\lg k_1$ для комплексів La(III), Pr(III), Nd(III) і Y(III) з етилацетоацетатом ($R^1 = CH_3, R^2 = OC_2H_5$) [30] у середньому на 0,8 одиниць менші, ніж для комплексів цих же металів з пропіонілацетоном ($R^1 = CH_3, R^2 = C_2H_5$) [31].

Так як β -кетоестери та естери маленової кислоти є слабкішими кислотами, ніж відповідні β -дикетони, їхні комплекси з металами більш схильні до гідролізу. Внаслідок цього синтез *трис*-комплексів рідкісноземельних елементів з цими лігандами зазвичай проводять у безводних умовах за реакцією між відповідною β -дикарбонільною сполукою та ізопропоксидом [32] або біс(триметилсиліл)-амідом [33, 34] металу. Аналогічним чином одержують також безводні β -дикетонати [35–37].

З метою спрощення препаративних методів одержання β -кетоестератів Ln(III) актуальною є розробка методик синтезу цих комплексів у частково водних середовищах. Однак, наявні у літературі дані щодо складу комплексних сполук лантанідів з β -кетоестерами у змішаних водно-органічних розчинниках є нечисельними та суперечливими. Так, згідно з [31], у водно-діоксановому середовищі хлориди La(III) і Er(III) взаємодіють з етилацетоацетатом з утворенням мономерних комплексів складу $\text{Ln}(\text{etacac})_3$. Ці сполуки розчинні як у полярних, так і в неполярних розчинниках, однак при контакті з вологою вони з часом перетворюються на гідросокомплекси, які нерозчинні в органічних розчинниках. Методом спектрофотометрії встановлено утворення *трис*-комплексів в системах Ln(III)–etacac (Ln(III) = Nd, Ho, Er) у водно-етанольному розчині (80 % об. етанолу) [38]. Аналогічний результат отримано також для комплексів Ln(III) з феніловими естерами бензоїл- і бромбензоїлоцтової кислот [39]. У роботі [40] з водно-етанольного розчину отримано *трис*-комплекс Eu(III) з етил-(2-фторобензоїл)ацетатом. З іншого боку, в роботі [30] з використанням рН-потенціометрії у водно-ацетоновому середовищі (75 % об. ацетону) зафіксовано існування лише катіонних *біс*-комплексів $\text{Ln}(\text{etacac})_2^+$, а в твердому стані з етанольних розчинів виділено нейтральні гідросокомплекси складу $\text{Ln}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [41]. З водно-спиртових розчинів одержано гідросокомплекси Y(III), Er(III) і Yb(III) з алілацетоацетатом (alacac) [42, 43], хоча в [44, 45] авторами показано утворення ербієвих комплексів складу $\text{Er}(\text{alacac})_3$. Тверді гідросокомплекси Eu(III) з етилтрифтороацетоацетатом [46] та Eu(III) і Gd(III) з трихлорофенілацетоацетатом [47] синтезовано у середовищі тетрагідрофурану. Приведені дані не дозволяють дати однозначну відповідь на питання щодо можливості існування *трис*-комплексів Ln(III) з β -кетоестерами у водно-органічних розчинниках, тому це питання потребує додаткового дослідження.

1.2.2. Будова β -дикетонатних комплексів лантанідів у твердому стані

За найпростішою класифікаційною схемою [20] виділяють три основні типи координаційних сполук лантанідів з β -дикетонами: *трис*-комплекси

$[\text{Ln}(\beta\text{-dik})_3]$, змішанолігандні комплекси з основами Льюїса (В) загальної формули $[\text{Ln}(\beta\text{-dik})_3\text{B}_n]$ і *тетракіс*-комплекси $\text{Q}[\text{Ln}(\beta\text{-dik})_4]$ (Q – однозарядний органічний або неорганічний катіон). Однак, така класифікація не враховує інші види змішанолігандних β -дикетонатів, які утворюються не за рахунок приєднання нейтральних основ Льюїса до *трис*-комплексів. В якості прикладів таких сполук можна навести гідроксо-ацетилацетонати $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_{10}]$ [37, 48] та змішанолігандні комплекси лантанідів з β -дикетонами і етилендіамінтетраоцтовою кислотою (edta) $[\text{Ln}(\text{edta})(\beta\text{-dik})]$ [49, 50]. На мою думку, більш повною є схема, що класифікує β -дикетонати Ln(III) на гомолептичні та гетеролептичні [51] на підставі складу внутрішньої координаційної сфери комплексу (рис. 1.2).

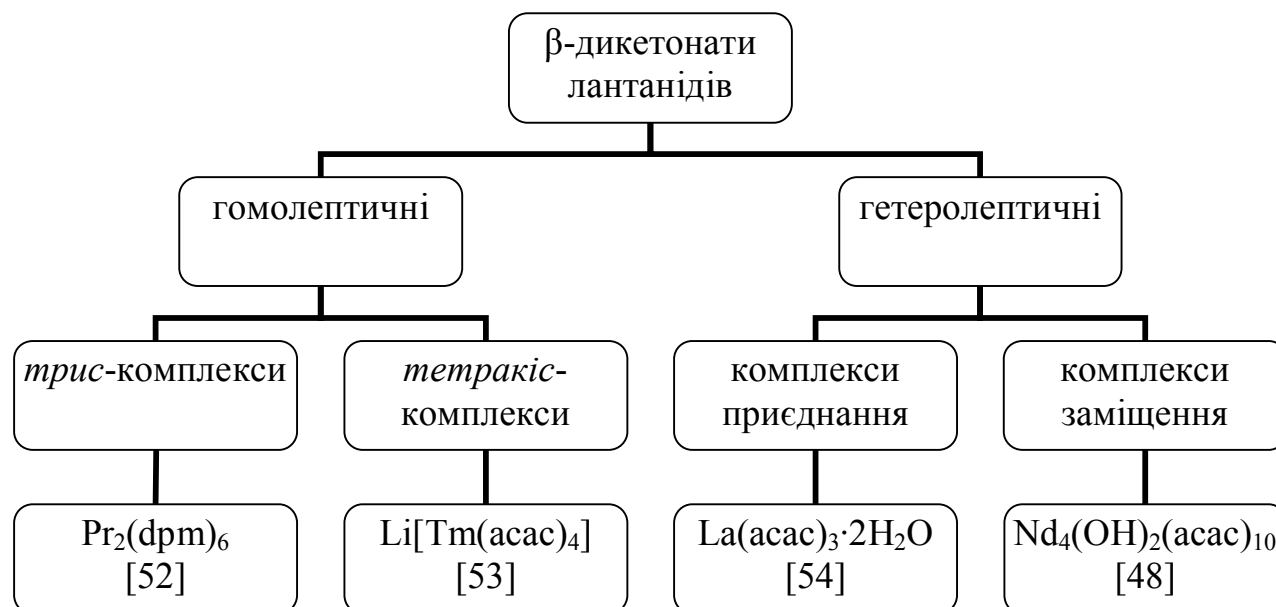


Рисунок 1.2 – Схема класифікації β -дикетонатів Ln(III).

До *гомолептичних* належать комплекси, в яких координаційне оточення іона Ln(III) утворене виключно донорними атомами β -дикетону. В цю групу входять безводні β -дикетонати лантанідів та *тетракіс*-комплекси. До *гетеролептичних* належать комплекси, в яких до складу координаційної сфери, окрім атомів кисню карбонільних груп β -дикетону, входять також донорні атоми інших лігандів. Гетеролептичні комплекси поділяються на дві підгрупи: *комплекси приєднання* нейтральних основ Льюїса до *трис*- β -дикетонатів та *комплекси заміщення*

одного або двох лігандів в *трис*- β -дикетонатах неорганічними або органічними аніонами за умови збереження сумарної електронейтральності сполуки.

Для β -дикетонатів лантанідів найхарактернішим є хелатне приєднання карбаніона через атоми кисню карбонільних груп [20, 31]. Внаслідок великих значень іонних радіусів Ln(III) координаційна сфера центрального атома в нейтральних *трис*-комплексах $[\text{Ln}(\beta\text{-dik})_3]$ зазвичай є ненасиченою, тому для безводних β -дикетонатів лантанідів властиво утворення димерів (олігомерів) за рахунок зрощення координаційних поліедрів $[\text{LnO}_6]$ [35]. Типовим прикладом таких координаційних сполук є димерний *трис*-дипівалоїлметанат празеодиму $\text{Pr}_2(\text{dpm})_6$ (рис. 1.3, а), в якому 2 β -дикетонатні ліганди виконують хелатно-місткову функцію, а решта 4 – хелатну [52]. Координаційне число (КЧ) празеодиму в цьому комплексі дорівнює 7, а координаційний поліедр $[\text{PrO}_7]$ має симетрію точкової групи C_{2v} .

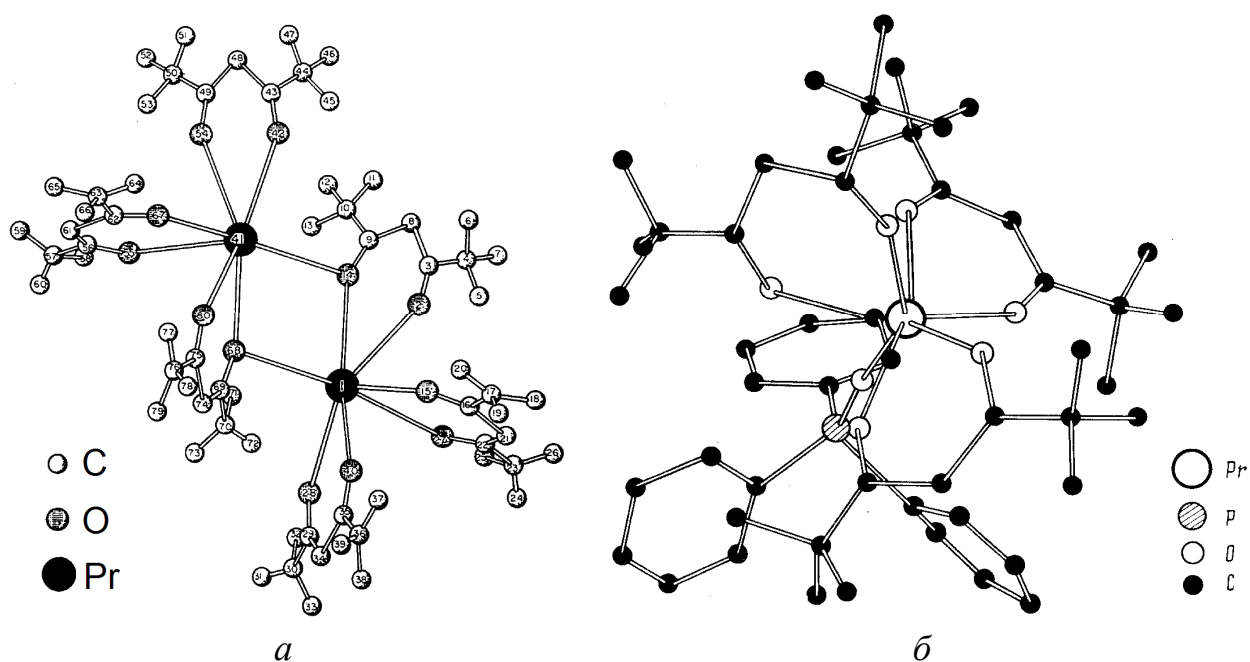


Рисунок 1.3 – Структура комплексів $\text{Pr}_2(\text{dpm})_6$ (а) і $[\text{Pr}(\text{dpm})_3(\text{tppo})]$ (б).

Димерна структура може руйнуватися за наявності в системі інших донорів, окрім β -дикетонатних лігандів: так, наприклад, змішанолігандний комплекс *трис*-дипівалоїлметанату Pr(III) з трифенілфосфіноксидом (tppo) $[\text{Pr}(\text{dpm})_3(\text{tppo})]$ (рис. 1.3, б) є моноядерним (КЧ = 7, координаційний поліедр – одношاپкова тригональна призма) [55]. Внаслідок менших іонних радіусів безводні β -

дикетонати лантанідів ітрієвої підгрупи проявляють меншу схильність до димеризації, ніж відповідні комплекси металів церієвої підгрупи, тому, на відміну від $\text{Pr}_2(\text{dpm})_6$, ізоструктурні комплекси $\text{Er}(\text{dpm})_3$ і $\text{Lu}(\text{dpm})_3$ є мономерними (КЧ = 6, координаційний поліедр – тригональна призма) [20]. У гексанових та бензольних розчинах комплекси $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ також не димеризуються [56]. У газовій фазі, незалежно від іонного радіуса $\text{Ln}(\text{III})$, молекули *трис*-дипівалоїлметанатів лантанідів мають мономерну будову і симетрію точкової групи D_3 [57, 58].

У випадку безводних β -кетоестератів $\text{Ln}(\text{III})$ участь у координації можуть брати обидва атоми кисню естерної $\text{C}(\text{O})\text{O}$ -групи лігандів, як це має місце в димерних *трис*-комплексах $\text{Dy}(\text{III})$ з естерами малонової кислоти [34]. В молекулах цих сполук, незалежно від будови радикалу алкоксильних груп, координаційна сфера кожного з іонів диспрозійу доповнюється до КЧ = 8 (викривлена двошаркова тригональна призма) за рахунок двох атомів кисню естерної групи одного з лігандів іншого фрагменту [DyL_3] (рис. 1.4).

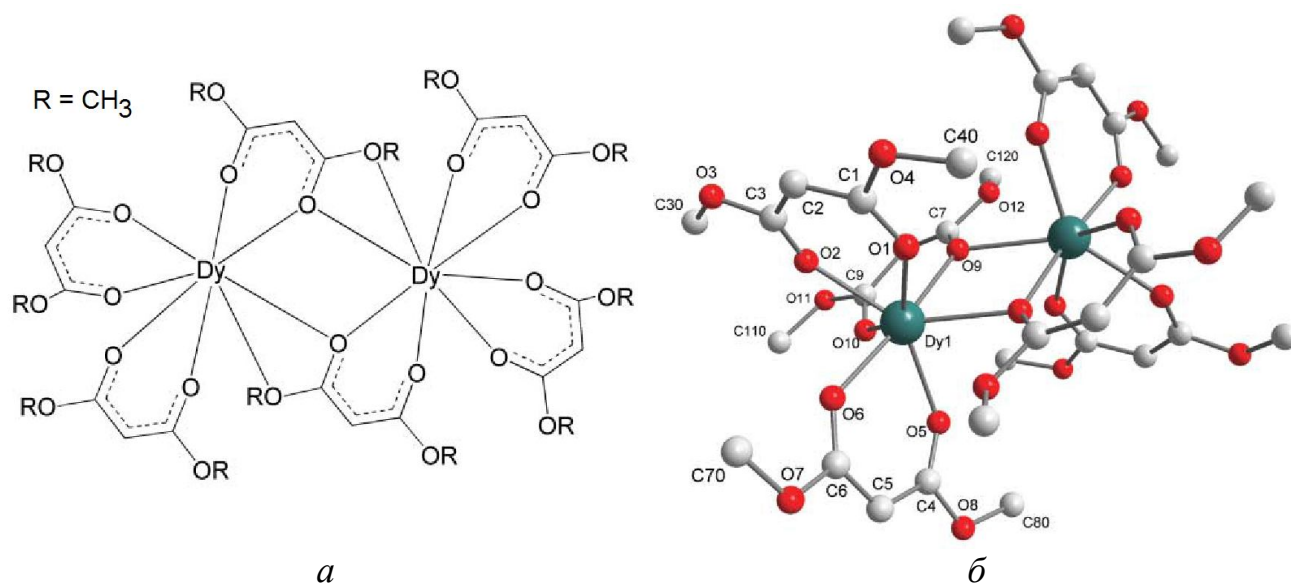


Рисунок 1.4 – Схематичне зображення (а) та кристалічна структура (б) димерного комплексу $\text{Dy}(\text{III})$ з диметилмалонатом.

Насичення координаційної сфери іона $\text{Ln}(\text{III})$ може також відбуватися шляхом приєднання четвертого β -дикетонатного ліганду з утворенням комплексних *тетракіс*-аніонів [$\text{Ln}(\beta\text{-dik})_4$] з КЧ = 8 [59–61]. При цьому можуть

існувати декілька стійких геометричних ізомерів, які відрізняються відносним розміщенням лігандів навколо центрального іона (рис. 1.5). Так для *тетракіс*-добензоїлметанату європію $\text{Pip}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ (Pip – катіон піперидинію) відомо дві кристалічні форми, в одній з яких координаційний поліедр $[\text{EuO}_8]$ має симетрію точкової групи D_{2d} (додекаедр), а в іншій – S_4 (викривлений додекаедр) [62].

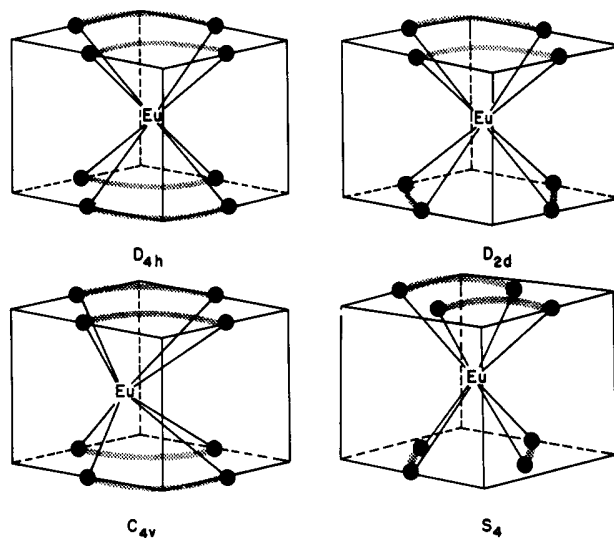


Рисунок 1.5 – Можливі типи симетрії координаційного вузла $[\text{EuO}_8]$ в *тетракіс*-комплексах [62].

Як відносна стійкість ізомерів, так і сама можливість існування *тетракіс*-комплексів визначається стеричними взаємодіями між замісниками у β -дикетонатному ліганді. Зокрема дипівалоїлметан взагалі не утворює з лантанідами *тетракіс*-комплексів, оскільки внаслідок наявності в його молекулі об'ємних *трет*-бутильних радикалів іон $\text{Ln}(\text{III})$ не може координувати більше, ніж 3 аніони $[\text{dpm}]^-$ [62]. На будову комплексів у твердому стані також впливає розмір катіона і його просторове розміщення в кристалічній ґратці. Так, наприклад, за даними роботи [53] *тетракіс*-ацетилацетонати тулію $\text{M}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) не є ізоморфними, що зумовлено різними радіусами протиіонів.

Гетеролептичні комплекси приєднання нейтральних основ Льюїса до *трис*- β -дикетонатів $\text{Ln}(\text{III})$ становлять найчисельнішу групу координаційних сполук лантанідів з β -дикарбонільними лігандами [20, 63, 64]. Найпростішим прикладом таких сполук є гідрати $\text{Ln}(\beta\text{-dik})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, які одержують при синтезі *трис*-комплексів $\text{Ln}(\text{III})$ з β -дикетонами у водних або водно-органічних середовищах.

При цьому вміст молекул H_2O зменшується при збільшенні об'єму радикалів R^1 і R^2 β -дикетону: до прикладу, ацетилацетонати ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$) лантанідів виділяються з трьома молекулами води, бензоїлацетонати ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$) – з двома, а дибензоїлметанати ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$) – з однією [31].

Для комплексів одного і того ж β -дикетону кількість молекул H_2O у внутрішній координаційній сфері комплексу зменшується при зростанні порядкового номера металу [65], що зумовлено зменшенням іонних радіусів Ln(III) в ряду лантанідів. Аналогічна тенденція може спостерігатися і для гетеролептичних комплексів з бідентатними додатковими лігандами. Так, в змішанолігандних комплексах Ln(III) з гексафторацетилацетоном (hfa) та фенантроліном (phen) $[\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{phen})_n]$ кількість координованих молекул фенантроліну залежить від лантаніду: $n = 2$ для металів початку ряду (La, Ce, Pr) і $n = 1$ для металів ітрієвої підгрупи (Tb, Ho, Er, Yb, Lu), а для неодиму було одержано обидва типи комплексів [66, 67]. В комплексах $[\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{phen})_2]$ іон Ln(III) координує 6 атомів кисню трьох β -дикетонатних лігандів та 4 атоми азоту двох молекул фенантроліну по вершинам викривленої сфенокорони (рис. 1.6, а) [68, 69], а в комплексах $[\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{phen})]$ координаційний поліедр центрального іона представляє собою квадратну антипризму (рис. 1.6, б) [66].

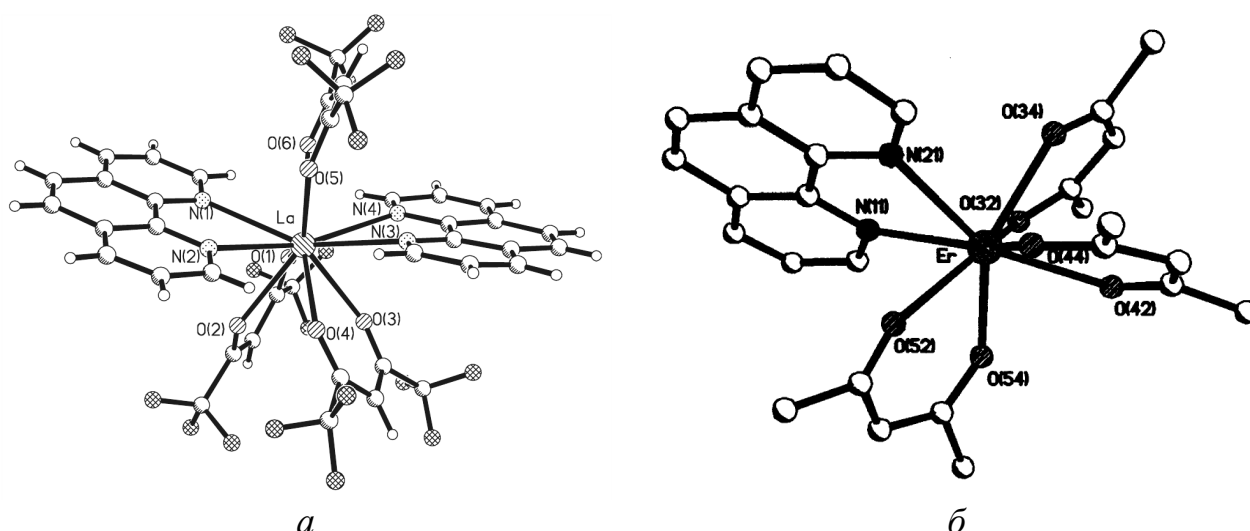


Рисунок 1.6 – Молекулярна структура комплексів $[\text{La}(\text{hfa})_3(\text{phen})_2]$ (а) та $[\text{Er}(\text{hfa})_3(\text{phen})]$ (б).

Термодинамічна стійкість змішанолігандних комплексів визначається взаємним впливом β -дикетонатних аніонів та молекул основ Льюїса. У роботах

[70, 71] для комплексів $[\text{Ln}(\beta\text{-dik})_3\text{B}]$ ($\text{Ln} = \text{La, Gd, Lu}$; $\beta\text{-dik} =$ ацетилацетон, півалоїлацетон, півалоїлтрифторацетон; $\text{B} =$ фенантролін, біпіридил) було проведено розрахунок енергій зв'язків $\text{Ln}-(\beta\text{-dik})$ та $\text{Ln}-\text{B}$ з використанням теорії функціоналу густини. За результатами розрахунків було знайдено, що збільшення іонного радіуса $\text{Ln}(\text{III})$ та введення в молекулу β -дикетонатного ліганду сильних акцепторних трифторметильних замісників призводить до зменшення енергії зв'язку $\text{Ln}-(\beta\text{-dik})$. З іншого боку, для енергії зв'язку $\text{Ln}-\text{B}$ спостерігається протилежна залежність від іонного радіуса $\text{Ln}(\text{III})$ та природи замісників: змішанолігандні комплекси на основі фторованих β -дикетонатів більш енергетично стійкі, ніж аналогічні нефторовані сполуки, а стійкість ацетилацетонатів $[\text{Ln}(\text{acac})_3\text{B}]$ в ряду $\text{La} > \text{Gd} > \text{Lu}$ зменшується. Таким чином, чим менш стійким є *трис*- β -дикетонатний комплекс $\text{Ln}(\text{III})$, тим більш стійким є змішанолігандний комплекс на його основі. Така залежність пояснюється зростанням Льюїсівської кислотності *трис*-комплексів при введенні акцепторних груп та збільшенням ковалентного характеру зв'язку $\text{Ln}-(\beta\text{-dik})$ при зменшенні іонного радіуса $\text{Ln}(\text{III})$ і узгоджується з експериментальними даними [56].

На відміну від гетеролептичних комплексів приєднання, β -дикарбонільні комплекси заміщення досліджені загалом значно менше. Однак, в останні десятиліття спостерігається зростання уваги до цих сполук, одними з найпростіших представників яких є поліядерні гідросокомплекси $[\text{Ln}_a(\beta\text{-dik})_b(\text{OH})_c]$ [72, 73]. Склад та будова цих комплексів визначається як умовами їх синтезу (стехіометричне співвідношення реагентів, використаний розчинник, температура та час проведення реакції тощо), так і будовою замісників у молекулах β -дикарбонільних лігандів та іонним радіусом $\text{Ln}(\text{III})$.

Найпоширенішими серед лантанідних гідросо-кластерів є чотириядерні комплекси [74]. Так, в роботах [37, 48] одержано гідросо-ацетилацетонати $\text{Nd}(\text{III})$ і $\text{Y}(\text{III})$ загальної формули $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_{10}]$. Молекули цих сполук мають кристалографічний центр симетрії і складаються з двох біядерних фрагментів $[\text{Ln}_2(\text{OH})(\text{acac})_5]$, сполучених між собою за рахунок двох $\mu_3\text{-OH}$ груп та двох хелатно-місткових β -дикетонатних лігандів (рис. 1.7, а). Всі чотири іони

Ln(III) мають КЧ = 8, а їх координаційні поліедри є викривленими квадратними антипризмами.

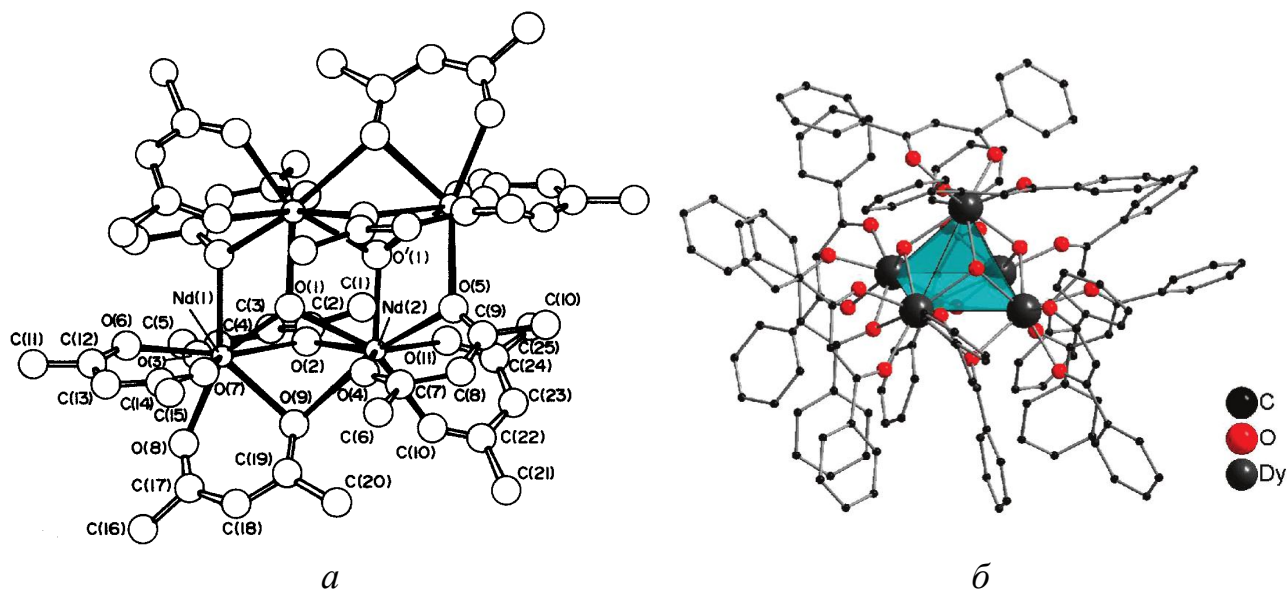


Рисунок 1.7 – Молекулярна структура комплексів $[\text{Nd}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_{10}]$ (а) та $[\text{Dy}_5(\text{OH})_5(\text{dbm})_{10}]$ (б).

Схожу будову мають гідроксо-добензоїлметанати Pr(III), Nd(III) і Sm(III) $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{dbm})_{10}]$ [75], однак менші за радіусом іони Eu(III), Dy(III) і Ho(III) за аналогічних умов утворюють п'ятиядерні комплекси $[\text{Ln}_5(\text{OH})_5(\text{dbm})_{10}]$ [76–78], в яких центральний кластер $[\text{Ln}_5]$ має будову квадратної піраміди (рис. 1.7, б). Три або чотири іони металу, що знаходяться у вершинах кожної з трикутних граней або квадрату основи піраміди, сполучені між собою через атом кисню $\mu_3\text{-OH}$ або $\mu_4\text{-OH}$ гідроксогрупи відповідно. Координаційне оточення кожного з іонів Ln(III) як в чотири-, так і в п'ятиядерних комплексах представляє собою квадратну антипризму.

Чотириядерні гідроксокомплекси Yb(III) і Lu(III) з бензоїл(фероценоїл)-метаном з іншим стехіометричним співвідношенням лантанід : β -дикетон : гідроксогрупа = 1:2:1 загальної формули $[\text{Ln}_4(\text{OH})_4(\beta\text{-dik})_8]$ одержано у роботі [79]. У цих сполуках центральний кластер утворено іонами Ln(III) та атомами кисню $\mu_3\text{-OH}$ груп, які займають протилежні вершини куба $[\text{Ln}_4\text{O}_4]$ (рис. 1.8, а). При меншому ступені заміщення β -дикарбонільних аніонів гідроксогрупами кубоподібна структура може розкриватись за рахунок втрати однієї вершини.

Так, наприклад, в гідросокомплексі Eu(III) з β -кетоестером етилтрифтороацетатацетатом (ettfac) складу $[\text{Eu}_4(\text{ettfac})_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ положення четвертої μ_3 -ОН групи займають 3 молекули води (рис. 1.8, б). Внаслідок цього кожен з чотирьох іонів Eu(III) в комплексі є кристалографічно-незалежними (рис. 1.8, в): три мають КЧ = 8 (викривлена квадратна антипризма), а четвертий – КЧ = 9 (викривлена тришапкова тригональна призма) [46].

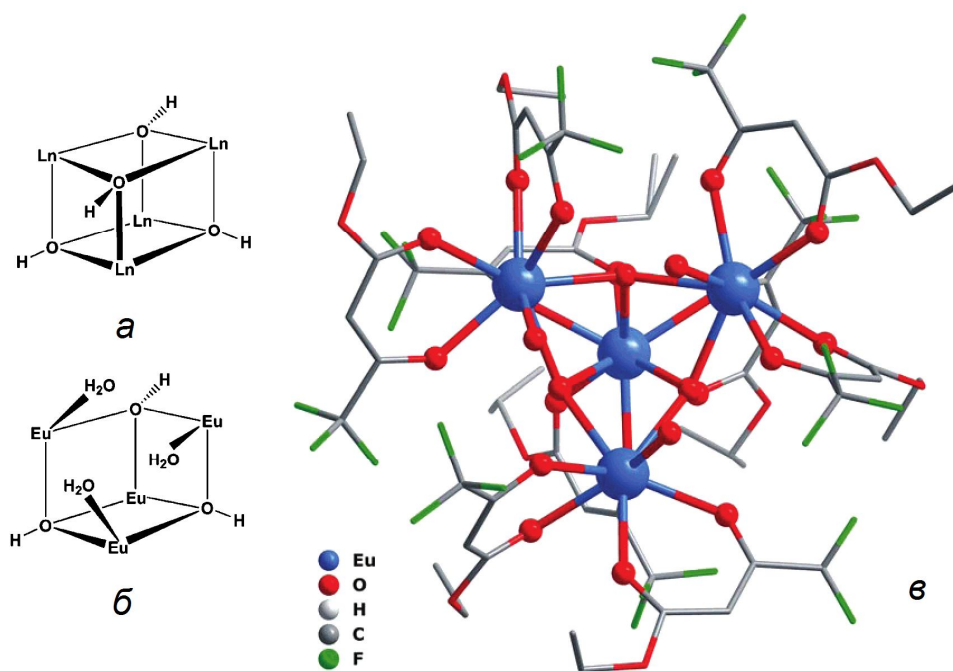


Рисунок 1.8 – Схематичне зображення кластерів $[\text{Ln}_4(\text{OH})_4]$ (а) і $[\text{Eu}_4(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (б) та молекулярна структура комплексу $[\text{Eu}_4(\text{ettfac})_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (в).

В роботі [80] структурно охарактеризовано гідросокомплекс Y(III) з β -кетоестером ізопропілацетатацетатом (iprascas), склад якого аналогічний описаному вище гідросо-ацетилацетонату $[\text{Y}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_{10}]$. Обидві сполуки містять чотириядерний кластер $[\text{Y}_4(\text{OH})_2]$, який утворено двома μ_3 -ОН групами, розміщеними з протилежних сторін плоского ромбу $[\text{Y}_4]$. Однак, в комплексі $[\text{Y}_4(\text{OH})_2(\text{iprascas})_{10}]$ з 10 β -кетоестератних лігандів 4 координовано хелатно, а 6 – хелатно-містково, в той час як в комплексі $[\text{Y}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_{10}]$ 6 ацетилацетонатних лігандів мають хелатну координацію, а решта – хелатно-місткову (рис. 1.9). В структурі $[\text{Y}_4(\text{OH})_2(\text{iprascas})_{10}]$ присутні 2 типи восьмикоординованих кристалографічно-незалежних іонів Y(III), координаційні поліедри яких представляють собою відповідно додекаедр та квадратну антипризму.

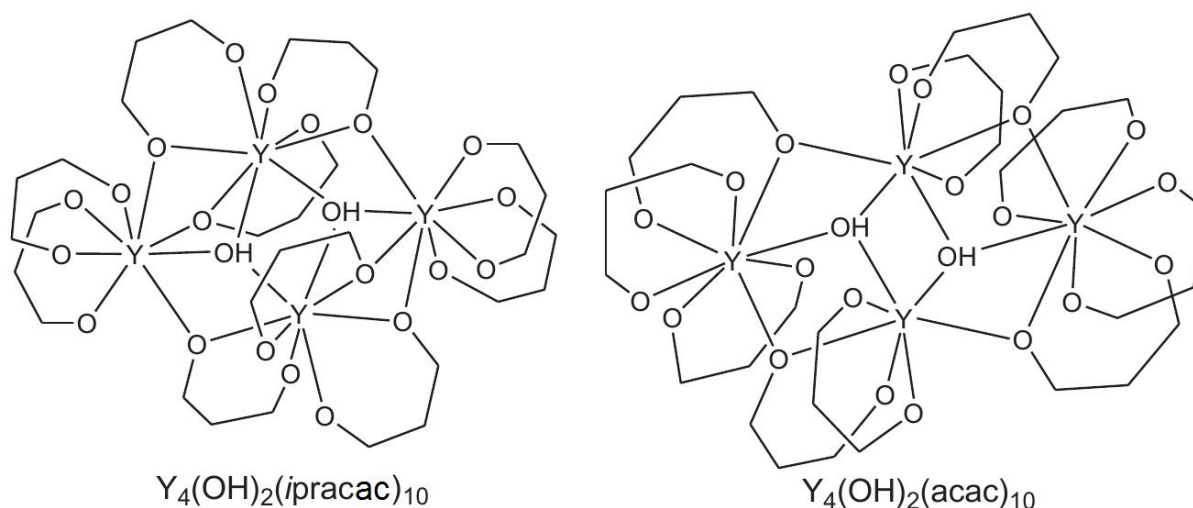


Рисунок 1.9 – Схематичне зображення гідрсокомплексів Y(III) з ізопропілацетоацетатом та ацетилацетоном.

У літературі описані також змішані оксо/гідроксо-комплекси Ln(III) з β -дикарбонільними лігандами. Так, в роботі [42] одержано координаційні сполуки Y(III), Er(III) і Yb(III) з етил- і алілацетоацетатом загальної формули $[Na(C_2H_5OH)_6][Ln_9O_2(OH)_8L_{16}]$, причому для комплексу ітрію з етилацетоацетатом визначено молекулярну структуру.

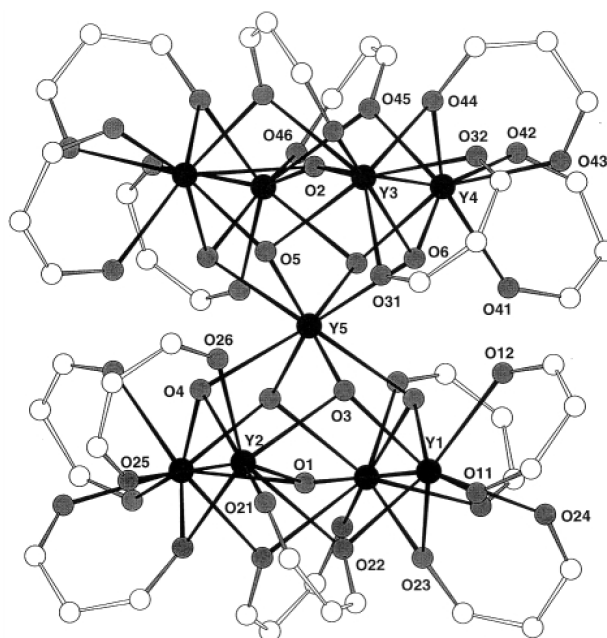


Рисунок 1.10 – Структура комплексного аніона $[Y_9O_2(OH)_8(etasac)_{16}]^-$.

Сполука $[Na(C_2H_5OH)_6][Y_9O_2(OH)_8(etasac)_{16}]$ містить високосиметричний дев'ятиядерний комплексний аніон, що складається з двох квадратно-пірамідальних кластерів $[Y_5]$, сполучених спільною вершиною (рис. 1.10). Атоми

металу, що знаходяться у вершинах трикутних граней пірамід, сполучені між собою μ_3 -ОН групами, а в центрі основи кожної з пірамід міститься по одному з μ_4 -О атомів кисню двох оксо-груп. Половина із 16 β -кетоестератних лігандів координована хелатно, а решта – хелатно-містково. Координаційний поліедр апікального атома ітрію представляє собою квадратну антипризму, а поліедри восьми екваторіальних іонів Y(III) мають геометрію викривлених додекаедрів (КЧ = 8). Негативний заряд комплексного аніона компенсовано іоном натрію, сольватованого шістьма молекулами етанолу.

В *трис*-комплексах Ln(III) з β -дикетонами один з лігандів також може бути заміщено на карбоксилат-аніон [81, 82]. Такі сполуки зазвичай мають димерну або полімерну будову. Так, в роботі [83] досліджено структуру біядерних змішанолігандних комплексів *біс*-ацетилацетонатів Tm(III) і Lu(III) з ацетат-іоном загальною формулою $[\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]_2$. В цих сполуках координаційний поліедр іона Ln(III) утворено чотирма атомами кисню двох β -дикетонатних лігандів, атомом кисню молекули води і двома атомами кисню тридентатно-місткового ацетат-аніона. Восьму вершину в поліедрі займає атом кисню другого ацетат-іона (рис. 1.11).

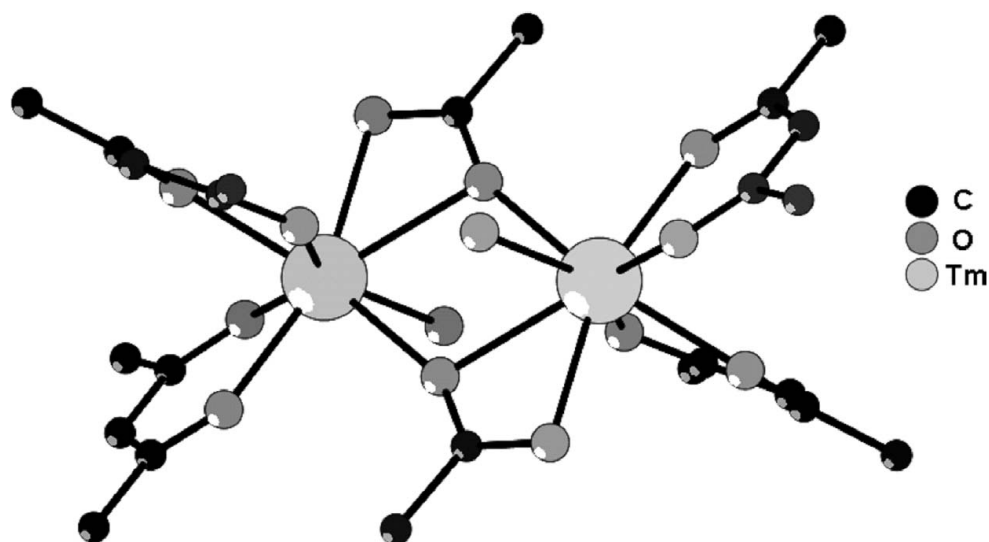


Рисунок 1.11 – Фрагмент структури комплексу $[\text{Tm}(\text{acac})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]_2$.

Схожу будову має димерний змішанолігандний комплекс La(III) з гексафторацетилацетоном та трифтороцтовою кислотою складу

$[\text{La}(\text{hfa})_2(\text{CF}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [84]. КЧ іона лантану в ньому дорівнює 9, а координаційний поліедр представляє собою одношарковий додекаедр.

З іншого боку, змішанолігандні комплекси $[\text{Ln}(\text{асас})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})]_n$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$), одержані в роботі [74], мають полімерну ланцюгову будову (рис. 1.12). Координаційний поліедр іонів $\text{Ln}(\text{III})$ представляє собою викривлену одношаркову квадратну антипризму (КЧ = 9).

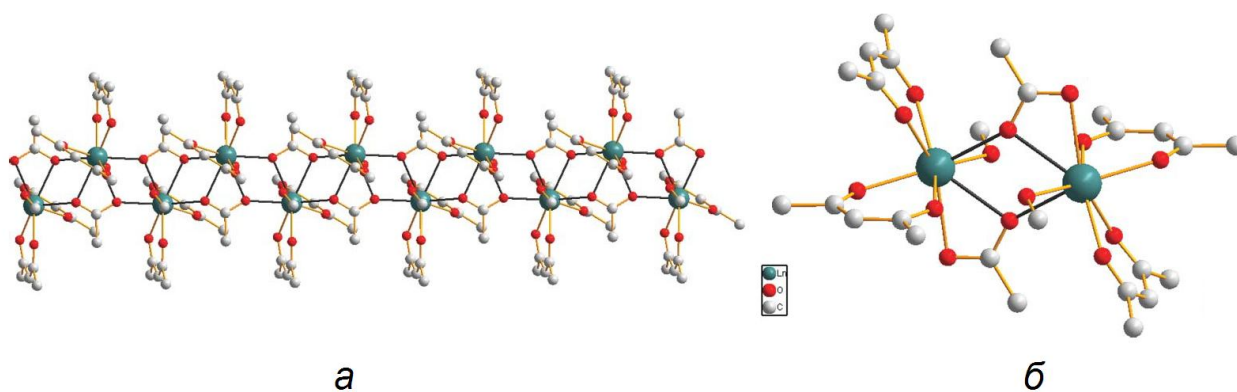


Рисунок 1.12 – Структура полімеру $[\text{Pr}(\text{асас})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})]_n$ (а) та будова його повторюваної димерної ланки (б).

1.3. Особливості люмінесценції β -дикетонатів лантанідів

Постійний науковий інтерес до лантанідних комплексів з β -дикарбонільними лігандами зумовлений здатністю цих сполук проявляти у широкому спектральному діапазоні (300–1600 нм) інтенсивну вузькосмугову металцентровану люмінесценцію, типову для координаційних сполук $\text{Ln}(\text{III})$ з органічними лігандами. В β -дикетонатах $\text{Ln}(\text{III})$ з частково заповненою 4f-оболонкою енергія поглинається органічною частиною комплексу і випромінюється у вигляді спектральної лінії іона металу після її перенесення з ліганду на іон $\text{Ln}(\text{III})$ («антенний ефект») [20, 85–87].

Процес перенесення енергії електронного збудження складається з декількох стадій. На першій стадії при дії на молекулу комплексу УФ-випромінювання відбувається збудження органічного ліганду на один з коливальних підрівнів першого збудженого синглетного стану (S_1) з подальшою швидкою коливальною релаксацією до найнижчого коливального підрівня S_1 . На

другій стадії внаслідок інтеркомбінаційної конверсії ліганд переходить у триплетний стан (T_1) і релаксує до найнижчого коливального підрівня T_1 . На третій стадії енергія збудження триплетного стану передається на відповідний за енергією $4f$ -підрівень іона Ln(III). На останній стадії іон металу швидко релаксує до найближчого резонансного підрівня, з якого відбувається $4f$ -люмінесценція на мультиплети основного стану іона Ln(III).

Описаний механізм відкриває можливість направленої синтезу комплексів лантанідів з β -дикарбонільними лігандами, які характеризуються високим квантовим виходом люмінесценції. При цьому необхідно дотримуватись наступних умов [88]:

- енергія резонансного рівня іона Ln(III) повинна бути нижчою, ніж енергія триплетного рівня ліганду для того, щоб вірогідність енергетичного переходу була висока;
- ймовірність безвипромінювальної дезактивації резонансного рівня повинна бути малою порівняно з ймовірністю випромінювального переходу.

Таким чином, інтенсивність люмінесценції іонів лантанідів у β -дикарбонільних комплексах визначається, з одного боку, процесами передачі енергії з триплетного стану ліганду на резонансний рівень іона Ln(III), а з іншого – процесами дезактивації збуджених рівнів іона Ln(III).

Ефективність процесу перенесення енергії з ліганду на метал визначається різницею енергій триплетного та резонансного рівнів ΔE , причому оптимальна величина ΔE залежить як від типу ліганду, так і від іона Ln(III) [86]. Експериментально значення енергій T_1 -рівнів лігандів визначають зі спектрів молекулярної фосфоресценції їх комплексів з рідкісноземельними металами, що мають порожній (Y, La) або повністю заповнений (Lu) $4f$ -підрівень [89, 90], або з гадолінієм, так як резонансний ${}^6P_{7/2}$ -рівень іона Gd(III) лежить вище, ніж триплетні рівні більшості органічних лігандів [91, 92]. Енергії триплетних станів лігандів також можливо розрахувати теоретично з використанням як теорії функціоналу густини (DFT), так і мультиконфігураційних методів. Однак, у роботі [93] було показано, що методи, які ґрунтуються на DFT, недооцінюють

відносну стійкість високоспінових станів у молекулах лантанідних комплексів і не дозволяють локалізувати триплетне збудження на окремих лігандах навіть при включенні у функціонал значної частки хартрі-фоківського обміну. Отримати чітку локалізацію нижчих триплетних станів на кожному з лігандів можливо лише з використанням мультikonфігураційних методик [94, 95].

Енергія триплетних станів в β -дикетонатах Ln(III) визначається природою радикалів, сполучених з хелатним фрагментом [OCCCO] ліганду, і загалом зменшується в наступному ряду замісників: аліфатичні > фторовані > ароматичні [96]. Пониженню енергії триплетного рівня також сприяє подовження аліфатичного ланцюга фторованого замісника та заміна фенільних замісників на α -тієнільні [89, 97]. У випадку β -дикетонатів, що містять ароматичні замісники, спостерігається зменшення енергії T_1 -рівнів при збільшенні розмірів спряженої системи радикалу, наприклад, в ряду феніл > біфеніл > нафталініл \approx фенантренил > антраценіл [98]. При переході від β -дикетонатів до β -кетоестератів та комплексів Ln(III) з естерами малонової кислоти енергія триплетного стану ліганду зростає внаслідок заміни алкільних груп на алкоксильні [99].

Головною причиною гасіння металцентрованої люмінесценції в комплексах лантанідів є безвипромінювальна дезактивація резонансного рівня іона Ln(III) за рахунок взаємодії з високочастотними валентними коливаннями лігандів [100–102]. Найефективнішими гасителями люмінесценції є ОН-осцилятори, наприклад, координовані молекули води. Інші високочастотні осцилятори, такі як NH чи CH, на кілька порядків менш активні [103]. З метою збільшення інтенсивності та квантових виходів люмінесценції лантанідних комплексів необхідно формувати навколо центрального іона жорстке оточення, вільне від високочастотних коливань, що досягається зокрема за рахунок дейтерування або фторування лігандів [97]. Також необхідно захищати іон Ln(III) від взаємодії з розчинником, оскільки міжмолекулярні взаємодії можуть брати активну участь в процесах, що призводять до безвипромінювальної дезактивації [104]. В той же час, ефективному процесу перенесення енергії з ліганду на іон Ln(III) сприяє низьке донорне число та невелика діелектрична проникність розчинника [105].

При заміні розчинника з H_2O на D_2O для більшості іонів лантанідів спостерігається збільшення тривалості та квантового виходу люмінесценції, що пояснюється меншою кількістю високочастотних квантів валентних коливань молекул H_2O ($\nu_{\text{OH}} = 3600 \text{ cm}^{-1}$) порівняно з D_2O ($\nu_{\text{OD}} = 2200 \text{ cm}^{-1}$), необхідних для виконання закону збереження енергії при безвипромінювальному переході [100]. При цьому константа швидкості безвипромінювальної дезактивації аква-іонів Ln(III) лінійно залежить від молярної частки H_2O у суміші $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$, що вказує на незалежність впливу кожного ОН-осцилятора, який знаходяться навколо іона металу [106]. Це дозволяє визначати кількість молекул води у внутрішній координаційній сфері іона Ln(III) , вимірюючи час згасання люмінесценції комплексів у звичайній та важкій воді [107].

Зменшення ймовірності безвипромінювальної дезактивації досягається також шляхом введення фторалкільних замісників в молекулу β -дикетону, що призводить до зростання гідрофобності ліганду [108], або синтезом змішанолігандних комплексів з додатковими лігандами, які витісняють молекули води з внутрішньої координаційної сфери іона Ln(III) [109, 110]. При цьому додатковий ліганд також може брати участь в процесі перенесення енергії на іон Ln(III) , тим самим збільшуючи інтенсивність люмінесценції [94, 111].

1.4. Висновки до розділу 1

Як показав аналіз наявних літературних даних, серед координаційних сполук лантанідів з β -дикарбонільними лігандами найдетальніше вивчені комплекси Ln(III) з β -дикетонами, що містять насичені аліфатичні та ароматичні замісники, та їх адукти з нейтральними основами Льюїса. В той же час, кількість робіт, об'єктами яких є β -кетоестерати Ln(III) , значно менша і в них наявні протиріччя щодо складу цих сполук у розчинах та твердому стані навіть у випадку комплексів з одним і тим же лігандом, одержаних за близьких умов [43, 45]. Також практично не досліджено вплив алкоксильних груп лігандів на будову та властивості β -кетоестератних комплексів Ln(III) порівняно з відповідними β -дикетонатами. Зокрема лише у трьох роботах [40, 46, 47] вивчено люмінесцентні

властивості координаційних сполук Eu(III) з β -кетоестерами. Гетеролептичні β -кетоестерати заміщення представлені лише поодинокими прикладами гідроксокомплексів [42, 46, 80]. Тому синтез β -кетоестератів Ln(III) та дослідження їх складу, будови та властивостей у порівнянні з відповідними β -дикетонатами є актуальною науковою задачею, вирішення якої суттєво доповнить знання в області координаційної хімії β -дикарбонільних комплексів лантанідів.

Таким чином, на основі літературного огляду сформульовано мету та основні задачі роботи і обрано методи їх вирішення.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Вихідні речовини

В роботі використовували нітрати $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$), $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$), $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і хлориди $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}$) лантанідів(III) кваліфікації «х.ч.», гідроксиди натрію NaOH та амонію NH_4OH , оцтову кислоту CH_3COOH кваліфікації «ч.д.а.». Хлорид літію LiCl одержували з Li_2CO_3 за методикою [112]. Хлорид калію KCl «ч.» очищували перекристалізацією. Метилацетоацетат $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ (meacac) і етилацетоацетат $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ (etacac) очищували вакуумною дистиляцією, алілацетоацетат $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_3\text{H}_5$ (alacac) кваліфікації «ч.д.а.» використовували без додаткового очищення. Метакрилацетофенон (mphpd) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$ синтезували конденсацією Кляйзена з етилового естеру метакрилової кислоти та ацетофенону за методикою [113]. Ацетилацетон $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (acac) та органічні розчинники (етанол (96 % мас. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), метанол, діоксан, етилацетат) очищували перегонкою за атмосферного тиску.

Точні молярні концентрації $\text{Ln}(\text{III})$ у розчинах, приготованих з наважок відповідних солей, визначали комплексометричним титруванням з індикатором арсеназо I [114]. Водні та спиртові розчини NaOH стандартизували 0,1 моль/л розчином HCl , приготованим зі стандарт-титру.

2.2. Методики визначення констант утворення комплексів $\text{Ln}(\text{III})$ у розчинах

2.2.1. рН-потенціометричне титрування

Ступінчасті константи утворення комплексів визначали шляхом титрування розчину, що містив відомі кількості нітрату або хлориду лантаніду та β -дикарбонільної сполуки, розчином лугу [115, 116].

Комплекси Ln(III) з ацетилацетоном, метил- і етилацетоацетатом. До 25 мл етанольного розчину (96 % мас. C₂H₅OH), що містив необхідну кількість LiCl ($\mu = 0$ або 0,1 моль/л) та $1 \cdot 10^{-3}$ моль відповідної β -дикарбонільної сполуки, додавали 1 мл 0,1 моль/л водного розчину солі Ln(III) і одержаний розчин титрували 0,1 моль/л водно-етанольним розчином NaOH (90 % мас. C₂H₅OH). На основі одержаних кривих титрування розраховували концентрацію вільного ліганду [L⁻] та функцію утворення \tilde{n} за формулами:

$$-\lg[L^-] = pk_a - pa_{H^+} - \lg(C_L - C_T - a_{H^+}), \quad (2.1)$$

$$\tilde{n} = (C_T + a_{H^+} - [L^-]) / C_{Ln}, \quad (2.2)$$

де C_L – загальна концентрація ліганду, C_{Ln} – загальна концентрація металу, C_T – концентрація доданого титранту, a_{H^+} – активність іонів водню, k_a – константа кислотної дисоціації ліганду, яку визначали потенціометрично за стандартною методикою [117] (табл. 2.1). рН розчинів вимірювали на рН-метрі рН-150МИ. Активність іонів водню в змішаному водно-етанольному розчиннику розраховували за формулою:

$$pa_{H^+} = pH_B - \Delta, \quad (2.3)$$

де pH_B – покази рН-метра, Δ – поправка на розчинник ($\Delta = -0,4$) [118].

Таблиця 2.1 – Константи кислотної дисоціації β -дикарбонільних сполук (90 % мас. C₂H₅OH, $t = 22 \pm 1$ °C, похибка визначення $\pm 0,02$)

L	pk_a	
	$\mu \rightarrow 0$	$\mu = 0,1$ моль/л
асас	10,85	9,05
меасас	12,10	10,69
етасас	12,23	10,83

Первинну оцінку ступінчастих констант утворення комплексів k_n ($n = 1, 2, 3$) виконували з використанням напівцілих значень \tilde{n} , після чого величини констант уточнювали за методом збіжності Б'єррума [119]. При цьому було знайдено, що вказаний метод систематично занижує значення констант утворення *трис-*

комплексів. Тому для кожної системи проводили додаткове уточнення k_3 при фіксованих значеннях k_1 і k_2 шляхом мінімізації середньоквадратичного відхилення між експериментальними величинами \tilde{n} та теоретичними значеннями, розрахованими за формулою (2.4) [119]:

$$\tilde{n} = \frac{k_1 [L^-] + 2k_1 k_2 [L^-]^2 + 3k_1 k_2 k_3 [L^-]^3}{1 + k_1 [L^-] + k_1 k_2 [L^-]^2 + k_1 k_2 k_3 [L^-]^3}. \quad (2.4)$$

Комплекси Ln(III) з алілацетоацетатом. Визначення констант утворення комплексів $\text{Ln}(\text{alacac})_n$ проводили у змішаному водно-органічному розчиннику, що складався з діоксану, води та етилацетату в об'ємному співвідношенні 5:3:2. Розчин об'ємом 50 мл, що містив $1 \cdot 10^{-4}$ моль солі Ln(III), $5 \cdot 10^{-4}$ моль алілацетоацетату і $5 \cdot 10^{-3}$ моль KCl ($\mu = 0,1$ моль/л), титрували 0,1 моль/л водним розчином NaOH. Концентрацію вільного ліганду $[\text{alacac}^-]$ та функцію утворення \tilde{n} розраховували за формулами (2.1) і (2.2), після чого ступінчасті константи утворення комплексів k_n ($n = 1, 2$) знаходили за методом напівцілих значень \tilde{n} [119].

pH розчинів вимірювали на pH-метрі CyberScan pH 11. Так як у літературі відсутні відомості щодо значення поправки Δ для даного розчинника, при розрахунках приймали, що $p_{\text{H}^+} = p_{\text{H}_\text{В}}$ [120]. Константу кислотної дисоціації алілацетоацетату також визначали потенціометрично ($pK_a = 12,29 \pm 0,02$).

2.2.2. Електронна спектроскопія поглинання

Для комплексів Nd(III), Ho(III), Er(III) і Tm(III) з метилацетоацетатом величини k_n визначали за методом електронної спектроскопії виходячи із залежності інтенсивності надчутливих переходів (НЧП) від pH розчину. Для цього до 25 мл етанольного розчину (96 % мас. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), що містив $2 \cdot 10^{-3}$ моль метилацетоацетату, додавали 1 мл 0,5 моль/л водного розчину солі Ln(III) і декілька крапель 10 %-го водного розчину аміаку для встановлення необхідного значення водневого показника ($p_{\text{H}_\text{В}} = 3-9$). Сили осциляторів $P_{\text{НЧП}}$ визначали з електронних спектрів поглинання розчинів за формулою [121]:

$$P_{\text{НЧП}} = 4,319 \cdot 10^{-9} \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \int \varepsilon_M(\nu) d\nu, \quad (2.5)$$

де ε_M – молярний коефіцієнт поглинання, ν – енергія переходу (см^{-1}), n – показник заломлення розчину ($n = 1,366$). Залежність $P_{\text{НЧП}}$ від pH_B апроксимували функцією Больцмана:

$$P_{\text{НЧП}} = \frac{a_1 - a_2}{1 + \exp \frac{\text{pH}_B - b_1}{b_2}}, \quad (2.6)$$

де a_1, a_2, b_1, b_2 – коефіцієнти (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Коефіцієнти апроксимуючої функції (2.6)

Ln(III)	Перехід	a_1	a_2	b_1	b_2
		$\times 10^6$			
Nd	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	16,59	37,96	6,86	0,627
Ho	${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_6$	16,69	32,42	5,37	0,657
	${}^5I_8 \rightarrow {}^3H_6$	5,61	13,12	5,43	0,626
Er	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$	12,23	35,83	5,41	0,443
	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$	5,80	12,00	5,49	0,420
Tm	${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$	3,03	4,00	4,73	0,336

Оскільки залежність концентрації вільного ліганду $[\text{meacac}^-]$ від його загальної концентрації C_L і кислотності розчину відома з результатів рН-потенціометричного титрування, можна скласти систему рівнянь виду [122]:

$$P_{\text{НЧП}} = \frac{p_0 + p_1 k_1 [\text{meacac}^-] + p_2 k_1 k_2 [\text{meacac}^-]^2 + p_3 k_1 k_2 k_3 [\text{meacac}^-]^3}{1 + k_1 [\text{meacac}^-] + k_1 k_2 [\text{meacac}^-]^2 + k_1 k_2 k_3 [\text{meacac}^-]^3}, \quad (2.7)$$

де p_0 – сила осцилятора НЧП для аква-іона ($p_0 = a_1$), p_n ($n = 1, 2, 3$) – сили осциляторів НЧП для моно-, біс- і трис-комплексів відповідно ($p_3 = a_2$). Розв'язуючи систему (2.7), знаходили значення p_n і k_n .

2.3. Методика визначення термодинамічних параметрів реакцій комплексоутворення Ln(III) з метилацетоацетатом

Стандартні значення ΔH°_{298} і ΔG°_{298} реакцій утворення $\text{Ln}(\text{meacac})^{2+}$ і $\text{Ln}(\text{meacac})_2^+$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Lu}$) визначали на підставі залежності

логарифмів термодинамічних констант утворення комплексів $\lg k_n^\circ$ від температури в діапазоні 283–296 К. Термодинамічні параметри *трис*-комплексів не розраховували внаслідок більш низької точності визначення k_3 .

Значення $\lg k_n^\circ$ розраховували за рівнянням Девіса [123, 124]:

$$\lg k_n^\circ = \lg k_n - A |z_+ \cdot z_-| \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,2\mu \right), \quad (2.8)$$

де μ – іонна сила розчину, z – заряди реагуючих іонів, A – коефіцієнт рівняння Дебая–Хюккеля, $A = 1,825 \cdot 10^6 / (\epsilon T)^{3/2}$, T – абсолютна температура, ϵ – діелектрична проникність розчинника. При розрахунках приймали, що величина ϵ не залежить від температури і дорівнює 29,5 [125].

З метою перевірки придатності рівняння (2.8) було визначено константи утворення комплексів Gd(III) у діапазоні $\mu = 0,05$ – $0,15$ моль/л при $T = 296$ К. Отримані значення екстраполювали на нульову іонну силу, використовуючи функцію $\lg k_n$ від $\sqrt{\mu}$ (рис. 2.1). Різниця між значеннями термодинамічних констант, визначеними шляхом екстраполяції та розрахованими за формулою (2.8) становить 2,1 % для $\lg k_1^\circ$ і 3,8 % для $\lg k_2^\circ$, що свідчить про придатність рівняння Девіса для даних систем.

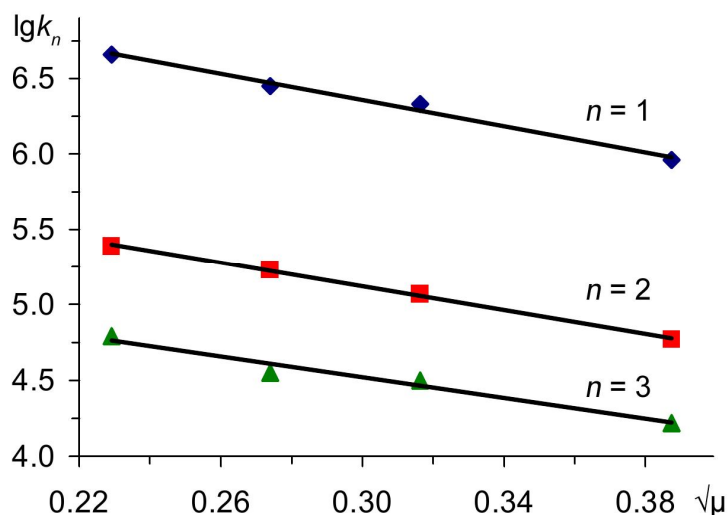


Рисунок 2.1 – Залежність $\lg k_n$ від $\sqrt{\mu}$ для комплексів $\text{Gd}(\text{meacac})_n$ ($T = 296$ К).

Зміну вільної енергії (ΔG_n) в реакціях утворення комплексів обчислювали за формулою [119]:

$$\Delta G_n = -2,303 RT \lg k_n^\circ, \quad (2.9)$$

де R – універсальна газова стала. Зміну ентальпії визначали за методикою [126]. Для цього температурну залежність термодинамічних констант апроксимували поліномом другого порядку:

$$\lg k_n^\circ = a_{n0} + a_{n1}T + a_{n2}T^2, \quad (2.10)$$

де a_{ni} ($i = 0, 1, 2$) – коефіцієнти (табл. 2.3). Значення ΔH розраховували за формулою (2.11):

$$\Delta H_n = 2,303 RT^2 (a_{n1} + 2a_{n2}T), \quad (2.11)$$

яку можна одержати підстановкою виразу (2.10) у рівняння ізобари хімічної реакції [126]. За результатами розрахунків знайдено, що в досліджуваному температурному діапазоні 283–296 К залежність зміни ентальпії від температури близька до лінійної (рис. 2.2):

$$\Delta H_n = b_{n0} + b_{n1}T, \quad (2.12)$$

де b_{ni} ($i = 0, 1$) – коефіцієнти (табл. 2.4). Стандартні зміни ΔG_n° і ΔH_n° розраховували підстановкою $T = 298$ К у формули (2.9), (2.10) і (2.12) відповідно.

Таблиця 2.3 – Коефіцієнти апроксимуючої функції (2.10)

Ln(III)	a_{10}	a_{11}, K^{-1}	$a_{12} \times 10^3, K^{-2}$	a_{20}	a_{21}, K^{-1}	$a_{22} \times 10^3, K^{-2}$
La	-185	1,32	-2,26	-122	0,864	-1,47
Nd	-153	1,11	-1,90	-93	0,677	-1,16
Gd	-234	1,66	-2,86	-134	0,959	-1,64
Ho	-182	1,31	-2,26	-181	1,29	-2,20
Lu	-343	2,42	-4,17	-231	1,63	-2,79

Таблиця 2.4 – Коефіцієнти апроксимуючої функції (2.12)

Ln(III)	$b_{10},$ кДж/моль	$b_{11},$ кДж/(К·моль)	$b_{20},$ кДж/моль	$b_{21},$ кДж/(К·моль)
La	2087	-7,16	1347	-4,58
Nd	1759	-6,05	1070	-3,67
Gd	2672	-9,20	1523	-5,21
Ho	2115	-7,30	2043	-6,99
Lu	3892	-13,4	2591	-8,88

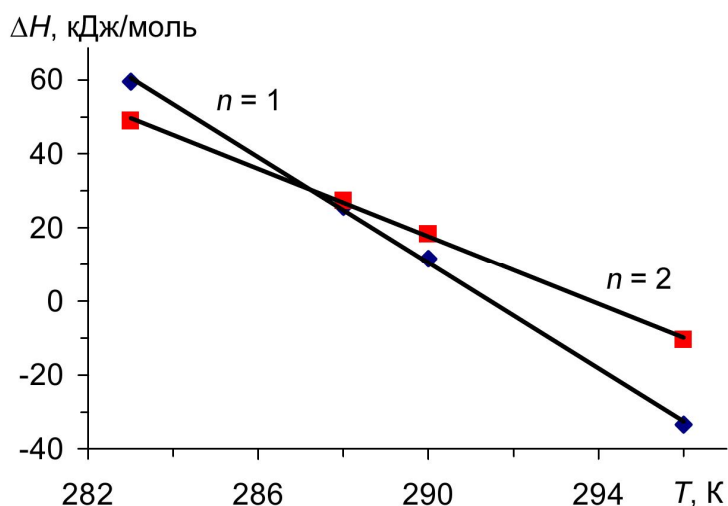


Рисунок 2.2 – Залежність ΔH_n від T для комплексів $\text{La}(\text{meacac})_n$.

Температурну залежність pK_a метилацетоацетату показано на рис. 2.3, а. Термодинамічну константу кислотної дисоціації k_a° також розраховували за рівнянням Девіса. При цьому було знайдено, що логарифм k_a° лінійно залежить від оберненої температури (рис. 2.3, б), тому термодинамічні параметри реакції кислотної дисоціації метилацетоацетату ($\Delta H^\circ_{298} = 47,3$ кДж/моль, $\Delta S^\circ_{298} = -51,9$ Дж/(К·моль)) визначали за стандартною методикою з використанням рівнянь ізобари та вільної енергії Гіббса [127].

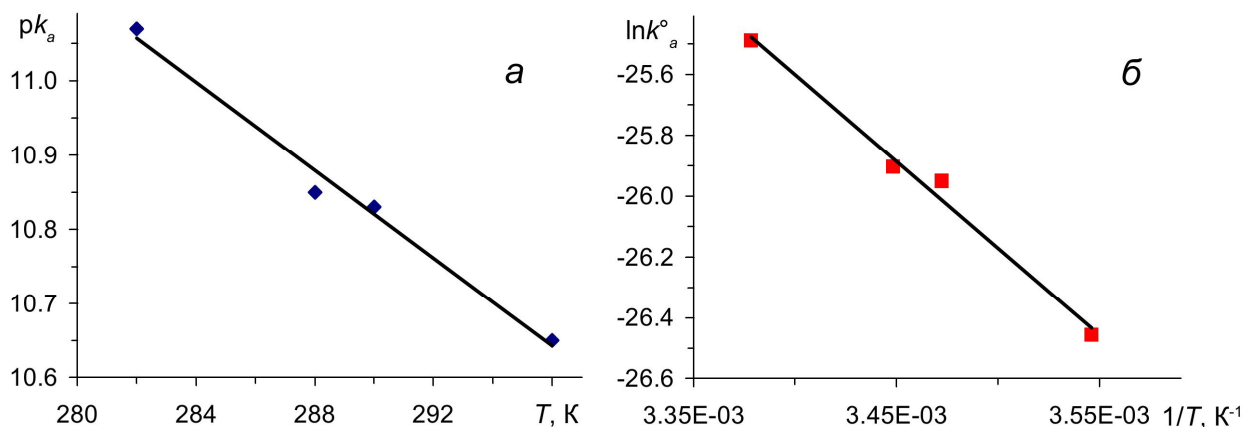


Рисунок 2.3 – Залежності pK_a від T (а) та $\ln k_a^\circ$ від $1/T$ (б) для метилацетоацетату.

2.4. Синтез та ідентифікація координаційних сполук Ln(III)

2.4.1. Гідроксокомплекси Ln(III) з β-кетоестерами

β-Кетоестерати лантанідів одержували взаємодією нітратів або хлоридів металів з відповідним β-кетоестером у водних (meacac, etacac) або водно-

діоксанових (alacac) розчинах за наведеними нижче методиками (підпункт 2.4.4). Синтези проводили при невеликому надлишку β -кетоестеру і мольному співвідношенні метал : ліганд : основа = 1:3:3, яке зазвичай використовують для одержання *трис*- β -дикетонатів лантанідів [20, 128]. В якості основи використовували водний розчин аміаку з масовою часткою 10 %. Отримані комплекси представляють собою аморфні порошки, забарвлені у характерний для відповідного іона Ln(III) колір (табл. 2.5).

Таблиця 2.5 – Результати хімічного аналізу гідроксокомплексів на вміст металу

Комплекс	Забарвлення	Масова частка Ln, %		
		Знайдено	Розраховано	
			для LnL ₂ OH·H ₂ O	для LnL ₃ ·H ₂ O
Gd(meacac) ₂ OH·H ₂ O	біле	37,9	37,2	30,2
Tm(meacac) ₂ OH·H ₂ O	біле	39,5	38,9	31,7
Yb(meacac) ₂ OH·H ₂ O	світло-жовте	40,0	39,4	32,3
Lu(meacac) ₂ OH·H ₂ O	біле	40,3	39,7	32,5
La(etacac) ₂ OH·H ₂ O	біле	32,9	32,1	25,5
Nd(etacac) ₂ OH·H ₂ O	фіолетове	33,8	33,0	26,2
Gd(etacac) ₂ OH·H ₂ O	біле	35,5	34,9	27,9
Ho(etacac) ₂ OH·H ₂ O	жовте	36,4	36,0	28,9
Tm(etacac) ₂ OH·H ₂ O	біле	37,0	36,5	29,4
Yb(etacac) ₂ OH·H ₂ O	світло-жовте	37,6	37,1	29,9
Lu(etacac) ₂ OH·H ₂ O	біле	37,9	37,4	30,1
La(alacac) ₂ OH·H ₂ O	біле	31,0	30,5	23,9
Pr(alacac) ₂ OH·H ₂ O	зелене	31,3	30,8	24,2
Gd(alacac) ₂ OH·H ₂ O	біле	32,7	33,1	26,3
Ho(alacac) ₂ OH·H ₂ O	світло-жовте	34,3	34,2	27,2
Lu(alacac) ₂ OH·H ₂ O	біле	35,9	35,5	28,4

Вміст металу в синтезованих сполуках визначали методом хімічного аналізу, а гідратний склад – методом термогравіметрії. Дані хімічного аналізу комплексів показали, що масова частка лантаніду в них значно перевищує теоретичне значення, розраховане для відповідних *трис*- β -кетоестератів (табл. 2.5). Результати хімічного і термічного аналізу свідчать про те, що синтезовані сполуки є гідратованими гідроксокомплексами складу $\text{LnL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, що узгоджується з літературними даними [41, 43].

2.4.2. Змішанолігандні комплекси La(III)

Для La(III), окрім гідроксокомплексів, було також одержано дві змішанолігандні внутрішньокмплексні сполуки складу $\text{La}(\text{meacac})_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{NO}_3^-$, CH_3COO^-), в яких позитивний заряд *біс*-комплексу $\text{La}(\text{meacac})_2^+$ компенсовано нітрат- або ацетат-аніоном. Синтези $\text{La}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ та змішанолігандних комплексів проводили в етанольних розчинах за наведеними нижче методиками (підпункт 2.4.4). В якості основи використовували спиртовий розчин NaOH. Змішанолігандні комплекси очищували перекристалізацією з метанолу, з якого вони виділялись у формі метанольних сольватів, що встановлено за результатами термогравіметрії.

Склад комплексів La(III) визначали напівкількісним EDX-аналізом (Додаток А, табл. А1) і кількісним мікроаналізом на вміст лантану, вуглецю, водню та азоту (табл. 2.6). Як видно з рис. 2.4, в EDX-спектрах всіх досліджених комплексів спостерігаються сигнали K_α -ліній C (0,28 кеВ) та O (0,52 кеВ) і група L_α -ліній La в діапазоні 4,5–6 кеВ. У спектрі $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ при 0,39 кеВ також присутній K_α -сигнал азоту (рис. 2.4, б), що підтверджує наявність нітрат-іона у складі комплексу.

Таблиця 2.6 – Результати елементного аналізу комплексів La(III)

Комплекс	Елемент, знайдено (розраховано), мас. %			
	La	C	H	N
$\text{La}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	34,2 (34,4)	28,8 (29,7)	4,6 (4,3)	–
$\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	27,8 (28,1)	29,0 (29,1)	4,9 (4,5)	3,0 (2,8)
$\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$	29,7 (30,1)	33,0 (33,9)	4,2 (4,6)	–

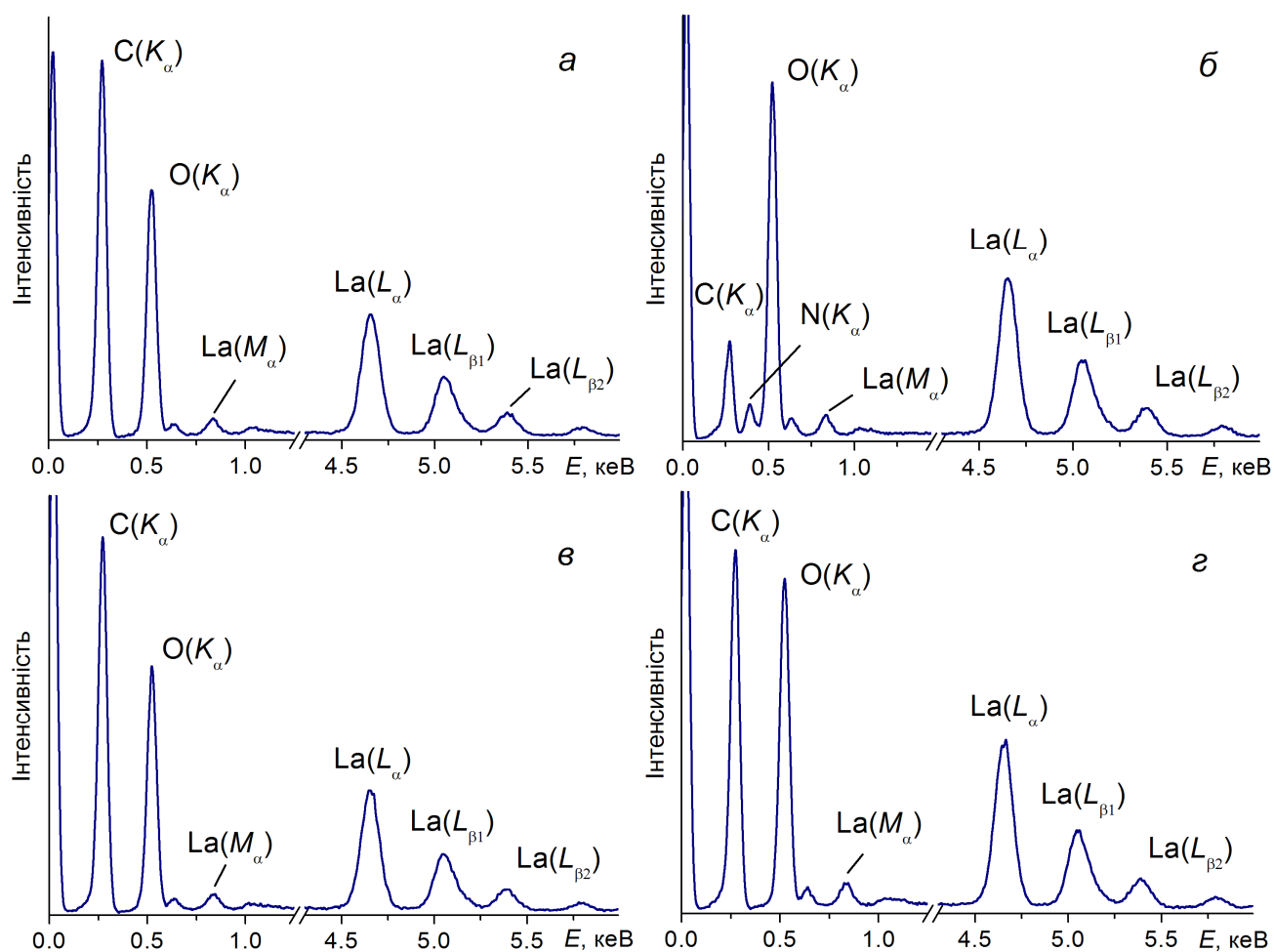
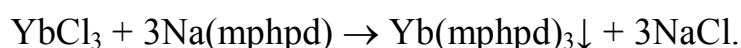


Рисунок 2.4 – EDX-спектри $\text{La}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (б), $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (в), $\text{La}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (з).

Таким чином, за даними аналізу склад змішанолігандних комплексів La(III) відповідає формулам $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ і $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$.

2.4.3. Комплекси Ln(III) з метакрилацетофеноном

Комплекси Pr(III), Ho(III) і Yb(III) з *mphpd* одержували взаємодією водних розчинів неорганічних солей лантанідів і натрієвої солі β-дикетону за реакціями:



Отримані сполуки представляють собою порошки зеленого (Pr) або жовтого кольору (Ho, Yb). Їх хімічний і гідратний склад визначали методами хімічного аналізу на вміст металу (табл. 2.7) і термогравіметрії відповідно. Згідно з результатами аналізу синтезовані сполуки є дигідратами *трис*-комплексів $\text{Ln}(\text{mphpd})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, що узгоджується з літературними даними [129, 130].

Таблиця 2.7 – Результати хімічного аналізу комплексів Ln(III) з метакрилацетофеноном на вміст металу

Комплекс	Забарвлення	Масова частка Ln, %	
		Знайдено	Розраховано
Pr(mphpd) ₃ ·2H ₂ O	зелене	18,7	19,1
Ho(mphpd) ₃ ·2H ₂ O	жовте	21,5	21,7
Yb(mphpd) ₃ ·2H ₂ O	світло-жовте	22,3	22,5

2.4.4. Методики синтезу комплексів

Аквагідроксобіс(метилацетоацетато)лантанід(III) Ln(meacac)₂OH·H₂O (Ln = Gd, Tm, Yb, Lu). До 25 мл 0,1 моль/л водного розчину нітрату або хлориду Ln(III) ($2,50 \cdot 10^{-3}$ моль) додавали 0,84 мл метилацетоацетату ($7,75 \cdot 10^{-3}$ моль) і суміш інтенсивно перемішували до повного розчинення β-кетоестеру. До одержаного розчину при постійному перемішуванні по краплям додавали 10 мл водного розчину, що містив $7,50 \cdot 10^{-3}$ моль NH₄OH. Суміш перемішували впродовж 30 хв., після чого осад комплексу фільтрували, промивали водою і висушували у вакуум-ексикаторі над CaCl₂. Вихід 0,75–0,95 г (70–85 %).

Аквагідроксобіс(етилацетоацетато)лантанід(III) Ln(etacac)₂OH·H₂O (Ln = La, Nd, Gd, Ho, Tm, Yb, Lu). Методика синтезу аналогічна до методики одержання Ln(meacac)₂OH·H₂O. Вихід 0,70–1,00 г (65–85 %).

Аквабіс(алілацетоацетато)гідроксолантанід(III) Ln(alacac)₂OH·H₂O (Ln = La, Pr, Gd, Ho, Lu). До 10 мл 0,23 моль/л водного розчину нітрату Ln(III) ($2,30 \cdot 10^{-3}$ моль) додавали $7,13 \cdot 10^{-3}$ моль (0,98 мл) алілацетоацетату в 20 мл діоксану. До одержаного розчину при постійному перемішуванні по краплям додавали 10 мл водного розчину, що містив $6,90 \cdot 10^{-3}$ моль NH₄OH. Суміш перемішували впродовж 30 хв., після чого осад комплексу фільтрували, промивали водно-діоксановим розчином (50 % об. C₄H₈O₂) і висушували у вакуум-ексикаторі над CaCl₂. Вихід 0,30–0,40 г (30–40 %).

Аквагідроксобіс(метилацетоацетато)лантан(III) La(meacac)₂OH·H₂O. В 25 мл етанолу розчиняли 1,60 г ($3,69 \cdot 10^{-3}$ моль) La(NO₃)₃·6H₂O і в одержаний розчин

вносили 1,29 мл (0,012 моль) метилацетоацетату, після чого при постійному перемішуванні по краплям додавали 6,35 мл 1,75 моль/л спиртового розчину NaOH (0,011 моль). При цьому з розчину осаджувався NaNO_3 , який відділяли фільтруванням. З фільтрату за годину випадав білий осад комплексу, який відфільтровували, промивали етанолом, водою і висушували у вакуум-ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 0,84 г (56 %).

Біс(метанол)біс(метилацетоацетато)ніtratoлантан(III) $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$. В 25 мл етанолу розчиняли 1,60 г ($3,69 \cdot 10^{-3}$ моль) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і в одержаний розчин вносили 1,19 мл (0,011 моль) метилацетоацетату, після чого при постійному перемішуванні по краплям додавали 4,25 мл 1,75 моль/л спиртового розчину NaOH ($7,40 \cdot 10^{-3}$ моль). Осад NaNO_3 , що при цьому виділявся, відокремлювали фільтруванням. Через 15 хв. з фільтрату випадав білий осад комплексу, який відфільтровували, промивали етанолом, перекристалізовували з 10 мл метанолу і висушували у вакуум-ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 0,55 г (30 %).

Ацетато(метанол)біс(метилацетоацетато)лантан(III) $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. В 25 мл етанолу розчиняли 1,60 г ($3,69 \cdot 10^{-3}$ моль) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В одержаний розчин вносили 0,99 мл (0,009 моль) метилацетоацетату і 0,26 мл ($4,60 \cdot 10^{-3}$ моль) CH_3COOH , після чого при постійному перемішуванні по краплям додавали 6,35 мл 1,75 моль/л спиртового розчину NaOH (0,011 моль). Осад NaNO_3 , що при цьому виділявся, відокремлювали фільтруванням. Через 15 хв. з фільтрату випадав білий осад комплексу, який відфільтровували, промивали етанолом, перекристалізовували з 15 мл метанолу і висушували у вакуум-ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 1,13 г (67 %).

Диакватрис(метакрилацетофеноно)лантанід(III) $\text{Ln}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Ho}, \text{Yb}$). В 30 мл води розчиняли 1,30 г ($6,19 \cdot 10^{-3}$ моль) натрієвої солі метакрилацетофенону і до одержаного розчину при постійному перемішуванні додавали 10 мл 0,2 моль/л водного розчину нітрату або хлориду $\text{Ln}(\text{III})$ ($2 \cdot 10^{-3}$ моль). Суміш перемішували впродовж 30 хв., після чого осад відповідного

лантанідного комплексу фільтрували, промивали водою і висушували у вакуум-ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 1,40–1,50 г (92–96 %).

2.5. Експериментальні методи дослідження комплексів Ln(III)

Встановлення складу, будови та властивостей синтезованих координаційних сполук Ln(III) з β -кетоестерами та метакрилацетофеноном проводили з використанням хімічного і термічного аналізу та ряду спектроскопічних методів.

Елементний аналіз на вміст вуглецю, водню та азоту виконували на CHN-аналізаторі Vario MICRO (Elementar Analysensysteme). Масову частку металу в комплексах визначали трилонометричним методом [114, 131]. *Енерго-дисперсійний рентгенівський (EDX) аналіз* проводили на електронному мікроскопі JEOL JSM-7500F (напруга прискорення 16 кВ), який було оснащено двома EDX-детекторами Oxford Instruments, розміщеними з протилежних сторін під кутом 28° до поверхні зразка. Результати аналізу опрацьовували у програмному пакеті Aztec 3.3.

Встановлення сольватного складу і дослідження процесів термодеструкції комплексів β -кетоестерів виконували за допомогою *термогравіметричного аналізу з мас-спектроскопічним детектуванням продуктів (TGA-MS)* на термовагах TG 209 F1 Libra (Netzsch), сполучених з мас-спектрометром GSD 301 T3 (Pfeiffer Vacuum), в інтервалі температур 25–900 °C зі швидкістю нагріву 2,5 °C/хв. Іонізацію здійснювали за методом електронного удару (енергія іонізуючих електронів 75 еВ). Іони розділяли у квадрупольному мас-фільтрі. Дослідження проводили в потоці гелію з об'ємною витратою 10 мл/хв. Результати аналізу опрацьовували у програмних пакетах Proteus 6.0.0 та Quadstar 7.03.

Гідратний склад та термічну стійкість комплексів метакрилацетофенону досліджували методом *диференціального термічного аналізу*. Термограми записували на дериватографі Q – 1500°D системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey в інтервалі температур 20–500 °C зі швидкістю нагріву 5 °C/хв. у платиновому тиглі на повітрі.

Спосіб координації іонів Ln(III) з функціональними групами лігандів

визначали методом *ІЧ-спектроскопії*. ІЧ-спектри записували на спектрофотометрах Specord M80 (Carl Zeiss Jena) і Spectrum BX II FT-IR (PerkinElmer) у таблетках з KBr.

Методами *електронної спектроскопії поглинання та дифузного відбиття* встановлювали симетрію координаційних поліедрів комплексів у розчині та твердому стані. Електронні спектри поглинання (ЕСП) розчинів у видимому діапазоні реєстрували на спектрофотометрі Specord M40 (Carl Zeiss Jena) в кварцових кюветах товщиною 1 см. Спектри дифузного відбиття (СДВ) твердих комплексів у ближній УФ та видимій областях записували на спектрофотометрі UV-VIS-IR Shimadzu UV-3600.

На підставі електронних спектрів розраховували спектральні характеристики комплексів: нефелоксетичне відношення β і параметр ковалентності δ . Для *трис*-комплексів Nd(III), Ho(III) і Tm(III) з ацетилацетоном, метил- і етилацетоацетатом (розділ 4.1.2) параметр β визначали як відношення сили нормалізованого електростатичного відштовхування S для комплексу та аква-іона відповідно:

$$\beta = S_{\text{комплекс}} / S_{\text{аква-іон}} \quad (2.13)$$

Значення S розраховували за методикою [132] з використанням програми RELIC [133] для обчислення слейтерівських інтегралів. В усіх інших випадках (розділи 4.2 і 5.3) параметр β визначали як відношення хвильових чисел відповідних $4f$ -переходів у спектрах комплексів та аква-іона:

$$\beta = \nu_{\text{комплекс}} / \nu_{\text{аква-іон}} \quad (2.14)$$

Параметр ковалентності δ розраховували за формулою [134]:

$$\delta = \frac{1-\beta}{\beta} \cdot 100 \% \quad (2.15)$$

Спектрально-люмінесцентні властивості координаційних сполук досліджували методом *люмінесцентної спектроскопії*. Спектри збудження та молекулярної флюоресценції твердих зразків записували на спектрофлуориметрі Jasco FP-8300. Флуоресцентні виміри з розділенням в часі проводили на спектрометрі виробництва компанії Becker & Hickl, оснащеному фото-

електронним помножувачем PML-16-C-1 (частота повторення лазеру 2 МГц). Спектри збудження, молекулярної фосфоресценції та $4f$ -люмінесценції іонів Ln(III) у комплексах реєстрували в твердому стані на спектрофлуориметрі Fluorolog FL3-22 (HORIBA Jobin Yvon) з використанням фотоелектронного помножувача R928P (Hamamatsu Photonics) для видимої області та InGaAs-фоторезистора DSS-IGA020L (Electro-Optical Systems) для ІЧ-області. Спектри збудження та люмінесценції було скориговано з урахуванням розподілу випромінювання ксенонової лампи спектрофлуориметра і чутливості фоторезистора.

2.6. Деталі квантово-хімічних розрахунків

Напівемпіричні розрахунки виконували у програмі MORAC2012 [135] під управлінням графічного інтерфейсу MoCalc [136] за методом модифікованого нехтування диференціальним перекриванням у параметризації PM7 [137].

Неемпіричні (ab initio) розрахунки енольних таутомерів β -дикарбонільних сполук проводили з використанням теорії збурення Меллера–Плессета 2-го порядку (MP2) та теорії функціоналу густини (гібридний функціонал PBE0) у тричі розщепленому базисі сімейства Карлсруе з доданим набором поляризаційних функцій (KTZVP) [138, 139]. Для кількісної характеристики π -електронної делокалізації в хелатних фрагментах [ОСССО] використовували геометричні параметри ароматичності: НОМА- і Q -індекси. Індекс НОМА (harmonic oscillator measure of aromaticity) визначали за формулою:

$$\begin{aligned} \text{НОМА} = 1 - \{ & \alpha(\text{CC}) \sum [R_{\text{опт}}(\text{CC}) - R_i(\text{CC})]^2 + \\ & + \alpha(\text{CO}) \sum [R_{\text{опт}}(\text{CO}) - R_i(\text{CO})]^2 \} / n, \end{aligned} \quad (2.16)$$

де R_i і $R_{\text{опт}}$ – відповідно розраховані та «оптимальні» довжини зв'язків ($R_{\text{опт}}(\text{CC}) = 1,397 \text{ \AA}$, $R_{\text{опт}}(\text{CO}) = 1,265 \text{ \AA}$), α – емпіричні константи ($\alpha(\text{CC}) = 98,89 \text{ \AA}^{-2}$, $\alpha(\text{CO}) = 157,38 \text{ \AA}^{-2}$), підібрані таким чином, щоб для системи з повністю делокалізованими π -зв'язками ($R_i = R_{\text{опт}}$) НОМА-індекс дорівнював одиниці, n – кількість зв'язків у спряженому фрагменті [140]. Q -індекс розраховували за формулою:

$$Q = [R(\text{C}=\text{O}) - R(\text{C}-\text{O})] + [R(\text{C}=\text{C}) - R(\text{C}-\text{C})], \quad (2.17)$$

де R – довжини формально подвійних та одинарних зв'язків CO і CC (Å) [141, 142]. Для системи з повністю делокалізованими або повністю локалізованими π -зв'язками $Q = 0$ або $\pm 0,32$ Å відповідно.

Нормально-координатний аналіз модельних β -дикарбонільних монокомплексів $\text{LnL}(\text{OH})_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}$; $\text{L} = \text{асас}, \text{теасас}, \text{етасас}, \text{аласас}$) виконували з використанням DFT (гібридний функціонал PBE0). Для легких атомів (H, C, O) використовували двічі розщеплені валентні базиси Даннінга–Хея з доданим набором поляризаційних p -функцій для атомів водню та d -функцій для інших атомів [143], а для La і Lu – штудгартські набори ECP46MWB і ECP60MWB відповідно [144, 145]. З метою зменшення об'єму обчислень приймали, що шестичленний хелатний цикл має плоску будову [146], а молекули комплексів належать до точкової групи C_S .

Всі неемпіричні розрахунки проводили у програмному пакеті GAMESS (US) [147], візуалізацію їх результатів – у середовищі MacMolPlt [148].

2.7. Висновки до розділу 2

За наведеними методиками методами рН-потенціометричного титрування та електронної спектроскопії поглинання проведено визначення ступінчастих констант утворення комплексів $\text{Ln}(\text{III})$ з рядом β -дикарбонільних лігандів (асас, теасас, етасас, аласас) у водно-органічних розчинниках. Виконано розрахунок стандартних значень ΔH°_{298} і ΔG°_{298} реакцій утворення комплексів $\text{Ln}(\text{теасас})^{2+}$ і $\text{Ln}(\text{теасас})_2^+$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Lu}$).

У твердому стані одержано 22 комплексні сполуки $\text{Ln}(\text{III})$ з алифатичними β -кетоестерами та метакрилацетофеноном, з яких 15 комплексів, а саме: $\text{Ln}(\text{теасас})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$), $\text{La}(\text{аласас})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Lu}$), $\text{La}(\text{теасас})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{La}(\text{теасас})_2(\text{ас})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ і $\text{Ln}(\text{mphpd})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Ho}, \text{Yb}$) – синтезовано вперше. Склад одержаних комплексів визначено хімічним і термічним аналізом.

РОЗДІЛ 3

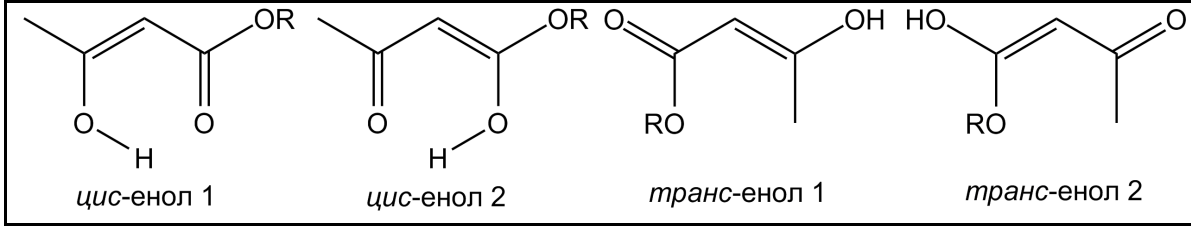
КВАНТОВО-ХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ ЕНОЛЬНИХ ТАУТОМЕРІВ β-ДИКАРБОНІЛЬНИХ СПОЛУК

Властивості комплексів лантанідів значною мірою визначаються просторовою та електронною структурою лігандів. У випадку β-дикарбонільних сполук інформація про електронну будову енольних таутомерів є більш інформативною, оскільки в енолах (як і у відповідних карбаніонах) відбувається спряження зв'язків C=O і C=C з утворенням єдиної π-електронної системи. З літератури відомо, що для аліфатичних β-кетоестерів кето-енольна рівновага зміщена у бік утворення кетону внаслідок гіперспряження неподілених електронних пар атома кисню алкоксильної групи з орбітальною π*(C=O) [8]. З іншого боку, питання щодо можливого впливу вуглеводневого ланцюга алкоксильного замісника на електронну будову енолів є менш вивченим. У даному розділі наведено результати квантово-хімічного моделювання енольних таутомерів β-дикарбонільних сполук (ацетилацетону, метил-, етил-, пропіл- і алілацетоацетату), виконаного з метою дослідження впливу замісників при хелатному фрагменті на їх будову та властивості.

3.1. Напівемпіричні розрахунки енолів алкілацетоацетатів

Оскільки високоточні неемпіричні (*ab initio*) квантово-хімічні обчислення, як правило, потребують значних комп'ютерних потужностей, на початковому етапі дослідження було проведено напівемпіричні розрахунки ізомерних форм енольних таутомерів ряду алкілацетоацетатів $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CHC}(\text{O})\text{OR}$, де R = CH_3 (meacac), C_2H_5 (etacac), C_3H_7 (pracac), C_3H_5 (alacac) з використанням методу PM7. Результати виконаних обчислень показали, що найбільш енергетично вигідним ізомером є *цис*-енол, у якому енолізація відбувається при атомі кисню кетонної CO-групи (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Теплоти утворення ΔH_f та відносні енергії E енольних ізомерів алкілацетоацетатів, розраховані за методом PM7

		
Ізомер	$-\Delta H_f$	E
	кДж/моль	
meacac		
цис-енол 1	575,39	0
цис-енол 2	548,56	26,83
транс-енол 1	548,78	26,61
транс-енол 2	500,03	75,36
etacac		
цис-енол 1	607,85	0
цис-енол 2	582,33	25,52
транс-енол 1	581,62	26,23
транс-енол 2	534,78	73,07
pracac		
цис-енол 1	629,22	0
цис-енол 2	603,50	25,72
транс-енол 1	603,23	25,99
транс-енол 2	556,31	72,91
alacac		
цис-енол 1	508,51	0
цис-енол 2	481,46	27,05
транс-енол 1	482,85	25,66
транс-енол 2	433,86	74,65

В усіх розглянутих β -кетоестерах фрагмент $[\text{OCC}(\text{H})\text{CON}]$ має плоску будову (рис. 3.1), а знайдені кратності зв'язків (індекси Вайберга) W , наприклад, для метилацетоацетату становлять: 1,62 ($\text{O1}=\text{C2}$), 1,05 ($\text{C2}-\text{C3}$), 1,61 ($\text{C3}=\text{C4}$), 1,15 ($\text{C4}-\text{O5}$) (для інших алкілацетоацетатів ці величини відрізняються не більше, ніж на 0,02 одиниці; табл. 3.2). Отримані результати свідчать про наявність π -електронного спряження в молекулах енольних таутомерів [6].

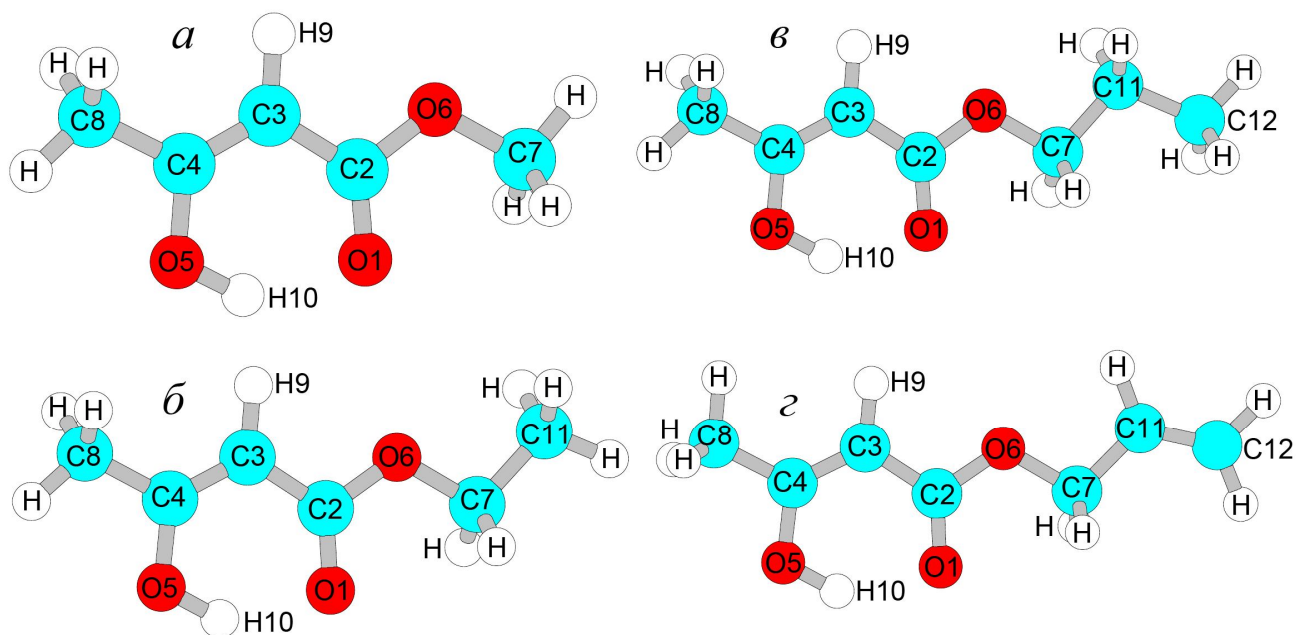


Рисунок 3.1 – Найстійкіші ізомери енолів β -кетоестерів: measac (а), etasac (б), prasac (в), alasac (г).

Таблиця 3.2 – Кратності зв'язків у *цис*-енольних таутомерах алкілацетоацетатів, розраховані за методом PM7

Зв'язок	measac	etasac	prasac	alacac
O1–C2	1,62	1,60	1,60	1,61
C2–C3	1,05	1,05	1,05	1,05
C3–C4	1,61	1,61	1,61	1,61
C4–O5	1,15	1,15	1,15	1,14

Розрахована відстань між атомами кисню карбонільних груп ($R(O1 \cdots O5) \approx 2,64 \text{ \AA}$) менша, ніж подвоєний вандерваальсовий радіус кисню ($\sim 3 \text{ \AA}$), що вказує на утворення ВМВЗ [3, 6]. Значення $W(O1 \cdots H10)$ для всіх β -кетоестерів становить в середньому 0,04 одиниці, що у 3–5 разів менше, ніж кратності аналогічних водневих зв'язків у молекулах енольних таутомерів β -дикетонів, розрахованих методом *ab initio* [6]. Як відомо, енергію ВМВЗ можна оцінити як різницю енергій ізомерів з відкритим (двогранний кут $\theta(H10O5C4C3) = 180^\circ$) та закритим ($\theta = 0^\circ$) фрагментом $[OCC(H)CON]$. Розрахована таким чином величина $E_{ВМВЗ}$ дорівнює 49,33 кДж/моль для measac, 50,42 кДж/моль для etasac, 50,25

кДж/моль для асас і 48,73 кДж/моль для етасас, тобто в молекулах енольних таутомерів реалізується водневий зв'язок середньої сили, типовий для β-дикарбонільних сполук. Знайдені величини $E_{\text{ВМВЗ}}$, W та $R(\text{O1}\cdots\text{O5})$ для всіх досліджених алкілацетоацетатів варіюються у дуже вузьких межах ($\Delta E_{\text{ВМВЗ}} = 1,69$ кДж/моль, $\Delta W = 0,002$, $\Delta R = 0,006$ Å), тобто довжина та будова вуглеводневого ланцюга алкоксильного замісника практично не впливають на розподіл електронної густини у фрагменті $[\text{OCC}(\text{H})\text{CON}]$.

3.2. Неемпіричні розрахунки енолів ацетилацетону, метил- і етилацетоацетату

Для кількісного дослідження змін, які спостерігаються в хелатних фрагментах β-дикарбонільних лігандів при переході від β-дикетонів до β-кетоестерів, проведено порівняльний *ab initio* розрахунок *цис*-енольних таутомерів асас, меасас і етасас з використанням методів MP2 та PBE0 у базисі KTZVP. Розподіл електронної густини у спряженій системі енолів характеризували за допомогою індексів Вайберга та геометричних індексів ароматичності (НОМА- і *Q*-індекси), які розраховували, використовуючи оптимізовані геометричні параметри молекул за формулами, наведеними у розділі 2.6. Розраховані величини представлено на рис. 3.2 (нумерація атомів співпадає з рис. 3.1) і в табл. 3.3.

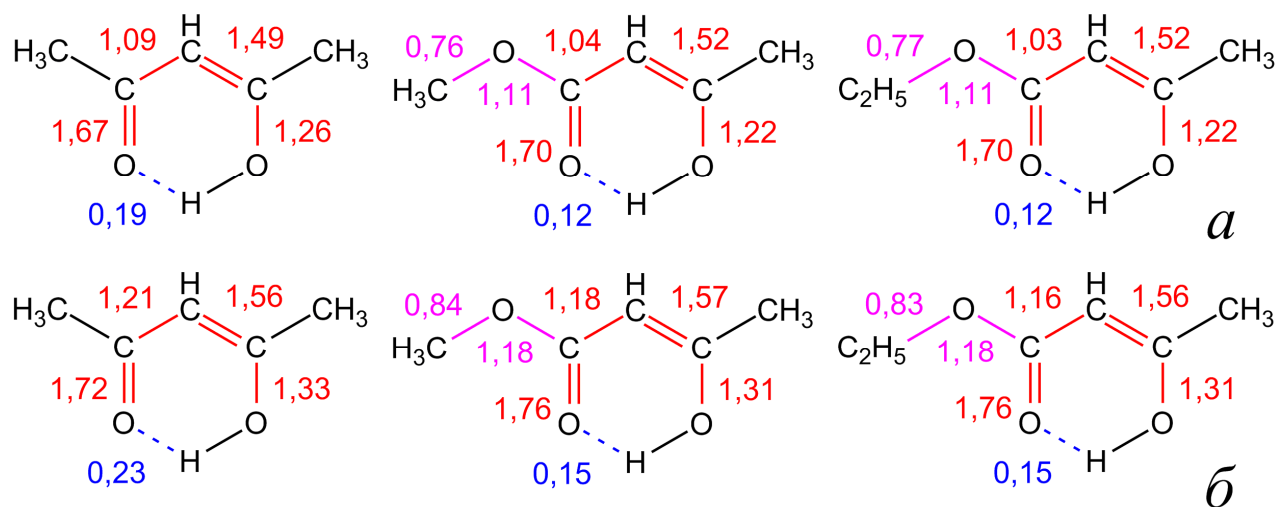


Рисунок 3.2 – Кратності зв'язків в енольних таутомерах асас, меасас і етасас, розраховані у наближеннях MP2 (а) та PBE0 (б).

Індекс ароматичності НОМА визначається за відхиленням довжин зв'язків від певних оптимальних значень ($R_{\text{опт}}$), які обираються таким чином, щоб енергії розтягу типового подвійного зв'язку R_2 та енергії стиснення типового одинарного зв'язку R_1 до величини $R_{\text{опт}}$ дорівнювали одна одній: $R_{\text{опт}} = (R_1 + 2R_2)/3$ [140]. Q -індекс характеризує вирівнювання довжин формально одинарних та подвійних зв'язків CO і CC в хелатних фрагментах енолів [141, 142]. Незалежно від методу розрахунку, значення обох індексів делокалізації для теасас і етасас менші, ніж для асас (табл. 3.3), що вказує на меншу величину спряження в молекулах β -кетоестерів.

Таблиця 3.3 – Результати неемпіричного розрахунку просторових та енергетичних параметрів енольних таутомерів β -дикарбонільних сполук

Параметр	MP2			PBE0		
	асас	теасас	етасас	асас	теасас	етасас
НОМА-індекс	0,784	0,657	0,659	0,857	0,745	0,743
Q -індекс, Å	-0,147	-0,193	-0,192	-0,125	-0,171	-0,172
$R(\text{O}\cdots\text{O})$, Å	2,513	2,598	2,600	2,479	2,564	2,560
$E_{\text{ВМВЗ}}$, кДж/моль	65,28	54,06	54,59	73,17	60,86	61,35

Як видно з рис. 3.2, заміна метильної групи в молекулі ацетилацетону на алкоксильну призводить до зменшення кратності формально одинарних та збільшення кратності формально подвійних зв'язків CO і CC. При цьому кратність зв'язку C2–C3 ($W = 1,04 / 1,18$ (MP2 / PBE0)) менша порівняно зі зв'язком C4–O5 ($W = 1,22 / 1,31$). З іншого боку, індекс Вайберга для зв'язку C2–O6, який сполучає хелатний фрагмент з алкоксильним замісником ($W = 1,11 / 1,18$), приблизно на 0,35 одиниць більший у порівнянні з іншим зв'язком вуглець–кисень в алкоксильній групі (C7–O6), для якого $W = 0,77 / 0,84$. Таким чином, у молекулах енолів теасас і етасас можна виділити дві окремі області π -електронної делокалізації – [O5C4C3] при кетонному карбонілі та [O1C2O6] в естерній групі. Зменшення спряження призводить до меншої компенсації

електростатичного відштовхування між карбонільними атомами кисню, внаслідок чого відстань між ними $R(\text{O}\cdots\text{O})$ у хелатних фрагментах β -кетоестерів приблизно на 0,09 Å більша, ніж в ацетилацетоні (табл. 3.3). Розрахована величина енергії ВМВЗ (табл. 3.2) у теасас і етасас на 11–12 кДж/моль менша, ніж в асас, що також узгоджується з меншою делокалізацією електронної густини у фрагменті $[\text{OCC}(\text{H})\text{CON}]$ [141, 142].

3.3. Висновки до розділу 3

Виконані напів- та неемпіричні квантово-хімічні розрахунки енолів β -дикарбонільних сполук показали, що величина π -електронної делокалізації менша в хелатному фрагменті β -кетоестерних лігандів теасас і етасас порівняно з β -дикетоном асас. При цьому будова вуглеводневого ланцюга алкоксильного замісника практично не впливає на розподіл електронної густини у фрагменті $[\text{OCC}(\text{H})\text{CON}]$ молекули. Таким чином, наявність у молекулі β -кетоестеру атома кисню алкоксильної групи, безпосередньо сполученого з карбонільним атомом вуглецю, є головним фактором, що визначає електронну будову енольних таутомерів β -кетоестерів. На підставі одержаних результатів можна прогнозувати, що спектрально-люмінесцентні властивості комплексів лантанідів однакового складу з аліфатичними β -кетоестерами також слабо залежатимуть від будови алкоксильної групи.

Основні результати, представлені в даному розділі, опубліковано в роботах [149–151].

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ІОНІВ Ln(III) З β-ДИКАРБОНІЛЬНИМИ ЛІГАНДАМИ У РОЗЧИНАХ

Як було показано у розділі 1, комплексоутворення іонів Ln(III) з β-кетоестерами у розчинах вивчено недостатньо. Зокрема дискусійним є питання щодо можливості утворення *трис*-комплексів у змішаних водно-органічних розчинниках. Також майже не досліджено взаємний вплив металу та ліганду на склад, стійкість та будову β-кетоестератів лантанідів, оскільки в літературі практично відсутні дані щодо констант їх утворення.

Результати квантово-хімічні розрахунків, представлені у розділі 3, вказують на те, що будова вуглеводневого радикала алкоксильного замісника повинна слабо впливати на розподіл електронної густини в хелатному фрагменті β-кетоестератних лігандів. Тому в даному розділі досліджено комплексоутворення іонів Ln(III) з двома найпростішими алкілацетоацетатами (meacac і etacac) і з ненасиченим alacac, який цікавий як прекурсор для одержання полімерних лантанідних металокомплексів. Для порівняння також розглянуто ацетилацетонати лантанідів, оскільки алкілацетоацетати є похідними ацетилацетону, в яких одну метильну групу заміщено на алкоксильну.

4.1. Комплекси Ln(III) з ацетилацетоном, метил- і етилацетоацетатом

4.1.1. Дослідження комплексоутворення методом рН-потенціометрії

Константи утворення комплексів Ln(III) з acac, meacac і etacac визначали методом рН-потенціометричного титрування у водно-етанольному розчині з масовою часткою C₂H₅OH 90 % при іонній силі $\mu = 0,1$ моль/л (LiCl) та $\mu \rightarrow 0$. У всіх досліджених системах незалежно від ліганду, при підвищенні рН максимальне значення функції утворення \tilde{n} наближається до трьох (рис. 4.1; Додаток Б, рис. Б1–Б3), що вказує на послідовне утворення *моно*-, *біс*- і *трис*-комплексів [119]. Розраховані десяткові логарифми ступінчастих констант

утворення $\lg k_n$ ($n = 1 \div 3$) відповідних комплексних форм LnL_n наведено у табл. 4.1 і 4.2.

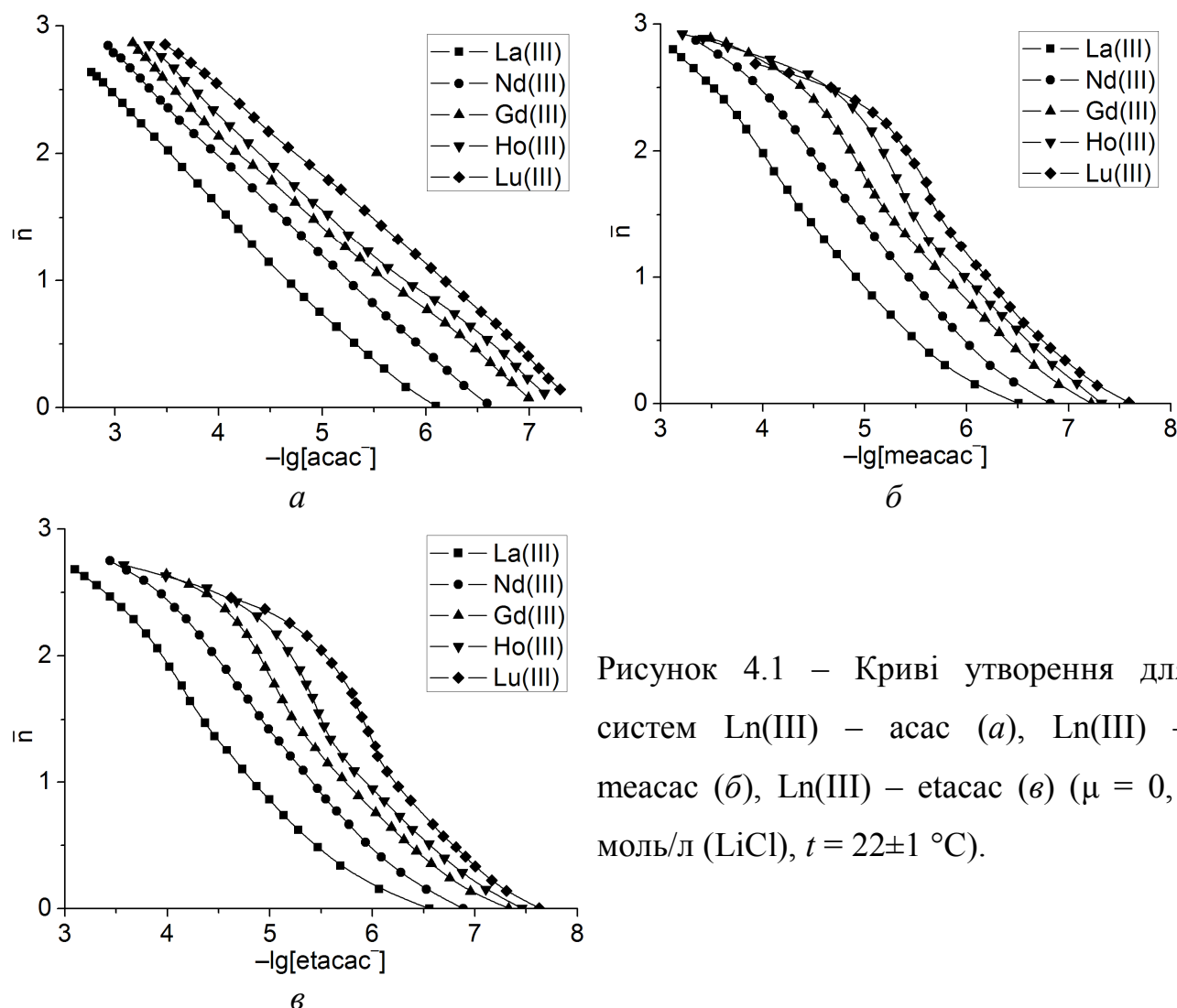


Рисунок 4.1 – Криві утворення для систем $\text{Ln(III)} - \text{acac}$ (а), $\text{Ln(III)} - \text{meacac}$ (б), $\text{Ln(III)} - \text{etacac}$ (в) ($\mu = 0,1$ моль/л (LiCl), $t = 22 \pm 1$ °C).

Таблиця 4.1 – Логарифми ступінчастих констант утворення $\lg k_n$ комплексів Ln(III) з ацетилацетоном і етилацетоацетатом та похибки їх визначення $\Delta \lg k$ з надійністю 95 % ($\mu = 0,1$ моль/л (LiCl), 90 % мас. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $t = 22 \pm 1$ °C)

Ln(III)	acac				etacac			
	$\lg k_1$	$\lg k_2$	$\lg k_3$	$\Delta \lg k$	$\lg k_1$	$\lg k_2$	$\lg k_3$	$\Delta \lg k$
La	5,26	4,00	3,07	0,02	5,38	4,23	3,62	0,02
Nd	5,87	4,56	3,45	0,02	5,88	4,81	4,12	0,02
Gd	6,40	4,84	3,69	0,02	6,31	5,08	4,66	0,03
Ho	6,62	5,02	3,87	0,02	6,49	5,39	4,88	0,05
Lu	6,82	5,45	4,11	0,02	6,67	5,87	5,09	0,05

Таблиця 4.2 – Логарифми ступінчастих констант утворення $\lg k_n$ комплексів Ln(III) з метилацетоацетатом та похибки їх визначення $\Delta \lg k$ з надійністю 95 % (90 % мас. C₂H₅OH, $t = 22 \pm 1$ °C)

Ln(III)	$\mu \rightarrow 0$				$\mu = 0,1$ моль/л (LiCl)			
	$\lg k_1$	$\lg k_2$	$\lg k_3$	$\Delta \lg k$	$\lg k_1$	$\lg k_2$	$\lg k_3$	$\Delta \lg k$
La	7,37	5,84	4,95	0,04	5,43	4,28	3,72	0,01
Ce	7,52	6,05	5,26	0,05	5,74	4,56	3,79	0,02
Pr	7,76	6,41	5,62	0,09	5,90	4,67	3,90	0,02
Nd	7,72	6,42	5,65	0,08	5,90	4,81	4,16	0,02
Sm	8,63	7,07	5,87	0,08	6,33	4,94	4,15	0,02
Gd	8,08	6,76	6,10	0,07	6,33	5,07	4,64	0,02
Dy	8,42	6,98	6,64	0,10	6,59	5,30	5,10	0,03
Ho	8,52	6,90	6,66	0,09	6,53	5,30	4,99	0,03
Tm	8,82	7,10	6,73	0,10	6,67	5,49	5,18	0,03
Yb	8,72	7,24	6,85	0,07	6,72	5,74	5,17	0,05
Lu	8,93	7,19	6,98	0,10	6,65	5,63	5,08	0,05

Вплив замісників у β -дикарбонільному ліганді на стійкість комплексів у розчині вивчали на прикладі координаційних сполук La(III), Nd(III), Gd(III), Ho(III) і Lu(III) при $\mu = 0,1$ моль/л. Як і очікувалось, константи утворення відповідних комплексів металів з meacac і etacac практично однакові (див. табл. 4.1 і 4.2): величина середньоквадратичного відхилення для $\lg k_n$ дорівнює 0,08.

Для наочної ілюстрації взаємної стійкості комплексів алкілацетоацетатів та ацетилацетону на рис. 4.2 приведено залежність різниці логарифмів констант утворення $\Delta \lg k_n = \lg k_n(\text{meacac}) - \lg k_n(\text{acac})$ відповідних комплексних форм метилацетоацетату й ацетилацетону від порядкового номеру лантаніду. Для більшості значень $\Delta \lg k_n > 0$, оскільки комплекси металів з метилацетоацетатом загалом більш стійкі, ніж відповідні ацетилацетонати. Лише у випадку Gd(III), Ho(III) і Lu(III) значення $\lg k_1$ вищі для моно-комплексів ацетилацетону ($\Delta \lg k_1 < 0$). Для всіх досліджених лігандів константи утворення зростають зі збільшенням

порядкового номера металу, що зумовлено зменшенням іонних радіусів Ln(III) внаслідок лантанідного стиснення. З іншого боку, в дослідженому ряду лантанідів зі зростанням порядкового номеру елементу стійкість Ln(meacac)²⁺ зростає повільніше, а стійкість Ln(meacac)₃ – швидше, ніж стійкість відповідних ацетилацетонатів, на що вказує від’ємний кутовий коефіцієнт (кут нахилу) апроксимуючої прямої для $\Delta \lg k_1$ і додатній – для $\Delta \lg k_3$ (рис. 4.2). Іншими словами, у випадку комплексів ацетилацетону при переході від La(III) до Lu(III) з трьох констант утворення найбільш істотно зростає $\lg k_1$, а у випадку комплексів метилацетоацетату – $\lg k_3$.

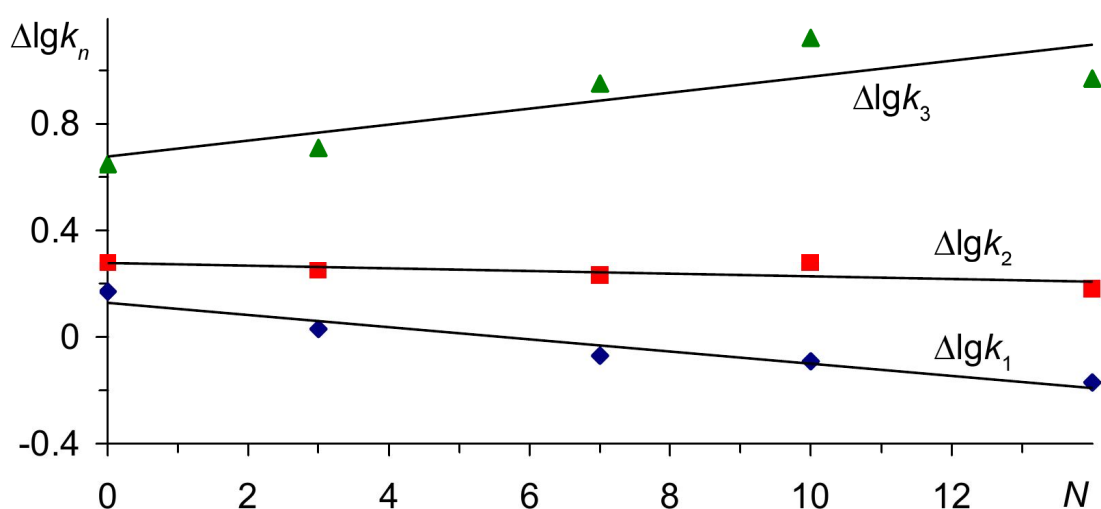


Рисунок 4.2 – Залежність різниці логарифмів констант утворення $\Delta \lg k_n$ комплексів Ln(meacac)_n і Ln(acac)_n від кількості N 4f-електронів іона Ln(III).

Цю відмінність у стійкості відповідних комплексних сполук ацетилацетону та метилацетоацетату ілюструє також залежність $\lg k_n$ від іонного потенціалу лантаніду z/r (відношення заряду іона до його радіуса). Як видно з рис. 4.3, для обох лігандів величини $\lg k_n$ лінійно зростають зі збільшенням z/r , оскільки іони Ln(III) є типовими жорсткими кислотами. При цьому для ацетилацетонатних комплексів кутовий коефіцієнт a_n рівняння регресії $\lg k_n = a_n(z/r) - b_n$ (b_n – вільний член) зменшується в ряду $a_1 > a_2 > a_3$ (табл. 4.3), що очевидно зумовлено поступовим зменшенням заряду комплексного катіона з +3 (аква-іон) до +1 у біс-комплексах Ln(acac)₂⁺ і, як наслідок, зменшенням енергії взаємодії між реагуючими іонами (електростатичний ефект).

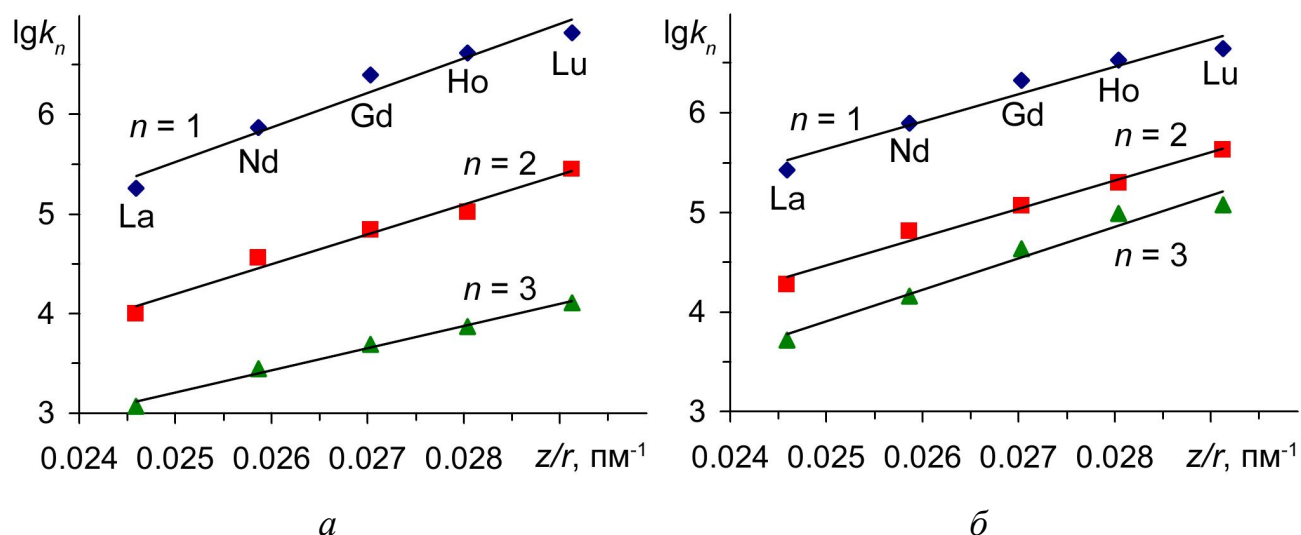


Рисунок 4.3 – Залежність логарифмів констант утворення $\lg k_n$ від іонного потенціалу z/r для комплексів $\text{Ln}(\text{асас})_n$ (а) і $\text{Ln}(\text{теасас})_n$ (б).

Таблиця 4.3 – Коефіцієнти рівняння регресії $\lg k_n = a_n(z/r) - b_n$

L	a_1 , пм	a_2 , пм	a_3 , пм	b_1	b_2	b_3
асас	347	300	223	3,15	3,31	2,37
теасас	275	285	317	1,24	2,65	4,02

Для комплексів метилацетоацетату спостерігається протилежна картина: незважаючи на зменшення заряду катіона в ряду аква-іон > моно-комплекс > біс-комплекс внаслідок послідовної координації аніонів ліганду, коефіцієнт a_n в ряду $a_1 < a_2 < a_3$ зростає (табл. 4.3). Таку тенденцію можна пояснити двома взаємодоповнюючими чинниками: поляризаційним (збільшення міцності зв'язку метал-ліганд за рахунок зростання частки ковалентності) та просторовим (посилення електростатичної взаємодії між центральним іоном та донорними групами ліганду внаслідок зменшення міжатомних відстаней).

Як видно з результатів квантово-хімічних розрахунків карбаніонів (табл. 4.4), у порівнянні з іоном асас^- аніони β -кетоестерів характеризуються дещо більшими величинами поляризованості α та негативних зарядів q на донорних атомах кисню. Це означає, що в комплексі вони легше поляризуються центральним іоном, а, отже, більш схильні до утворення хімічних зв'язків з вищим внеском ковалентної складової [152].

Таблиця 4.4 – Розраховані значення поляризованості α аніонів β -дикарбонільних лігандів та маллікеновських зарядів q на атомах кисню карбонільних груп

Параметр	PM7			PBE0/KTZVP		
	асас ⁻	меасас ⁻	етасас ⁻	асас ⁻	меасас ⁻	етасас ⁻
α , Å ³	10,4	11,1	13,0	11,5	11,9	13,9
$q_{\text{кетон}}$	-0,638	-0,640	-0,639	-0,372	-0,388	-0,386
$q_{\text{естер}}$	–	-0,652	-0,659	–	-0,383	-0,381

В утворенні ковалентних зв'язків метал–ліганд можуть брати участь як зовнішні вакантні $5d$ - і $6s$ -орбіталі (таку ковалентність можна назвати зовнішньоорбітальною), так і внутрішні частково заповнені $4f$ -орбіталі (внутрішньоорбітальна ковалентність) певного іона Ln(III). Природу ковалентного зв'язування між іоном металу та лігандом у кожному з двох наведених випадків зручно інтерпретувати з використанням різних квантово-хімічних підходів. У першому випадку зв'язок утворюється за донорно-акцепторним механізмом внаслідок взаємодії неподілених електронних пар атомів кисню карбонільних груп ліганду з вільними $5d$ - і $6s$ -орбіталями лантаніду, а в другому – за рахунок перекривання хвильових функцій $4f$ -електронів з близькими за енергіями молекулярними орбіталями лігандів. Незалежно від механізму виникнення частка ковалентного внеску в зв'язок Ln–L залежить від іонного радіуса Ln(III). Величина зовнішньоорбітальної ковалентності збільшується зі зростанням поляризуючої дії катіонів лантанідів у ряду від La(III) до Lu(III) [152, 153]. Тенденція зміни внутрішньоорбітальної ковалентності менш очевидна, оскільки лантанідне стиснення супроводжується одночасним зменшенням як іонних радіусів Ln(III) [19, 31], так і радіальних розмірів $4f$ -орбіталей [154]. Розрахунки радіальних інтегралів перекривання S_R $4f$ -функцій лантанідів з $2p$ -функціями жорстких донорних атомів (F, O), виконані в роботах [155–157] і особисто автором [158–160], показали, що величини S_R зменшуються зі зростанням порядкового номера металу. Для прикладу на рис. 4.4 наведено зміну в ряду лантанідів значень $S_R(\text{Ln–O})$, розрахованих автором з

використанням хартрі-фоківських $4f$ - і водневоподібних $2p$ -функцій, для різних КЧ центрального іона [160]. Зменшення S_R зі збільшенням порядкового номеру елемента свідчить про те, що скорочення міжатомних відстаней внаслідок лантанідного стиснення не компенсує зменшення радіальних розмірів $4f$ -орбіталей. Іншими словами, $4f$ -орбіталі стискаються швидше, ніж скорочуються міжатомні відстані, тому величина внутрішньоорбітального ковалентного внеску в зв'язок метал–ліганд в ряду лантанідів зменшується.

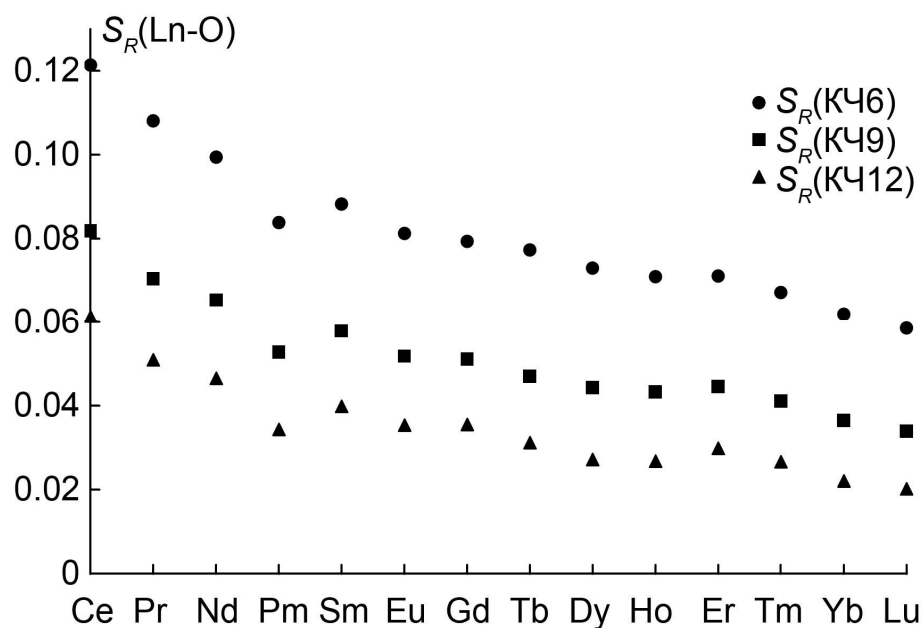


Рисунок 4.4 – Зміна $S_R(Ln-O)$ в ряду лантанідів для різних координаційних чисел за даними роботи [160].

Зростання стійкості β -кетоестератних комплексів порівняно з ацетилацетонатами також може бути зумовлено більш вигідним просторовим розміщенням координованих лігандів відносно центрального іона. Як видно з рис. 4.5, на графіку залежності $\lg k_n$ комплексів $Ln(meacac)_n$ і $Ln(etacac)_n$ від $\lg k_n$ відповідних ацетилацетонатів спостерігаються дві прямолінійні ділянки з різним кутом нахилу: одна для $\lg k_1$ і $\lg k_2$, друга – для $\lg k_3$. При цьому у випадку *трис-*комплексів значення $\lg k_3$ для лантану лягають на продовження прямої лінії регресії для $\lg k_1$ і $\lg k_2$, а для інших досліджених лантанідів зі зростанням порядкового номеру спостерігається збільшення інтервалу Δ між двома регресійними прямими (рис. 4.5). Це вказує на те, що по мірі зменшення іонного

радіуса Ln(III) стійкість *трис*-комплексів зростає непропорційно до стійкості *моно*- і *біс*-комплексів, так як в протилежному випадку значення логарифмів всіх трьох констант утворення знаходилися б на одній прямій.

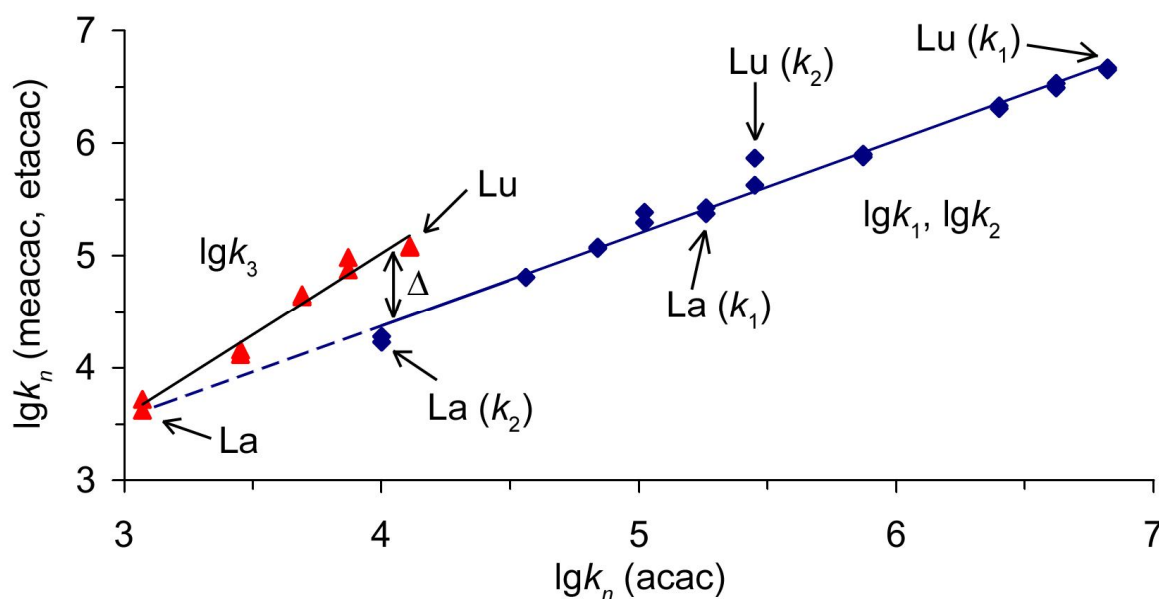


Рисунок 4.5 – Кореляція між логарифмами ступінчастих констант утворення $\lg k_n$ комплексів алкілацетоацетатів і ацетилацетону.

Одержаний результат теоретично можливо пояснити відмінністю в будові *трис*-комплексів ацетилацетону і β -кетоестерів, яка посилюється при збільшенні порядкового номеру металу. Можна припустити, що координація третього β -кетоестератного ліганду призводить до витіснення більшої кількості молекул розчинника з внутрішньої координаційної сфери центрального іона, що призводить до зменшення його КЧ. У такому разі ефект від зменшення КЧ буде сильніше проявлятися для лантанідів з меншим іонним радіусом (елементи ітрієвої підгрупи), які мають менші координаційні числа. В свою чергу, зменшення КЧ супроводжується скороченням довжин зв'язків метал–ліганд, що посилює як кулонівську, так і ковалентну взаємодію між іоном Ln(III) та аніоном ліганду і призводить до збільшення стійкості комплексів.

На підставі одержаних констант утворення побудовано діаграми розподілу комплексних форм LnL_n ($\text{Ln} = \text{La, Gd, Lu}$; $\text{L} = \text{acac, meacac}$; $n = 0 \div 3$) від рН (рис. 4.6).

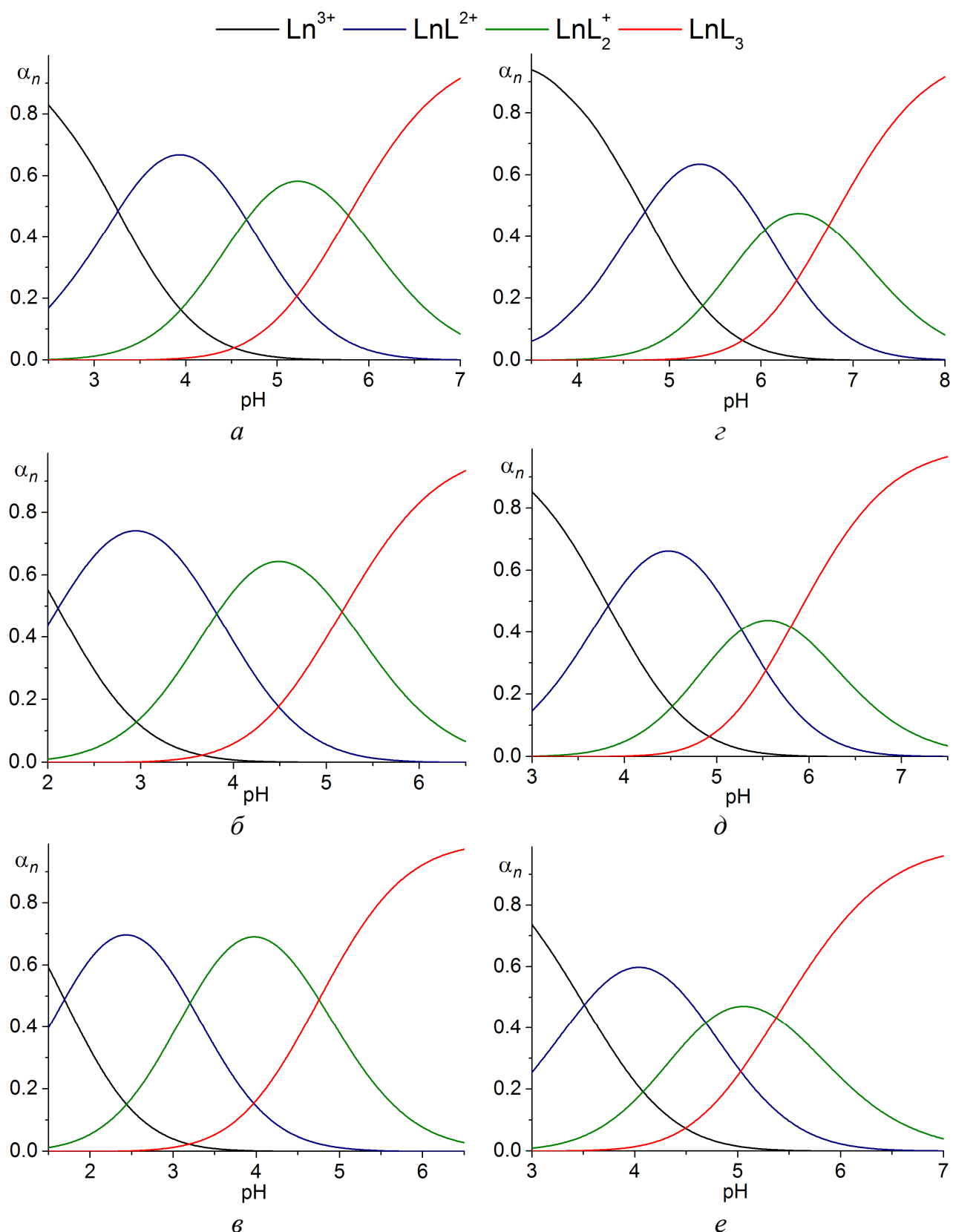


Рисунок 4.6 – Діаграми розподілу комплексів у системах Ln(III) – асас (*a–в*) і Ln(III) – меасас (*z–e*) при $\mu = 0,1$ моль/л: Ln(III) = La (*a, z*), Gd (*б, д*), Lu (*в, е*).

Як видно з діаграм розподілу, області існування комплексів LnL^{2+} , LnL_2^+ і LnL_3 у розчині зі збільшенням порядкового номеру лантаніду зміщуються у

сторону менших значень рН, що зумовлено зростанням в цьому ряду $\lg k_n$. При цьому β -кетоестерати утворюються у більш лужному середовищі, ніж відповідні ацетилацетонати (табл. 4.5). Наприклад, *трис*-комплекс $\text{La}(\text{acac})_3$ починає домінувати в розчині при $\text{pH} > 7,3$, в той час як $\text{La}(\text{meacac})_3$ – лише при $\text{pH} > 8,2$. Це пояснюється меншою кислотністю β -кетоестерів порівняно з β -дикетонами (табл. 2.1) [146].

Таблиця 4.5 – Значення рН, вище якого ступінь утворення *трис*-комплексу $\alpha_3 \geq 0,95^*$

L	La(III)	Nd(III)	Gd(III)	Ho(III)	Lu(III)
acac	7,25	6,86	6,62	6,45	6,20
meacac	8,24	7,79	7,32	6,97	6,87

* Знайдено за діаграмами розподілу.

Влив іона металу на стійкість β -кетоестератів більш детально досліджували на прикладі комплексів метилацетоацетату з 11 лантанідами (більшість $4f$ -елементів, окрім Pm, Eu, Tb і Er). На основі даних табл. 4.2 побудовано графік залежності логарифмів ступінчастих констант утворення $\lg k_n$ комплексів $\text{Ln}(\text{meacac})_n$ ($n = 1 \div 3$) від іонного потенціалу Ln(III) при різних значеннях іонної сили розчину (рис. 4.7). Відносно великі значення констант утворення ($\lg k_n \approx 6$) вказують на те, що комплекси метилацетоацетату є слабкими електролітами, тому їх стійкість закономірно зменшується зі зростанням μ (табл. 4.2) [127].

Як видно з рис. 4.7, величини $\lg k_n$ в ряду від лантану до лютецію загалом зростають, що зумовлено зменшенням іонних радіусів Ln(III) . Залежність $\lg k_n$ від z/r є непрямою, що пояснюється слабкою екстрастабілізацією кристалічним полем лігандів. При цьому значення $\lg k_1$ і $\lg k_2$ змінюються симбатно, а для металів ітрієвої підгрупи (Dy, Ho, Tm, Yb, Lu) за рахунок більшого зростання стійкості *трис*-комплексів спостерігається зменшення різниці $\lg k_2 - \lg k_3$ в середньому до 0,3–0,4 порівняно з 0,7–0,9 для металів церієвої підгрупи (рис. 4.7), чого не спостерігається у випадку β -дикетонатів лантанідів, для яких логарифми всіх трьох констант утворення змінюються симбатно [31].

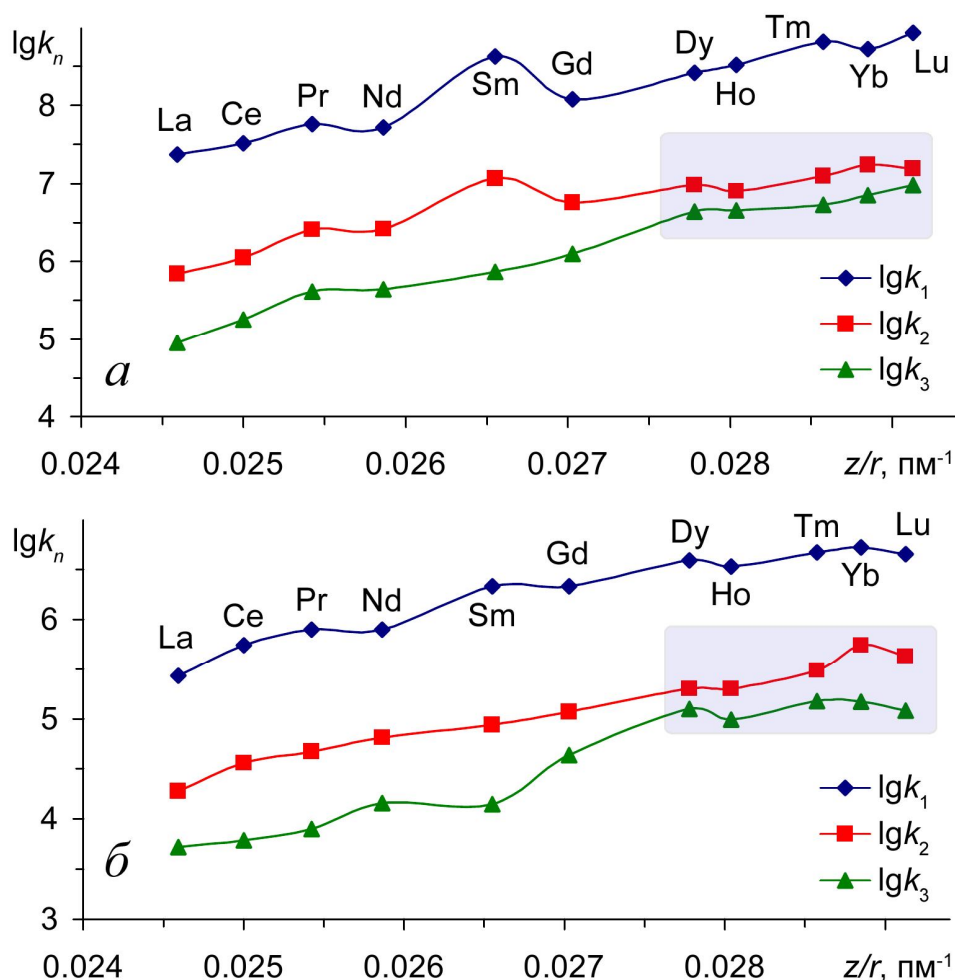


Рисунок 4.7 – Залежність логарифмів констант утворення $\lg k_n$ від іонного потенціалу z/r для комплексів $\text{Ln}(\text{measac})_n$ при $\mu \rightarrow 0$ (а) і $\mu = 0,1$ моль/л (б).

Як було показано раніше, вищу стійкість β -кетоестератів $\text{Ln}(\text{III})$ порівняно з відповідними β -дикетонатами можна пояснити як електронними, так і стеричними факторами. Визначити домінуючий фактор можливо на підставі аналізу термодинамічних параметрів реакцій комплексоутворення. З цією метою було досліджено температурну залежність констант утворення комплексів метилацетоацетату з $\text{La}(\text{III})$, $\text{Nd}(\text{III})$, $\text{Gd}(\text{III})$, $\text{Ho}(\text{III})$ і $\text{Lu}(\text{III})$ (Додаток Б, табл. Б.1). На жаль, точність визначення $\lg k_3$ виявилась недостатньою для проведення термохімічних розрахунків, тому стандартні значення ΔH°_{298} і ΔG°_{298} визначено лише для реакцій утворення *моно*- і *біс*-комплексів.

Розраховані термодинамічні константи утворення $\lg k_n^\circ$ комплексів $\text{Ln}(\text{measac})_n$ ($n = 1, 2$) наведено у табл. Б.1 додатку Б. В інтервалі температур 283–296 К криві залежностей $\lg k_1^\circ$ і $\lg k_2^\circ$ від T не є монотонними і проходять

через максимум (рис. 4.8). Таку залежність можна пояснити наявністю двох різних типів взаємодії між катіонами Ln(III) та аніонами meacac^- : температурно незалежного ковалентного і температурно залежного електростатичного [119, 126, 161]. В досліджуваному температурному діапазоні теплові ефекти ΔH_1 і ΔH_2 реакцій утворення моно- і біс-комплексів лінійно зменшуються зі зростанням температури, причому при $T \approx 292$ К функція ΔH_n перетинає вісь абсцис і змінює знак (розділ 2, рис. 2.2). Згідно рівнянню ізобари [127] цій температурі відповідає максимальне значення $\lg k_n^\circ$.

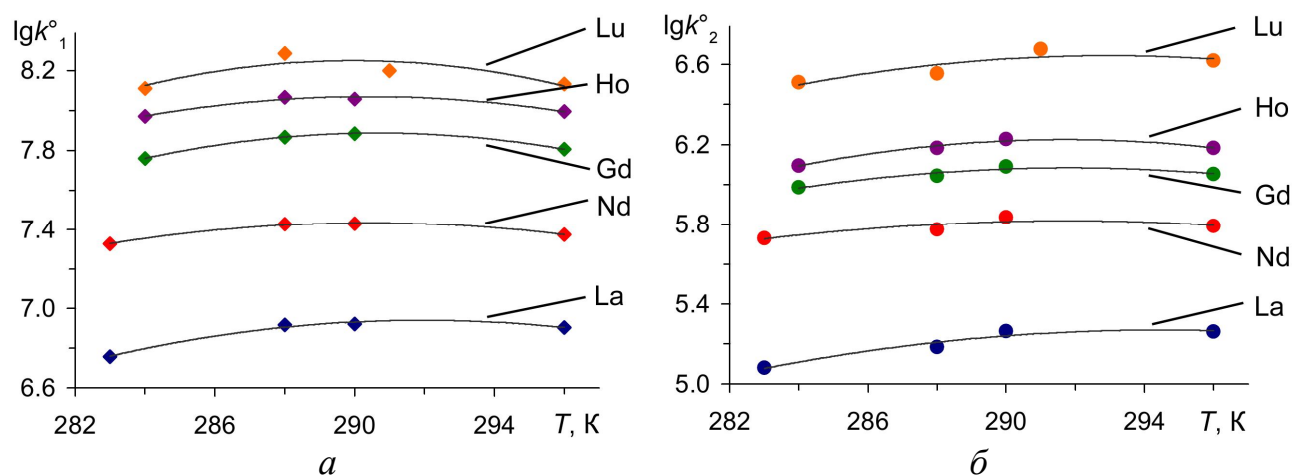


Рисунок 4.8 – Залежності термодинамічних констант утворення $\lg k_1^\circ$ (а) і $\lg k_2^\circ$ (б) лантанідних комплексів метилацетоацетату від температури.

Розраховані стандартні зміни ентальпії ΔH_n° та вільної енергії ΔG_n° в реакціях утворення комплексів $\text{Ln}(\text{meacac})_n$ ($n = 1, 2$) приведено у табл. 4.6. За даними табл. 4.6 побудовано залежність ΔH_n° від порядкового номера лантаніду (рис. 4.9).

Таблиця 4.6 – Зміна ентальпії ΔH_n° , вільної енергії ΔG_n° та ентропійного члену $T\Delta S_n^\circ$ в реакціях утворення комплексів $\text{Ln}(\text{meacac})_n$ при 298 К (кДж/моль)

Ln(III)	ΔH_1°	ΔH_2°	ΔG_1°	ΔG_2°	$T\Delta S_1^\circ$	$T\Delta S_2^\circ$
La	$-46,4 \pm 0,1$	$-18,4 \pm 0,1$	$-38,0 \pm 0,1$	$-28,7 \pm 0,1$	$-8,3 \pm 0,2$	$10,3 \pm 0,2$
Nd	$-44,7 \pm 0,1$	$-23,4 \pm 0,1$	$-42,6 \pm 0,1$	$-32,6 \pm 0,1$	$-2,1 \pm 0,2$	$9,2 \pm 0,2$
Gd	$-69,6 \pm 0,1$	$-29,3 \pm 0,1$	$-43,3 \pm 0,1$	$-36,2 \pm 0,1$	$-26,3 \pm 0,2$	$6,9 \pm 0,2$
Ho	$-59,1 \pm 0,2$	$-41,0 \pm 0,2$	$-43,3 \pm 0,2$	$-36,9 \pm 0,1$	$-15,9 \pm 0,4$	$-4,1 \pm 0,3$
Lu	$-104,8 \pm 0,3$	$-55,9 \pm 0,3$	$-47,0 \pm 0,3$	$-47,0 \pm 0,3$	$-57,7 \pm 0,6$	$-8,9 \pm 0,6$

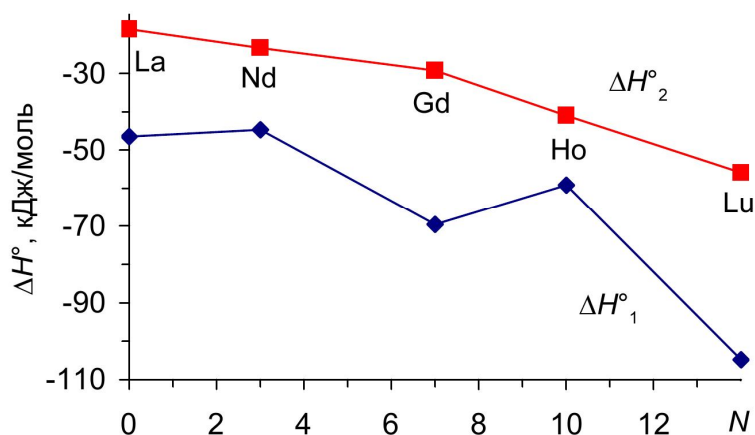


Рисунок 4.9 – Залежність ΔH°_n реакцій утворення комплексів $\text{Ln}(\text{meacac})_n$ ($n = 1, 2$) від кількості електронів N на $4f$ -підрівні іона $\text{Ln}(\text{III})$.

Як видно з рис. 4.9, при зменшенні іонного радіуса $\text{Ln}(\text{III})$ величини $|\Delta H^\circ_n|$ переважно зростають, що узгоджується з іонною моделлю зв'язку метал–ліганд. Співставлення знайдених величин ΔG°_n і ΔH°_n для кожного лантаніду, наведеного в табл. 4.6, дозволяє зробити висновок про те, що термодинамічна стійкість як *моно*-, так і *біс*-комплексів визначається ентальпійним внеском. При цьому для комплексів $\text{Ln}(\text{meacac})_2^+$ ентальпійний внесок монотонно зростає при збільшенні порядкового номера елемента, що визначається зменшенням ентропійного фактору $T\Delta S^\circ_n = \Delta H^\circ_n - \Delta G^\circ_n$. При взаємній компенсації ентальпійних та ентропійних ефектів сольватації [161], ентальпійний внесок визначається насамперед теплотою утворення зв'язку метал–ліганд. Якщо припустити, що величина $\lg k_3$ теж визначається цим фактором, то непропорційне зростання ступінчастих констант утворення *трис*-комплексів лантанідів ітрієвої підгрупи з метилацетоацетатом (рис. 4.7) можна пояснити збільшенням ковалентності зв'язку метал–ліганд, яке призводить до зростання його міцності [162]. Так як ефект збільшення стійкості $\text{Ln}(\text{meacac})_3$ в порівнянні з $\text{Ln}(\text{acac})_3$ проявляється при зменшенні іонних радіусів $\text{Ln}(\text{III})$ (рис. 4.5), можна стверджувати, що в даному випадку збільшення міцності зв'язку метал–ліганд в лантанідних комплексах β -кетоестерів зумовлене проявом саме зовнішньорбітальної ковалентності за рахунок більшої поляризованості β -кетоестератних аніонів (табл. 4.4).

4.1.2. Дослідження комплексоутворення методом електронної спектроскопії поглинання

Склад, стійкість та індивідуальні спектральні характеристики комплексів метилацетоацетату з неодимом, ербієм, гольмієм та тулієм у водно-етанольних розчинах (90 % мас. C_2H_5OH) при іонній силі $\mu \rightarrow 0$ визначали на підставі аналізу залежності інтенсивності надчутливих переходів (НЧП) $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$ іона $Nd(III)$, $^5I_8 \rightarrow ^5G_6$ і $^5I_8 \rightarrow ^3H_6$ іона $Ho(III)$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ і $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ іона $Er(III)$ та $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ іона $Tm(III)$ від співвідношення реагентів та кислотності розчину, яку характеризували величиною pH_B (див. розділ 2.2.1).

З метою визначення області pH , найбільш сприятливої для утворення *трис-*комплексів, записували ЕСП серії розчинів з $C_{Ln(III)} = 0,02$ моль/л і $C_{meaac} = 0,08$ моль/л та різними значеннями водневого показника (рис. 4.10–4.13). За даними ЕСП для кожного лантаніду будували залежності сил осциляторів $P_{НЧП}$ від pH_B (рис. 4.14).

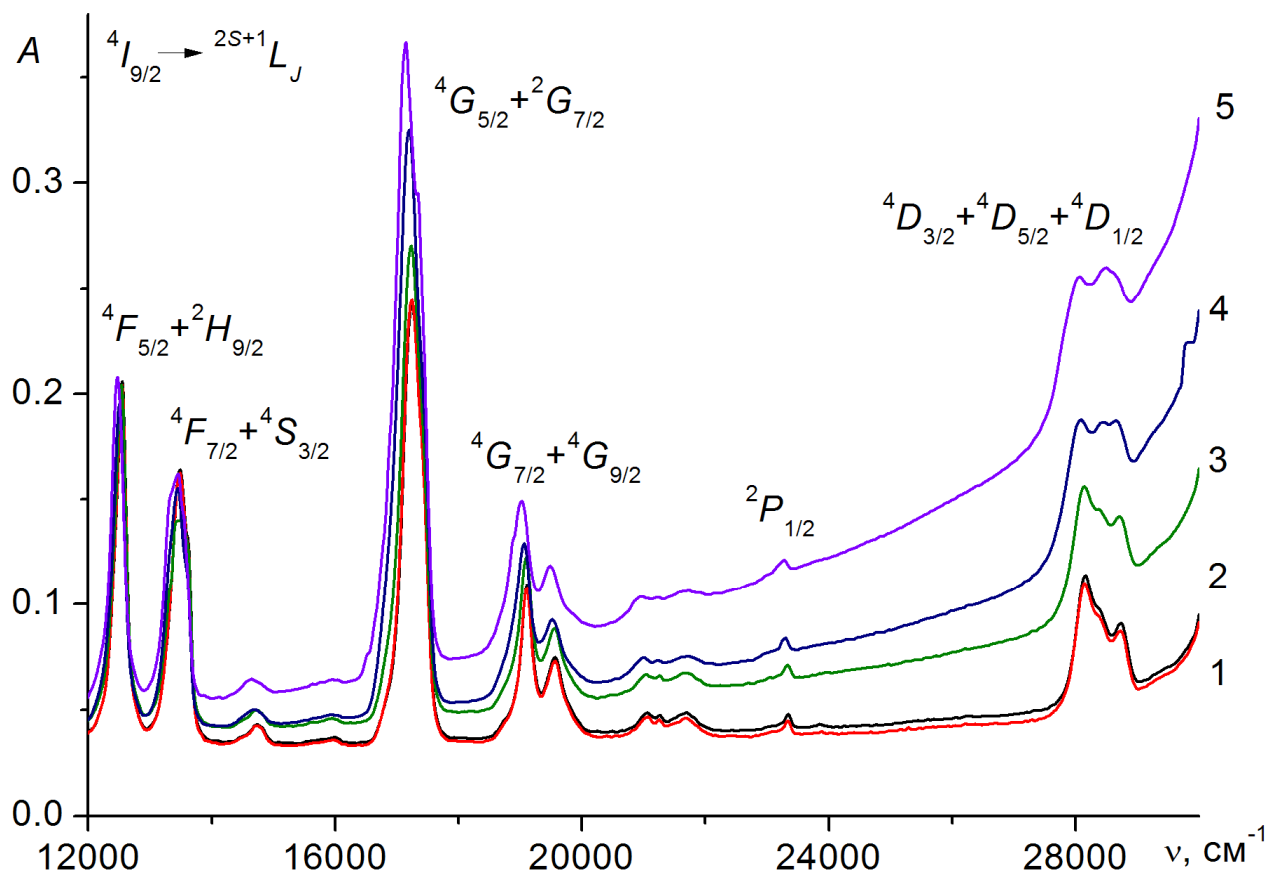


Рисунок 4.10 – ЕСП системи $Nd(III):meaac = 1:4$ при $pH_B = 3,21$ (1), 4,17 (2), 5,34 (3), 6,74 (4), 7,20 (5); $C_{Nd(III)} = 0,02$ моль/л.

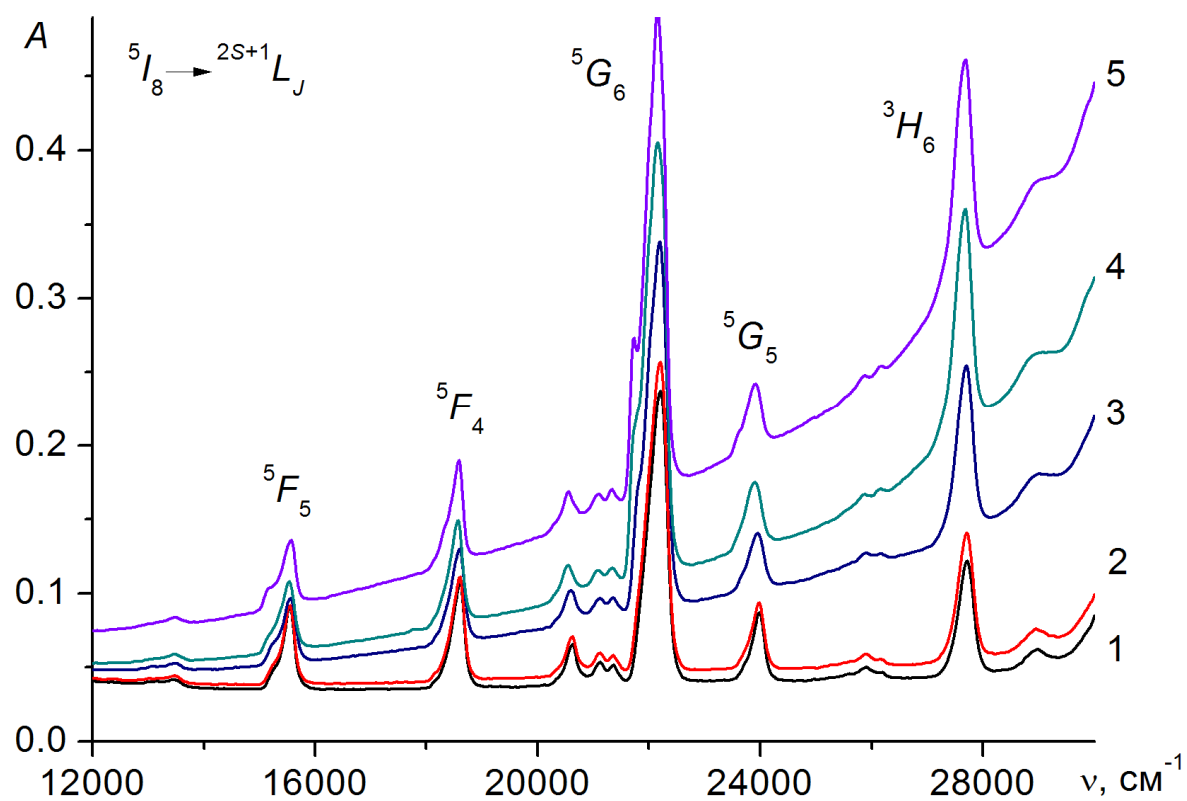


Рисунок 4.11 – ЕСП системи Ho(III):теасас = 1:4 при рН_В = 3,29 (1), 4,02 (2), 5,21 (3), 6,59 (4), 7,43 (5); $C_{\text{Ho(III)}} = 0,02$ моль/л.

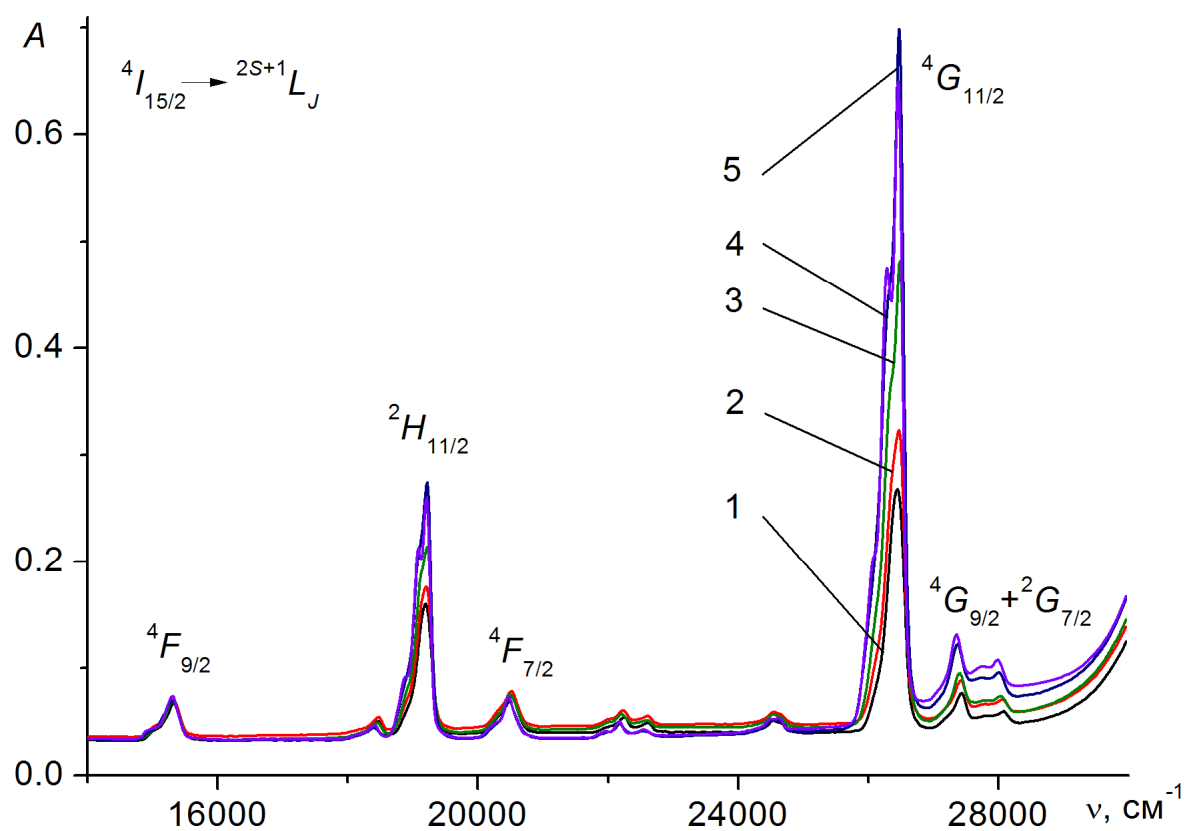


Рисунок 4.12 – ЕСП системи Er(III):теасас = 1:4 при рН_В = 3,18 (1), 4,50 (2), 5,44 (3), 6,70 (4), 8,03 (5); $C_{\text{Er(III)}} = 0,02$ моль/л.

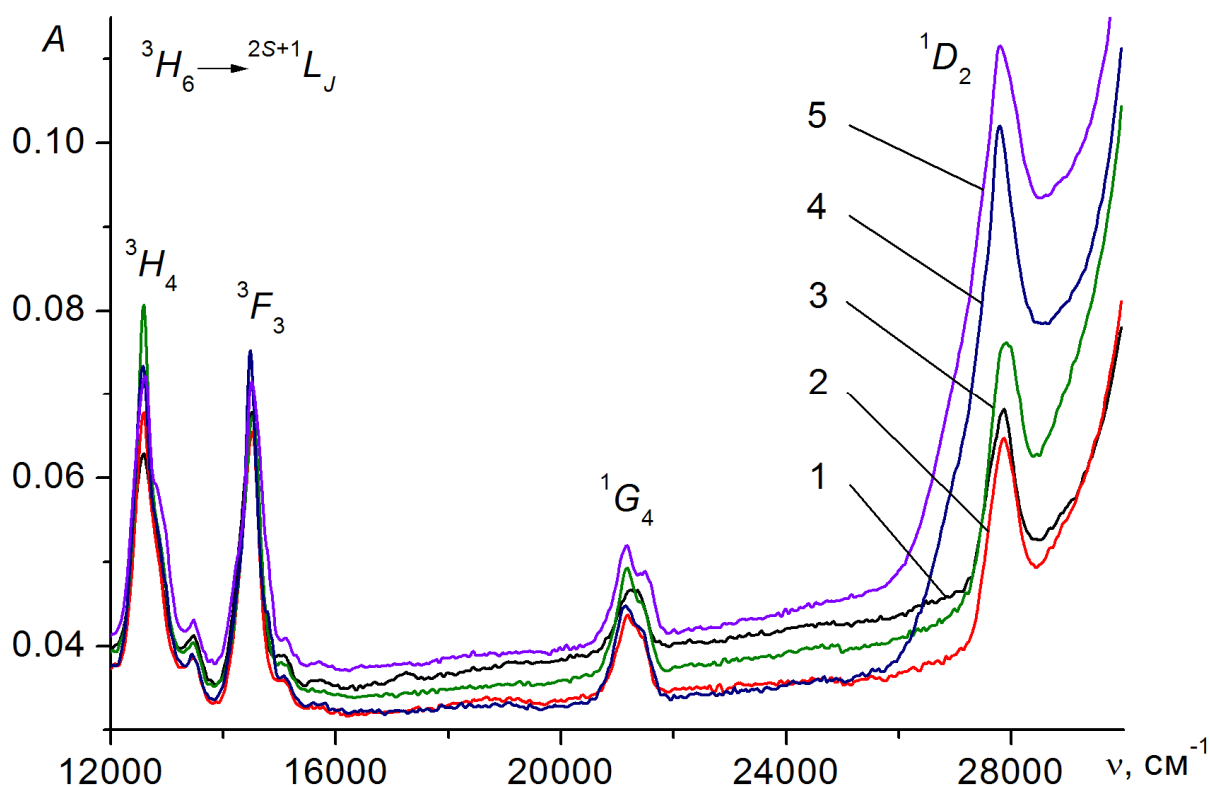


Рисунок 4.13 – ЕСП системи Tm(III):measac = 1:4 при рН_В = 2,92 (1), 4,38 (2), 5,49 (3), 6,62 (4), 7,83 (5); C_{Tm(III)} = 0,02 моль/л.

Як видно з рис. 4.10–4.13, при підвищенні рН в ЕСП систем Ln(III) – measac спостерігається зміщення максимумів смуг всіх 4*f*-переходів, а також зростання інтенсивності псевдо-квадрупольних (надчутливих) переходів іонів Ln(III), що вказує на утворення в розчинах комплексів Ln(measac)_{*n*}. Аналіз залежностей сил осциляторів НЧП від рН_В (рис. 4.14) показує, що комплексоутворення іонів Ln(III) з метилацетоацетатом розпочинається при рН_В > 4, а найбільша інтенсивність переходів спостерігається у діапазоні 6–9 в залежності від лантаніду, причому зі зростанням порядкового номеру елемента максимальне світлопоглинання досягається при нижчих значеннях рН_В. Це означає, що для важчих лантанідів процес утворення комплексів протікає у більш кислому середовищі, що узгоджується з діаграмами розподілу комплексних форм у системах Ln(III) – measac, побудованими на основі рН-потенціометричних даних (рис. 4.6, *г–е*).

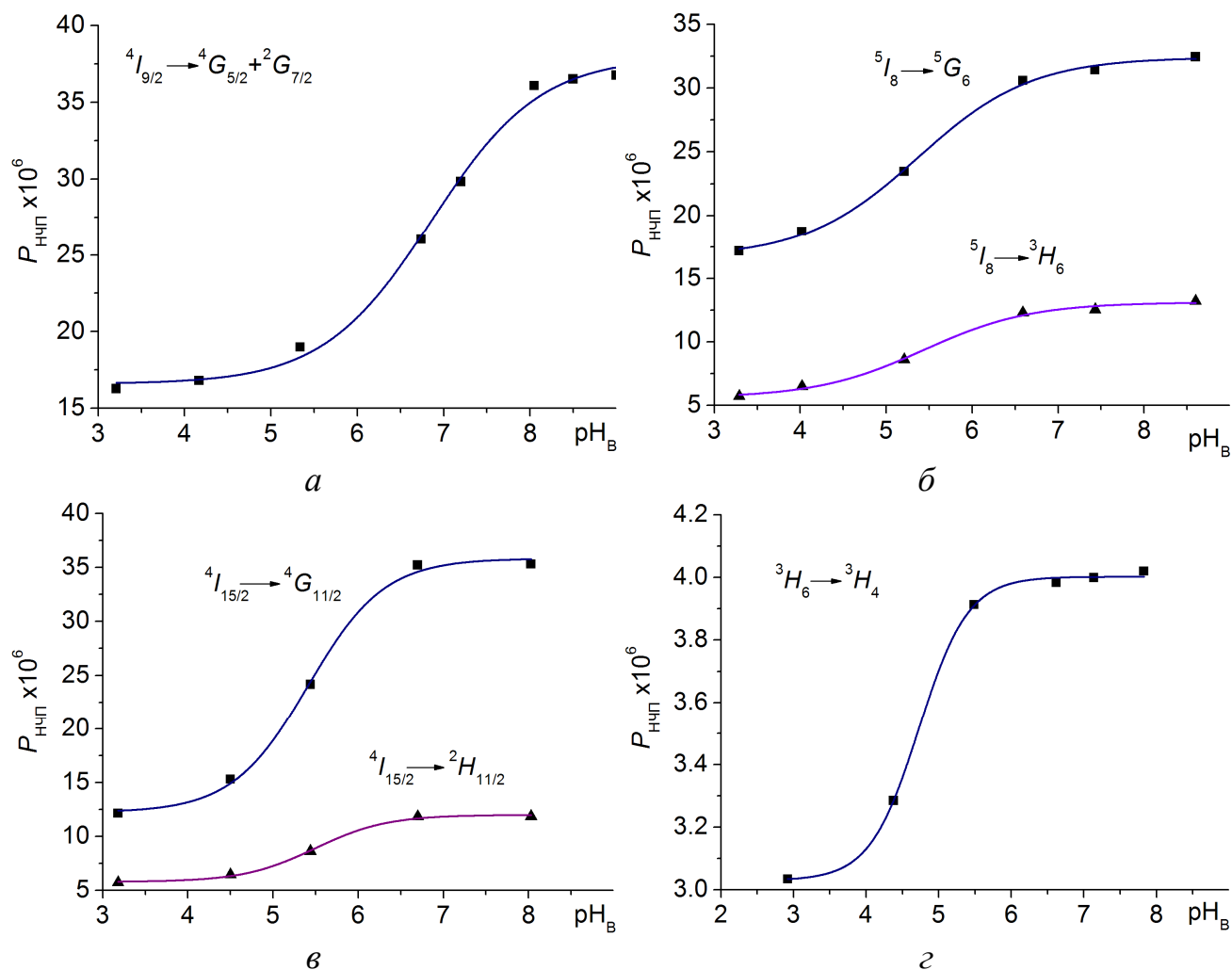


Рисунок 4.14 – Залежність інтенсивності НЧП у системах Ln(III) – меасас від pH_B розчину: Ln(III) = Nd (а), Ho (б), Er (в), Tm (г).

Склад комплексів $\text{Ln}(\text{меасас})_n$ визначали за методом молярних відношень при $\text{pH}_B = 8$, за якого для всіх досліджених металів спостерігається максимальне світлопоглинання. З цією метою записували ЕСП серії розчинів з постійною концентрацією лантаніду ($C_{\text{Ln(III)}} = 0,02$ моль/л) і змінною концентрацією ліганду ($C_{\text{меасас}} = 0,02\text{--}0,09$ моль/л). Залежності сил осциляторів НЧП від співвідношення загальних концентрацій реагентів (рис. 4.15) аналізували з використанням методу Адамовича, принцип якого полягає в апроксимації кривої насичення рівнянням гіперболи [163–165]. Стехіометричне співвідношення метал:ліганд, знайдене за цим методом, дорівнює 1:3. Це свідчить про утворення в розчинах при $\text{pH}_B = 8$ *трис*-комплексів $\text{Ln}(\text{меасас})_3$ і узгоджується з результатами рН-потенціометричного титрування.

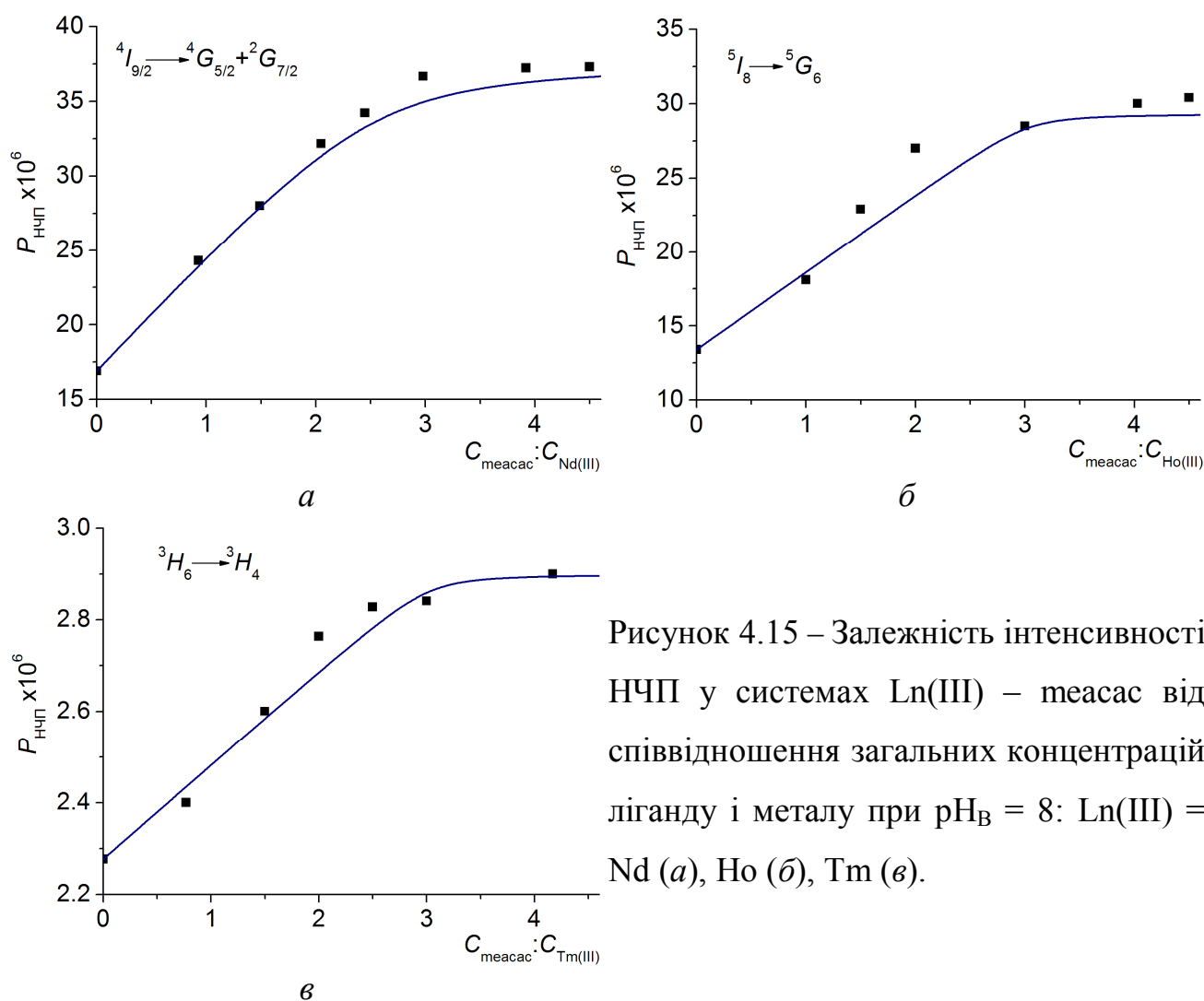


Рисунок 4.15 – Залежність інтенсивності НЧП у системах Ln(III) – меасас від співвідношення загальних концентрацій ліганду і металу при $\text{pH}_B = 8$: Ln(III) = Nd (а), Ho (б), Tm (в).

У табл. 4.7 представлено константи утворення комплексів $\text{Ln}(\text{меасас})_n$, ($n = 1 \div 3$) знайдені з аналізу залежності інтенсивності НЧП у системах Ln(III) – меасас від рН розчину (розділ 2.2.2). Значення констант загалом задовільно узгоджуються з константами утворення, визначеними за методом рН-потенціометрії (табл. 4.2): середньоквадратичне відхилення між величинами $\lg k_n$, знайденими за двома методами, для комплексів Nd(III), Ho(III), Er(III) і Tm(III) становить 0,17, 0,56, 0,36 і 1,05 відповідно. Різниця зумовлена тим, що за умов визначення ($\mu \rightarrow 0$) абсолютні значення констант залежать від концентрації металу в розчині: ЕСП систем Ln(III) – меасас записували при п'ятикратно вищих концентраціях лантанідів, ніж при їх рН-потенціометричному титруванні, оскільки $4f$ -переходи відносно слабкі. Найбільше відхилення $\lg k_n$ у випадку Tm(III) також пояснюється дуже низькою інтенсивністю переходу ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$.

Таблиця 4.7 – Логарифми ступінчастих констант утворення $\lg k_n$ комплексів Ln(III) з метилацетоацетатом визначені за методом електронної спектроскопії ($\mu \rightarrow 0$, 90 % мас. C_2H_5OH , $t = 22 \pm 1$ °C)

Ln(III)	Перехід	$\lg k_1$		$\lg k_2$		$\lg k_3$	
Nd	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	7,89		6,51		5,53	
Ho	${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_6$	8,87	8,83*	7,63	7,60*	6,45	6,45*
	${}^5I_8 \rightarrow {}^3H_6$	8,79		7,57		6,45	
Er	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$	8,35	8,25*	7,45	7,41*	6,70	6,67*
	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$	8,15		7,36		6,63	
Tm	${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$	8,91		8,18		7,75	

* Усереднене значення за двома переходами.

На підставі залежності інтенсивності НЧП від рН розчину (рис. 4.14) за методикою, наведеною у розділі 2.2.2, разом з константами утворення були також розраховані сили осциляторів для моно-, біс- і трис-комплексів лантанідів з метилацетоацетатом (табл. 4.8). Для чотирьох досліджених металів сили осциляторів НЧП зростають при переході від аква-іонів до трис-комплексів у ряду $p_0 < p_1 < p_2 < p_3$, що зумовлено як зростанням сумарної поляризованості лігандів [39], так і зниженням локальної симетрії координаційного поліедру іона Ln(III) [121] по мірі того як молекули води заміщуються аніонами $meacac^-$.

Таблиця 4.8 – Розраховані сили осциляторів p_n НЧП аква-іонів ($n = 0$) та комплексів Ln($meacac$) $_n$ ($n = 1 \div 3$)

Ln(III)	Перехід	p_0	p_1	p_2	p_3
		$\times 10^6$			
Nd	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	16,59	18,30	28,78	37,38
Ho	${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_6$	16,69	19,66	28,81	32,29
	${}^5I_8 \rightarrow {}^3H_6$	5,61	6,92	11,44	13,07
Er	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$	12,23	14,61	31,98	35,84
	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$	5,80	6,48	11,18	12,00
Tm	${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$	3,03	3,05	3,91	4,00

На рис. 4.16 наведено фрагменти ЕСП в області смуг НЧП для систем Ln(III) – L (Ln = Nd, Ho, Tm; L = меасас і асас), що записані за умов, при яких домінуючими в розчинах є *трис*-комплекси ($C_{Ln(III)}:C_L = 1:4$, $pH_B = 8$), а в табл. 4.9 представлено експериментальні значення сил осциляторів відповідних переходів, визначені за формулою (2.5). З наведених даних видно, що НЧП іонів Ln(III) більш інтенсивні у спектрах ацетилацетонатів лантанідів: при переході від Ln(меасас)₃ до Ln(асас)₃ інтегральна інтенсивність відповідних смуг поглинання зростає в 1,23 рази для неодиму, в 2,38 рази для гольмію і в 1,72 рази для тулію.

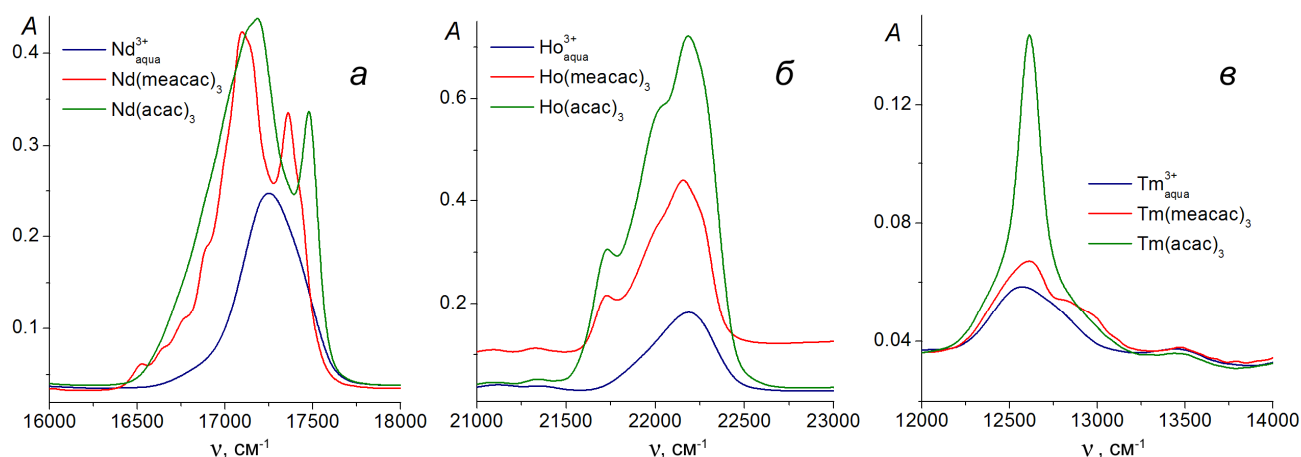


Рисунок 4.16 – ЕСП аква-іонів Ln(III), комплексів Ln(меасас)₃ і Ln(асас)₃: *а* – Nd(III), перехід ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$; *б* – Ho(III), перехід ${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_6$; *в* – Tm(III), перехід ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$; $C_{Ln(III)} = 0,02$ моль/л.

Таблиця 4.9 – Експериментальні значення сил осциляторів НЧП для аква-іонів Ln(III) і *трис*-комплексів метилацетоацетату та ацетилацетону

Ln(III)	Перехід	$P_{НЧП} \times 10^6$		
		Аква-іон	Ln(меасас) ₃	Ln(асас) ₃
Nd	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	17,31	36,17	44,49
Ho	${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_6$	13,45	31,27	74,46
Tm	${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$	2,96	4,09	7,07

При комплексоутворенні, окрім зростання сил осциляторів окремих НЧП, в ЕСП спостерігається також нефелоксетичне зміщення смуг всіх 4*f*-переходів у

порівнянні з їх положенням у спектрах відповідних аква-іонів (Додаток Б, табл. Б.2). Кількісно величину нефелоксетичного ефекту для *трис*-комплексів ацетилацетону, метил- і етилацетоацетату характеризували за допомогою нефелоксетичного відношення β і параметру ковалентності δ (табл. 4.10). Як видно з табл. 4.10, значення β і δ зростають у ряду $\text{асас} < \text{меасас} < \text{етасас}$ зі зростанням поляризованості β -дикарбонільних аніонів (табл. 4.4). Одержаний результат узгоджується з сучасними уявленнями на природу нефелоксетичного ефекту, згідно з якими це явище зумовлено поляризуючою дією ліганду на $4f$ -електрони іона Ln(III) [166].

Таблиця 4.10 – Нефелоксетичне відношення β і параметр ковалентності δ , розраховані для *трис*-комплексів ацетилацетону, метил- і етилацетоацетату

Ln(III)	β			$\delta, \%$		
	Ln(асас) ₃	Ln(меасас) ₃	Ln(етасас) ₃	Ln(асас) ₃	Ln(меасас) ₃	Ln(етасас) ₃
Nd	0,9927	0,9905	0,9895	0,74	0,96	1,06
Ho	1,0127	1,0090	1,0051	-1,25	-0,89	-0,51
Tm	1,0044	1,0010	0,9982	-0,44	-0,10	0,18

Для координаційних сполук неодиму на підставі положення максимуму смуги переходу ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ можливо оцінити значення КЧ центрального іона в комплексі за допомогою відповідних кореляційних діаграм [167]. У табл. 4.11 наведено енергію цього переходу для аква-іона Nd(III) і *трис*-комплексів ацетилацетону, метил- і етилацетоацетату. Одержані результати вказують на те, що КЧ аква-іона неодиму у водно-спиртових розчинах не змінюється і дорівнює 9 [168]. З іншого боку, зміщення смуги переходу ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ у довгохвильову область і зростання інтенсивності НЧП ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$ (рис. 4.17) свідчить про пересольватацію іона Nd(III) молекулами спирту. Згідно з даними роботи [169], у 90 %-му метанолі утворюється сольват, що містить дві молекули спирту. Як видно з табл. 4.11, величина зміщення смуги переходу у водно-етанольному розчині є меншою, тому можна припустити, що в даному випадку лише одна

молекула води у внутрішній координаційній сфері іона Nd(III) заміщується молекулою етанолу. Це узгоджується з результатами дослідження сольватації європію [170], в якому показано, що в 90 %-му етанолі іон Eu(III) також пересольватовано однією молекулою C₂H₅OH.

Таблиця 4.11 – КЧ іона Nd(III), визначені за енергією ν переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$

Сполука	Розчинник	ν , см ⁻¹	КЧ	Література
Аква-іон Nd(III)	H ₂ O	23390	9	[134]
	H ₂ O	23399	9	[169]
	H ₂ O	23403	9	[171]
	H ₂ O	23385	9	визначено автором
	90 %-й CH ₃ OH	23310	9	[169]
	90 %-й C ₂ H ₅ OH	23330	9	визначено автором
Nd(acac) ₃	90 %-й C ₂ H ₅ OH	23230	8	визначено автором
Nd(meacac) ₃	90 %-й C ₂ H ₅ OH	23190	8	визначено автором
Nd(etacac) ₃	90 %-й C ₂ H ₅ OH	23190	8	визначено автором

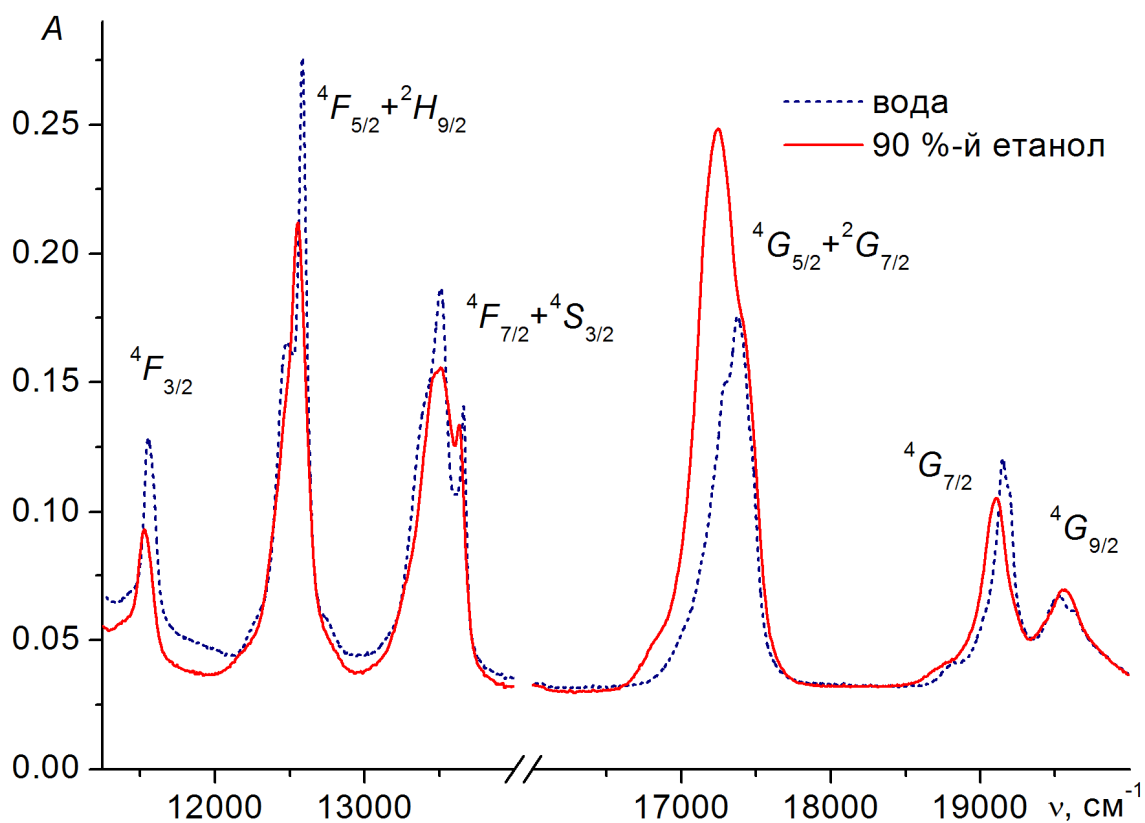


Рисунок 4.17 – ЕСП аква-іона Nd(III) у водному та водно-етанольному розчинах.

Утворення *трис*-комплексів Nd(III) супроводжується додатковим довгохвильовим зміщенням смуги переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ на 105 см^{-1} для Nd(acac)₃ і 145 см^{-1} для Nd(meacac)₃ та Nd(etacac)₃ (табл. 4.11), що згідно з кореляційними діаграмами [167] вказує на зменшення КЧ центрального іона з 9 до 8. Це означає, що незалежно від ліганду *трис*-комплекси неодиму сольватовано двома молекулами розчинника (води або етанолу), оскільки 3 бідентатні β-дикарбонільні аніони займають 6 місць у внутрішній сфері іона Nd(III).

На рис. 4.18 представлено ЕСП *трис*-комплексів Nd(III), записані з високою роздільною здатністю. Для Nd(meacac)₃ і Nd(etacac)₃ структура електронних спектрів та розщеплення смуг *4f*-переходів ідентичні, що свідчить про однакове координаційне оточення центрального іона в цих комплексах. В ЕСП Nd(acac)₃ змінюється загальний вигляд спектру і спостерігається менша кількість компонент розщеплення порівняно зі спектрами β-кетоестератів Nd(III) (табл. 4.12), що вказує на вищу симетрію ацетилацетонатного комплексу [31, 172]. На жаль, для координаційних сполук неодиму за числом підрівнів розщеплення спектральних ліній можливо розрізнити лише кубічну та некубічну симетрію поля лігандів, тому на підставі даних табл. 4.12 можна лише зробити висновок про те, що всім дослідженим β-дикарбонільним комплексам Nd(III) притаманна некубічна симетрія внутрішньої координаційної сфери.

Таблиця 4.12 – Кількість компонент розщеплення смуг *4f*-переходів іона Nd(III) в ЕСП високого розділення*

Терм	Аква-іон Nd(III)		Nd(meacac) ₃	Nd(acac) ₃
	вода	90 %-й етанол		
$^4F_{3/2}$	2 (1)	1	3	2
$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	2	2 (1)	7	3 (2)
$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	3 (1)	3	5	4
$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	3	2	12	6 (2)
$^4G_{7/2}$	2	1	6	5 (3)
$^4G_{9/2}$	2	1	3	1

* У дужках наведено число компонент, які спостерігаються у вигляді плечей.

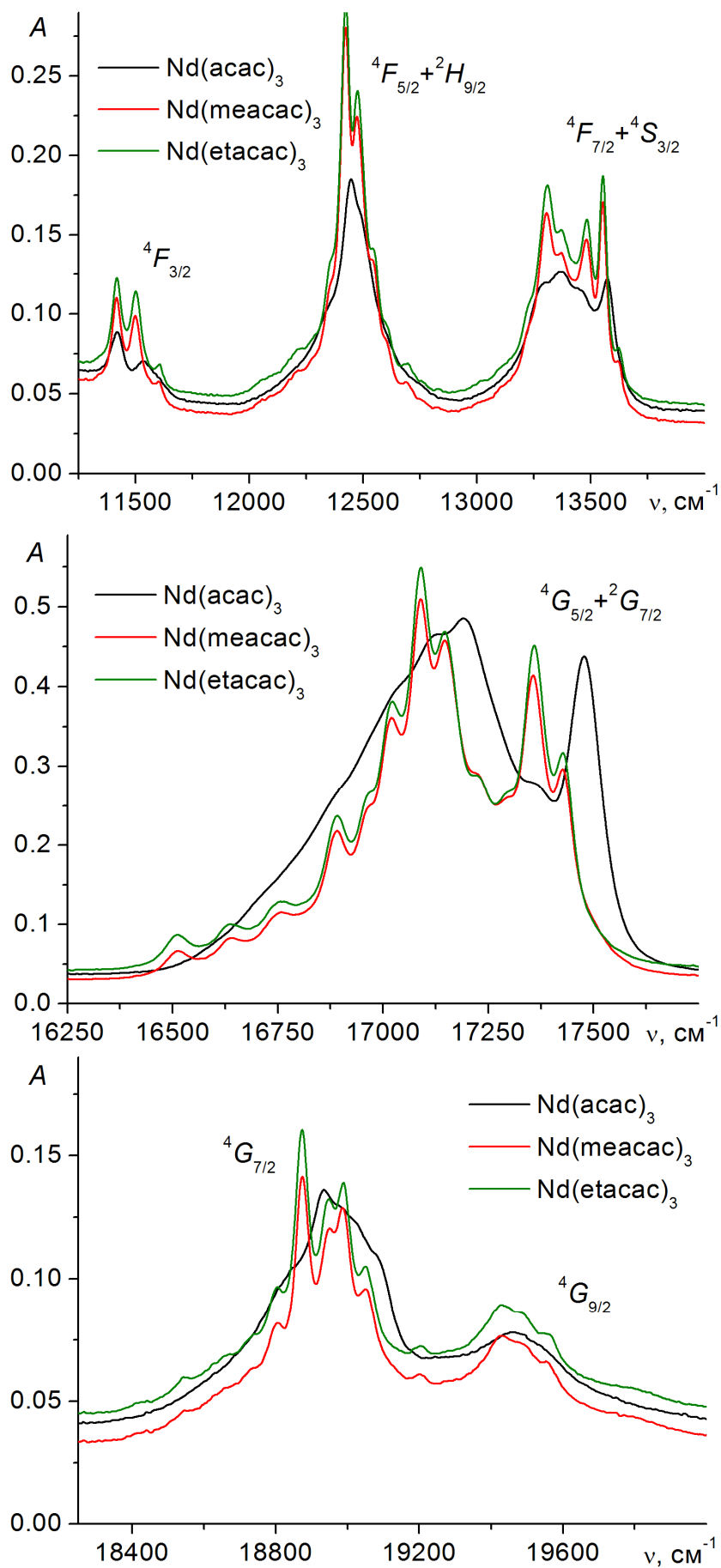


Рисунок 4.18 – ЕСП високої роздільної здатності *трис*-комплексів Nd(III).

4.2. Комплекси Ln(III) з аліацетоацетатом

Оскільки аліацетоацетат нерозчинний в етанолі, визначення складу та стійкості комплексів $\text{Ln}(\text{alacac})_n$ виконували у змішаному розчиннику, що складався з діоксану, води та етилацетату в об'ємному співвідношенні 5:3:2, за методом рН-потенціометричного титрування на фоні 0,1 моль/л KCl. Титрування проводили до початку утворення осаду, який починав виділятися з розчину при $\text{pH} \approx 7$ у випадку металів церієвої підгрупи і при $\text{pH} \approx 6,5$ для металів ітрієвої підгрупи. Розрахунок функцій утворення показав, що для всіх досліджених лантанідів максимальне значення \tilde{n} не перевищує $\sim 1,8$ (рис. 4.19), що свідчить про утворення катіонних *моно-* і *біс-*комплексів:

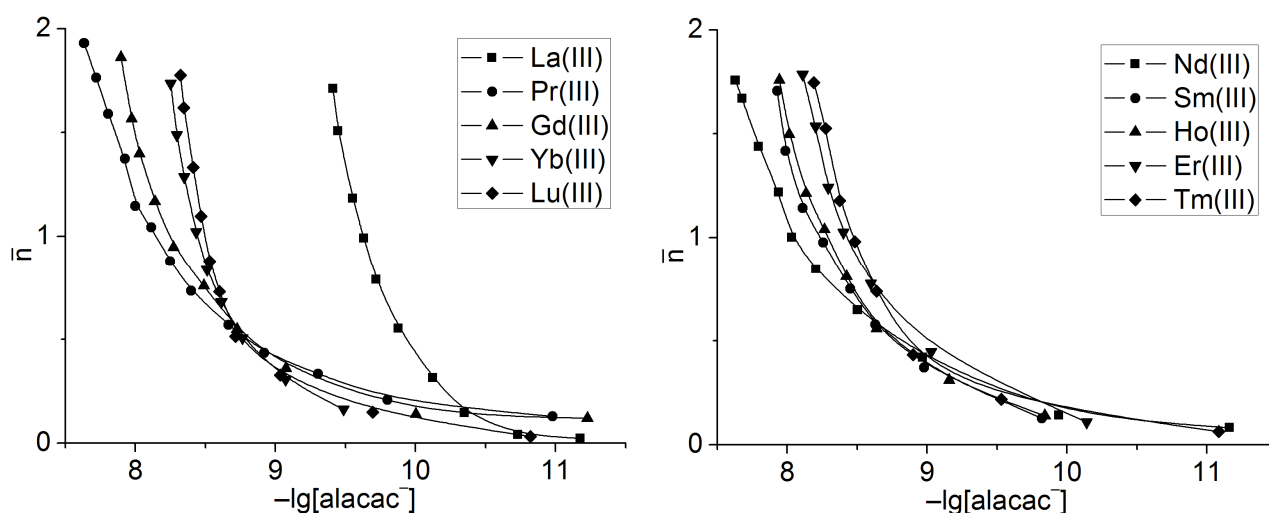
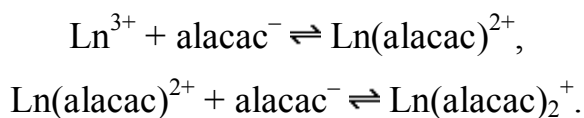


Рисунок 4.19 – Криві утворення для систем Ln(III) – alacac ($\mu = 0,1$ моль/л (KCl), $t = 22 \pm 1$ °C).

Існування у розчинах *трис-*комплексів Ln(III) з аліацетоацетатом не зафіксовано. Це може бути зумовлено стеричними ускладненнями, які виникають через довгий алільний замісник в аніоні alacac^- , що перешкоджає входженню третього ліганду в координаційну сферу іона Ln(III). Розраховані десяткові логарифми ступінчастих констант утворення $\lg k_n$ ($n = 1, 2$) *моно-* і *біс-*комплексів наведено у табл. 4.13. За даними табл. 4.13 побудовано залежність $\lg k_n$ від іонного потенціалу z/r лантаніду, яку представлено на рис. 4.20.

Таблиця 4.13 – Логарифми ступінчастих констант утворення $\lg k_n$ комплексів Ln(III) з алілацетоацетатом ($\mu = 0,1$ моль/л (KCl), діоксан:вода:етилацетат = 5:3:2 за об'ємом, $t = 22 \pm 1$ °C, похибка визначення з надійністю 95 % становить $\pm 0,05$)

Ln(III)	$\lg k_1$	$\lg k_2$
La	8,67	7,51
Pr	8,80	7,83
Nd	8,84	7,93
Sm	8,90	8,08
Gd	8,87	7,97
Ho	8,90	8,21
Er	8,94	8,26
Tm	8,95	8,32
Yb	8,94	8,32
Lu	8,94	8,33

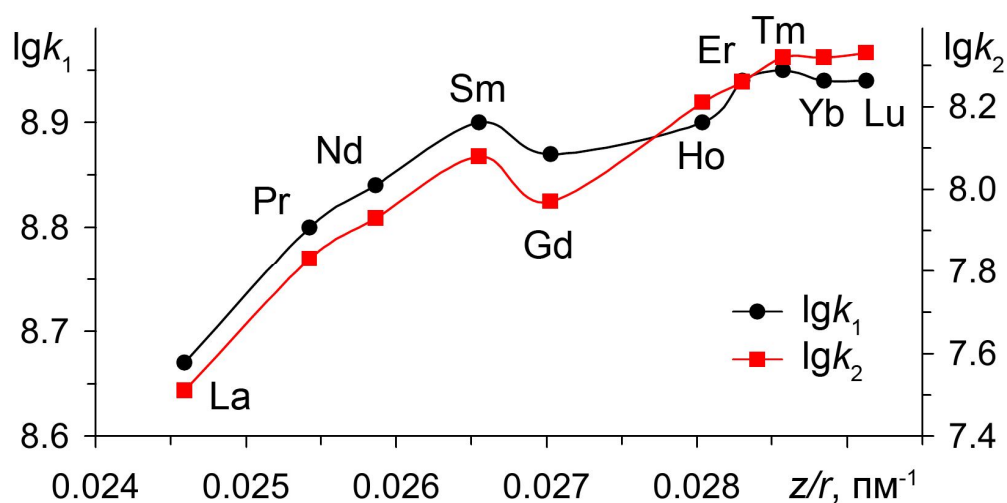


Рисунок 4.20 – Залежність логарифмів констант утворення $\lg k_n$ від іонного потенціалу z/r для комплексів Ln(alacac)_n.

Як видно з табл. 4.13 та рис. 4.20, стійкість комплексів лантанідів з алілацетоацетатом загалом зростає при зменшенні іонних радіусів Ln(III), однак залежності $\lg k_n$ від z/r не є монотонними, а мають вигляд кривої з двома максимумами (Sm і Tm) і мінімумом на Gd(III). Як і у випадку комплексних

сполук метилацетоацетату (розділ 4.1.1) таку зміну стійкості можна пояснити наявністю енергії стабілізації кристалічним полем (ЕСКП), яка виникає внаслідок впливу лігандів на $4f$ -електрони іонів $\text{Ln}(\text{III})$ [31, 115]. Для комплексів металів, які не мають $4f$ -електронів (La) або в яких $4f$ -підрівень заповнено наполовину (Gd) або повністю (Lu), енергія екстрастабілізації дорівнює нулю. Для інших лантанідів її можна оцінити за різницею між експериментальними величинами констант утворення ($\lg k_{\text{експ}}$) і значеннями, одержаними інтерполяцією на криву, що поєднує величини $\lg k_n$ для ряду La–Gd–Lu ($\lg k_{\text{інт}}$):

$$E_{\text{ЕСКП}} = -2,303 RT (\lg k_{\text{експ}} - \lg k_{\text{інт}}). \quad (3.1)$$

Розраховані за формулою (3.1) із загальних констант утворення величини ЕСКП для *bis*-комплексів $\text{Ln}(\text{alacac})_2^+$ та їх зміна в ряду лантанідів наведено на рис. 4.21. Залежність енергії екстрастабілізації від порядкового номера елементу має вигляд двогорбої кривої з максимумами на Sm(III) і Tm(III) (2,04 і 0,74 кДж/моль відповідно). Величина ЕСКП менша для металів ітрієвої підгрупи, що пояснюється заглибленням $4f$ -орбіталей і зменшенням ефективних зарядів іонів $\text{Ln}(\text{III})$ в ряду елементів [173].

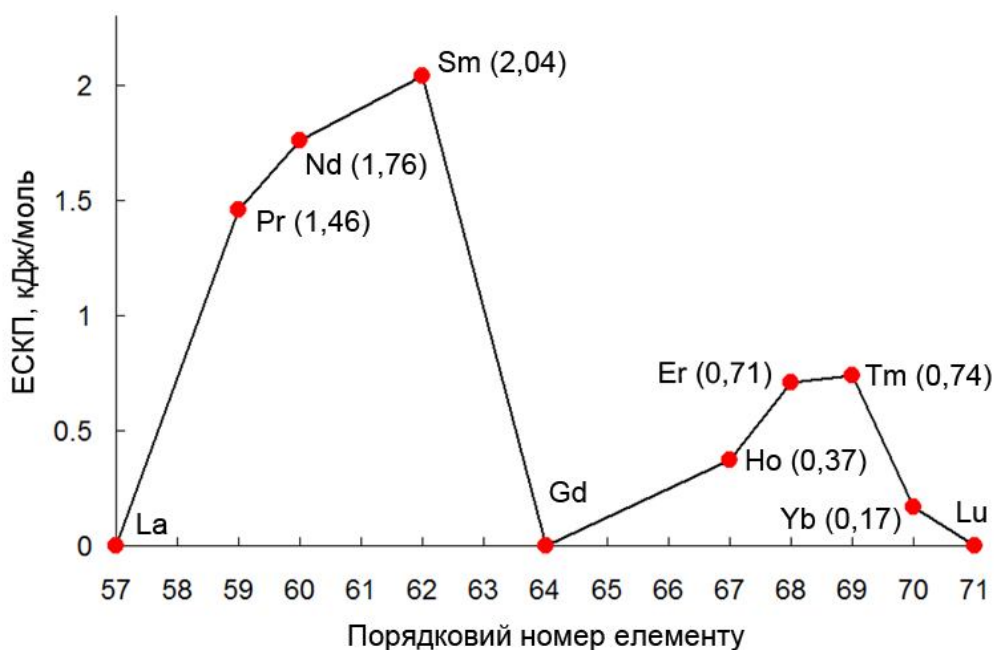


Рисунок 4.21 – Зміна ЕСКП в ряду лантанідів для комплексів $\text{Ln}(\text{alacac})_2^+$.

На рис. 4.22 в якості прикладу наведено ЕСП систем Ln(III) – alacas (Ln(III) = Pr, Ho, Er) з максимальним значенням функції утворення ($\tilde{n} \approx 1,8$). На жаль, низька інтенсивність $4f$ -переходів не дозволяє з достатньою точністю визначити їх сили осциляторів та розрахувати параметри β і δ за методикою, використаною для комплексів ацетилацетону, метил- і етилацетоацетату (розділ 4.1.2). Тому параметри ковалентності оцінювали за величинами нефелоксетичного зміщення НЧП в спектрах комплексів у порівнянні зі спектрами неорганічних солей лантанідів (нітратів або хлоридів) в цьому ж розчиннику. Як видно з табл. 4.14, у спектрах комплексів металів церієвої підгрупи смуги переходів зміщуються в довгохвильову область ($\beta < 1$), а для комплексів металів ітрієвої підгрупи спостерігається протилежна картина – зміщення смуг в короткохвильову область ($\beta > 1$), що може бути зумовлено зменшенням частки ковалентності зв'язку метал–ліганд в комплексах важких лантанідів.

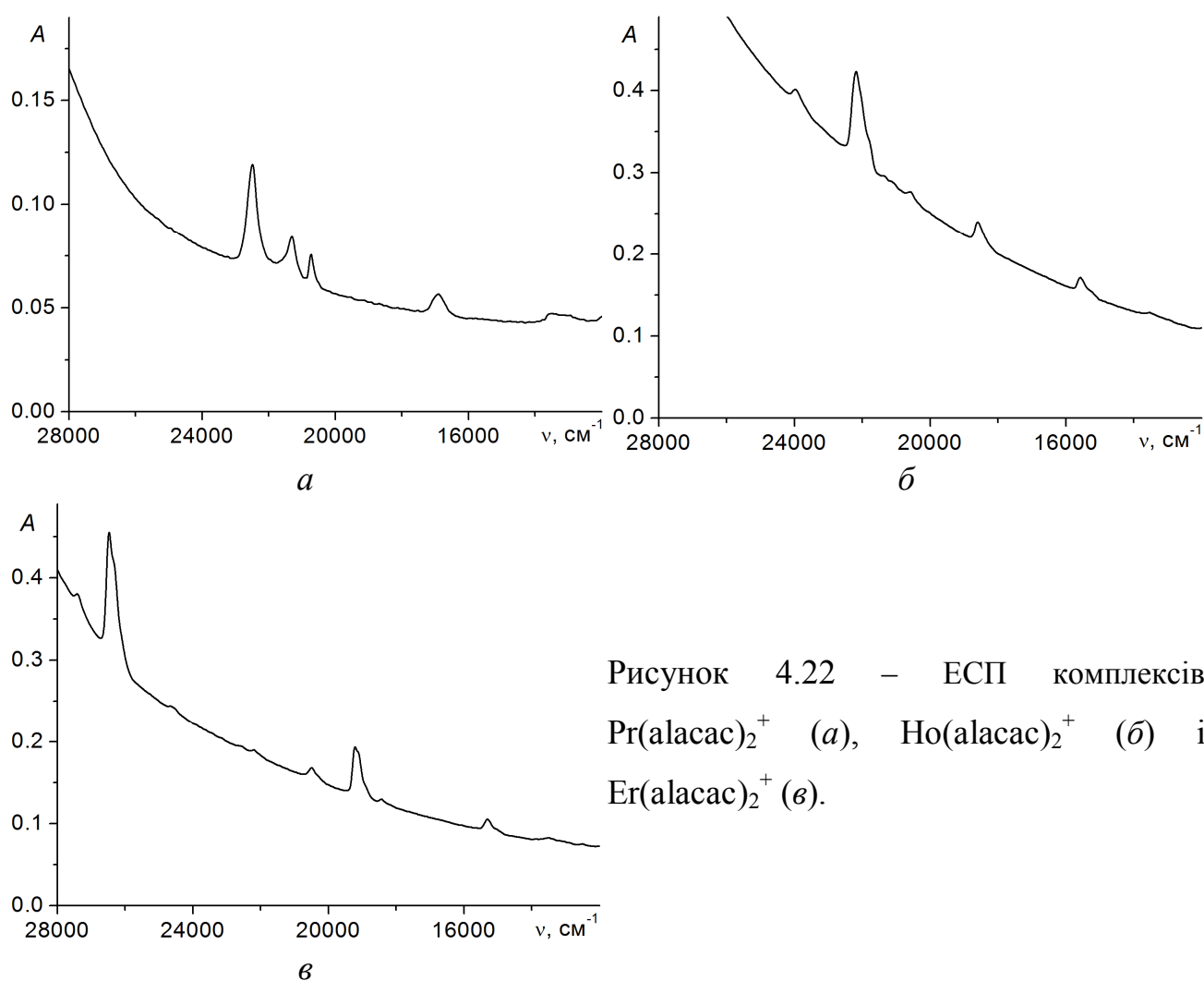


Рисунок 4.22 – ЕСП комплексів $\text{Pr}(\text{alacas})_2^+$ (а), $\text{Ho}(\text{alacas})_2^+$ (б) і $\text{Er}(\text{alacas})_2^+$ (в).

Таблиця 4.14 – Параметри ковалентності для комплексів лантанідів з алілацетоацетатом

Ln(III)	Перехід	$\nu_{\text{аква-іон}}$, см ⁻¹	$\nu_{\text{комплекс}}$, см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹	β	δ , %
Pr	${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$	22496	22484	12	0,9995	0,05
	${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$	21321	21305	16	0,9992	0,08
	${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$	16927	16906	21	0,9988	0,12
Nd	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	17325	17262	63	0,9964	0,36
Sm	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$	24901	24863	38	0,9985	0,15
Ho	${}^5I_8 \rightarrow {}^3H_6$	27696	27730	-34	1,0012	-0,12
	${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_6$	22164	22181	-17	1,0008	-0,08
Er	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$	26367	26471	-104	1,0039	-0,39
	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$	19129	19213	-84	1,0044	-0,44
Tm	${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$	12809	12870	-61	1,0048	-0,47

Незначне зміщення основних смуг поглинання в ЕСП досліджених *біс*-комплексів лантанідів з алілацетоацетатом відносно їх положення у спектрах аква-іонів може свідчити про близьку геометричну будову координаційного поліедру Ln(III) в комплексах та аква-іонах і незмінність КЧ при заміні молекул води аніонами alacac^- .

4.3. Висновки до розділу 4

Методами рН-потенціометричного титрування та електронної спектроскопії поглинання визначено склад комплексів лантанідів (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu) з ацетилацетоном, метил-, етил- і алілацетоацетатом (загалом 42 різні системи) і розраховано їх ступінчасті константи утворення у водно-органічних середовищах. На підставі одержаних констант утворення побудовано діаграми розподілу комплексів різного лігандного складу від рН.

Показано, що у водно-етанольному розчині при $\text{pH} \approx 7$ іони Ln(III) утворюють з ацетилацетоном, метил- і етилацетоацетатом *трис*-комплекси LnL_3 ,

стійкість яких в ряду лігандів змінюється наступним чином: $acac < meacac \approx etacac$. Вища стійкість комплексів лантанідів з β -кетоестерами порівняно з відповідними ацетилацетонатами зумовлена більшим внеском ковалентної складової в зв'язок метал–ліганд за рахунок більшої поляризованості β -кетоестератних аніонів.

На прикладі сполук Nd(III) показано, що КЧ центрального іона в комплексах $Nd(meacac)_3$, $Nd(etacac)_3$ і $Nd(acac)_3$ дорівнює 8, але симетрія координаційного поліедру в β -кетоестератах нижча, ніж в ацетилацетонаті неодиму.

У випадку систем Ln(III) – $alacac$ для всіх досліджених лантанідів в розчині зафіксовано утворення лише катіонних *моно-* і *біс-*комплексів. Ймовірно, *трис-*комплекси $Ln(alacac)_3$ не утворюються внаслідок стеричних ускладнень, які виникають через наявність в молекулі ліганду довгого алільного вуглеводневого ланцюга.

Основні результати, представлені в даному розділі, опубліковано в роботах [158, 173–178].

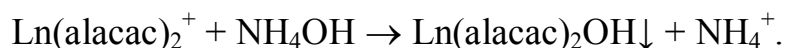
РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК Ln(III) З
β-ДИКАРБОНІЛЬНИМИ ЛІГАНДАМИ У ТВЕРДОМУ СТАНІ

У даному розділі досліджено взаємний вплив металу та ліганду на будову та властивості координаційних сполук Ln(III) з β-кетоестерами та метакрилацетофеноном у твердому стані. Синтез комплексів проводили згідно методик, наведених у розділі 2.4. Результати хімічного аналізу показали, що одержані комплексні сполуки метакрилацетофенону є *трис*-комплексами складу $\text{Ln}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в той час як β-кетоестерати лантанідів осаджуються з розчинів у формі гідратованих гідроксокомплексів складу $\text{LnL}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (L = meacac, etacac, alacac). Таким чином, незважаючи на те, що *трис*-комплекси Ln(III) з метил- і етилацетоацетатом існують у розчинах, при спробі виділити їх у твердому стані вони піддаються гідролізу за схемою:



що можна пояснити більш слабкими кислотними властивостями β-кетоестерів порівняно з β-дикетонами. Так як існування у розчинах *трис*-комплексів алілацетоацетату не було зафіксовано, можна припустити, що утворення $\text{Ln}(\text{alacac})_2\text{OH}$ відбувається в одну стадію внаслідок безпосередньої взаємодії *біс*-комплексів з гідроксидом амонію:

**5.1. Термічний аналіз комплексів**

Оскільки термограми комплексів Ln(III) з одним і тим же лігандом подібні, вивчення процесів термодеструкції синтезованих сполук проводили на прикладі комплексів $\text{LaL}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (L = meacac, etacac, alacac), $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ і $\text{Pr}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

На рис. 5.1 приведено термограми гідроксокомплексів лантану з β-кетоестерами. Результати термогравіметричного дослідження β-кетоестератів інших металів наведено у табл. А.2 додатку А.

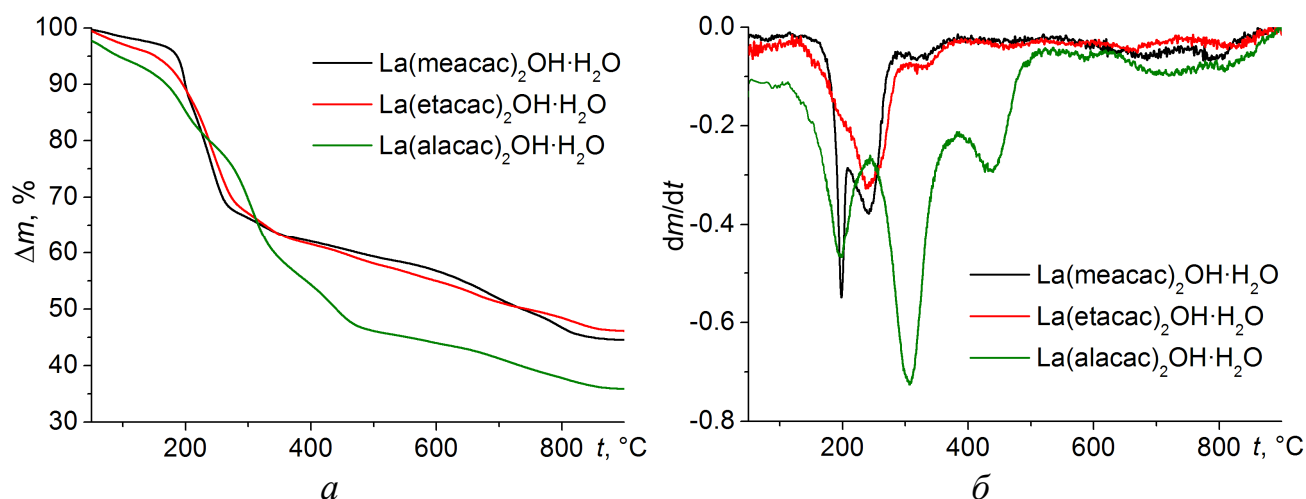


Рисунок 5.1 – Криві TG (а) та DTG (б) комплексів $\text{LaL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

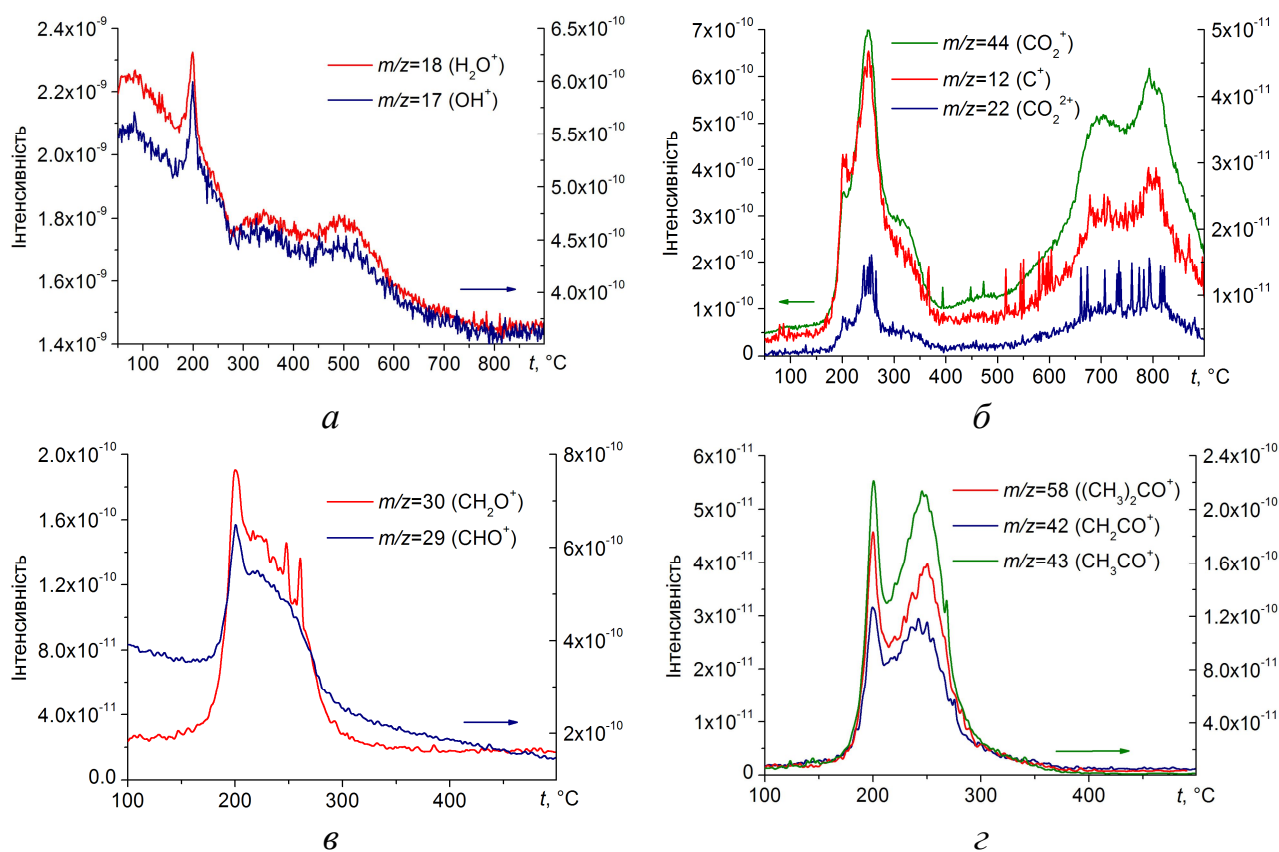
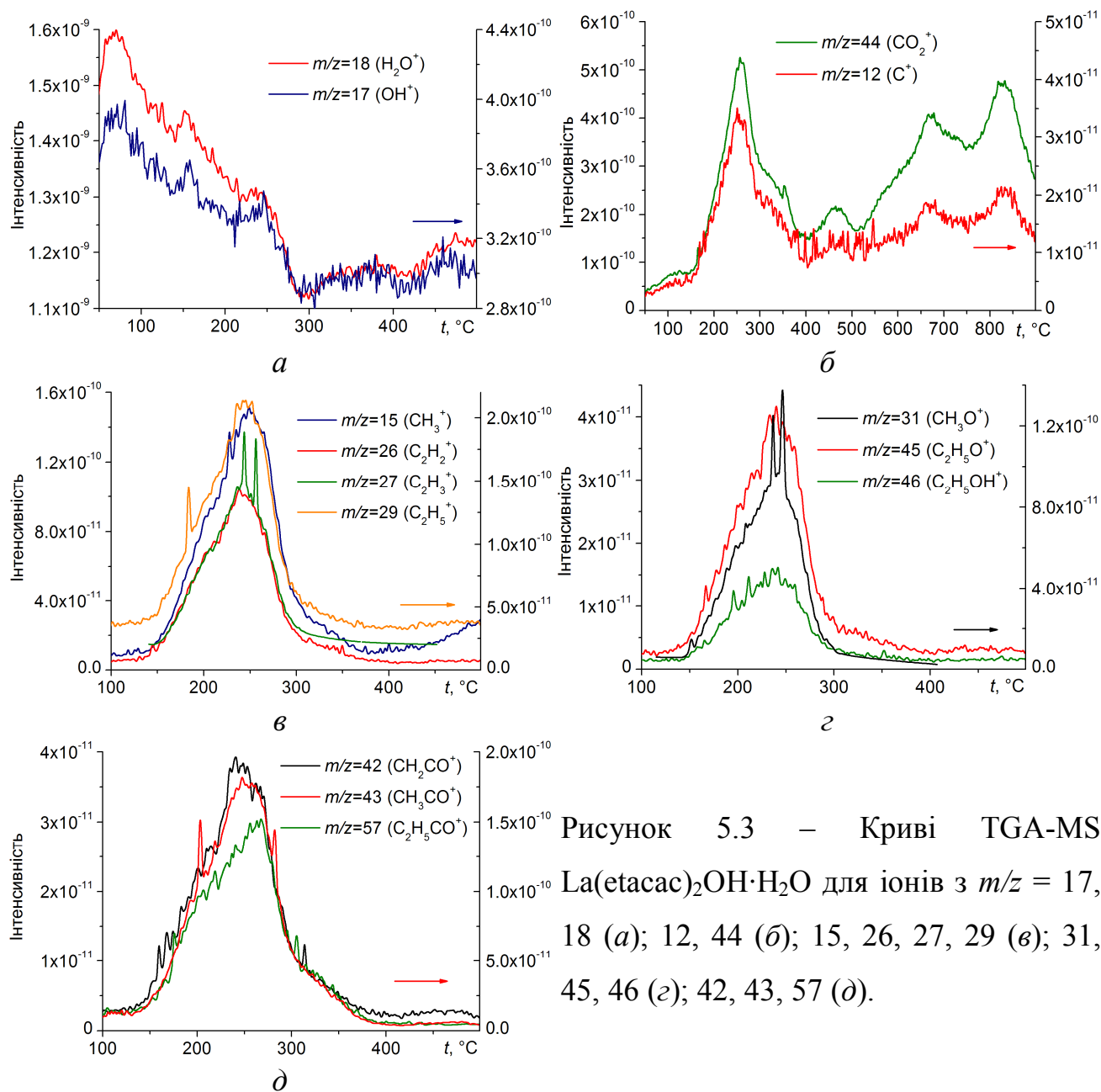


Рисунок 5.2 – Криві TGA-MS $\text{La}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ для іонів з $m/z = 17, 18$ (а); 12, 22, 44 (б); 29, 30 (в); 42, 43, 58 (г).

Дегідратація комплексу $\text{La}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ відбувається в інтервалі температур 120–180 °С і супроводжується видаленням однієї координованої молекули води ($\Delta m = 3,7\%$, $\Delta m_{\text{теор}} = 4,5\%$). При цьому в мас-спектрах газоподібних продуктів розкладу (рис. 5.2, а) домінують сигнали іонів з $m/z = 18$



Дегідратація комплексу $\text{La}(\text{alacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ відбувається в інтервалі температур 110–160 °C і супроводжується видаленням однієї молекули води ($\Delta m = 4,1 \%$, $\Delta m_{\text{теор}} = 3,9 \%$). Подальше зростання температури до 400 °C призводить до деструкції органічної частини комплексу ($\Delta m = 37,1 \%$). При цьому на кривих DTG (рис. 5.1, б) спостерігаються два мінімуми при 200 і 300 °C, які вказують на те, що процес розкладу проходить у дві стадії. Основними органічними продуктами піролізу є ацетальдегід та ацетон, про що свідчать сигнали іонів CHO^+ , CH_3CO^+ і $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3^+$ в мас-спектрах (рис. 5.4, в, г).

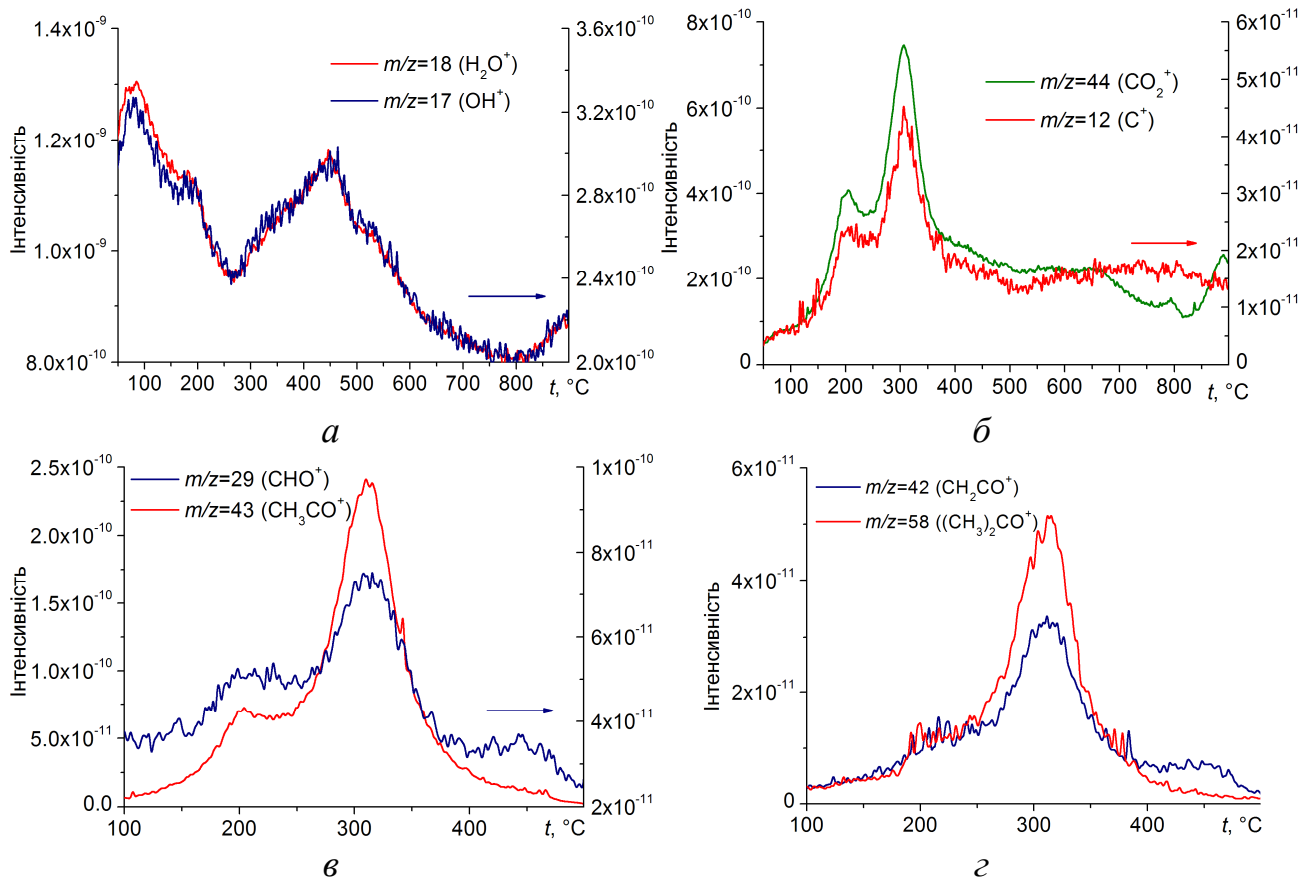


Рисунок 5.4 – Криві TGA-MS $\text{La}(\text{alacas})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ для іонів з $m/z = 17, 18$ (а); 12, 44 (б); 29, 43 (в); 42, 58 (г).

Термограми змішанолігандних комплексних сполук $\text{La}(\text{meacas})_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{NO}_3^-$, CH_3COO^-) наведено на рис. 5.5. Розклад комплексів розпочинається у діапазоні температур 60–100 °C з відщеплення метанолу: однієї молекули у випадку $\text{La}(\text{meacas})_2(\text{ac})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ ($\Delta m = 5,1 \%$, $\Delta m_{\text{теор}} = 7,0 \%$) і двох – у випадку $\text{La}(\text{meacas})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ($\Delta m = 14,3 \%$, $\Delta m_{\text{теор}} = 12,9 \%$). При цьому в мас-спектрах спостерігаються сигнали продуктів фрагментації CH_3OH : CH_2OH^+ , CH_2O^+ , CHO^+ і CH_3^+ (рис. 5.6, б, в; рис. 5.7, б, в). У випадку нітратного змішанолігандного комплексу процес деструкції супроводжується частковим окисненням метанолу до вуглекислого газу за рахунок відновлення нітрат-аніона до оксиду азоту(IV), на що вказує наявність окремих піків на кривих TGA-MS для іонів CO_2^+ і NO_2^+ при ~100 °C (рис. 5.6, а, б).

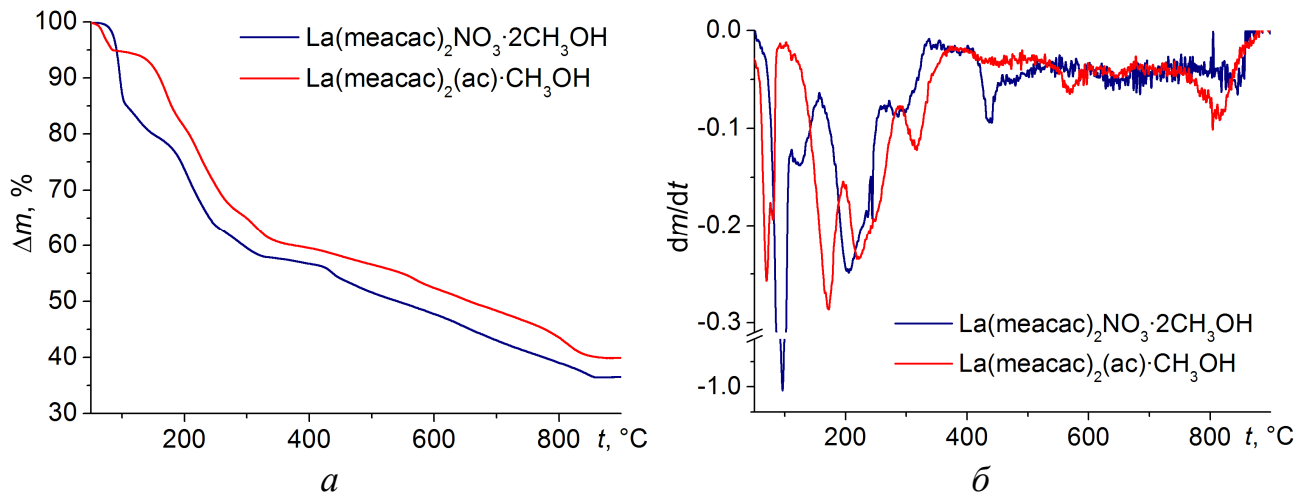


Рисунок 5.5 – Криві TG (а) та DTG (б) комплексів $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ та $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$.

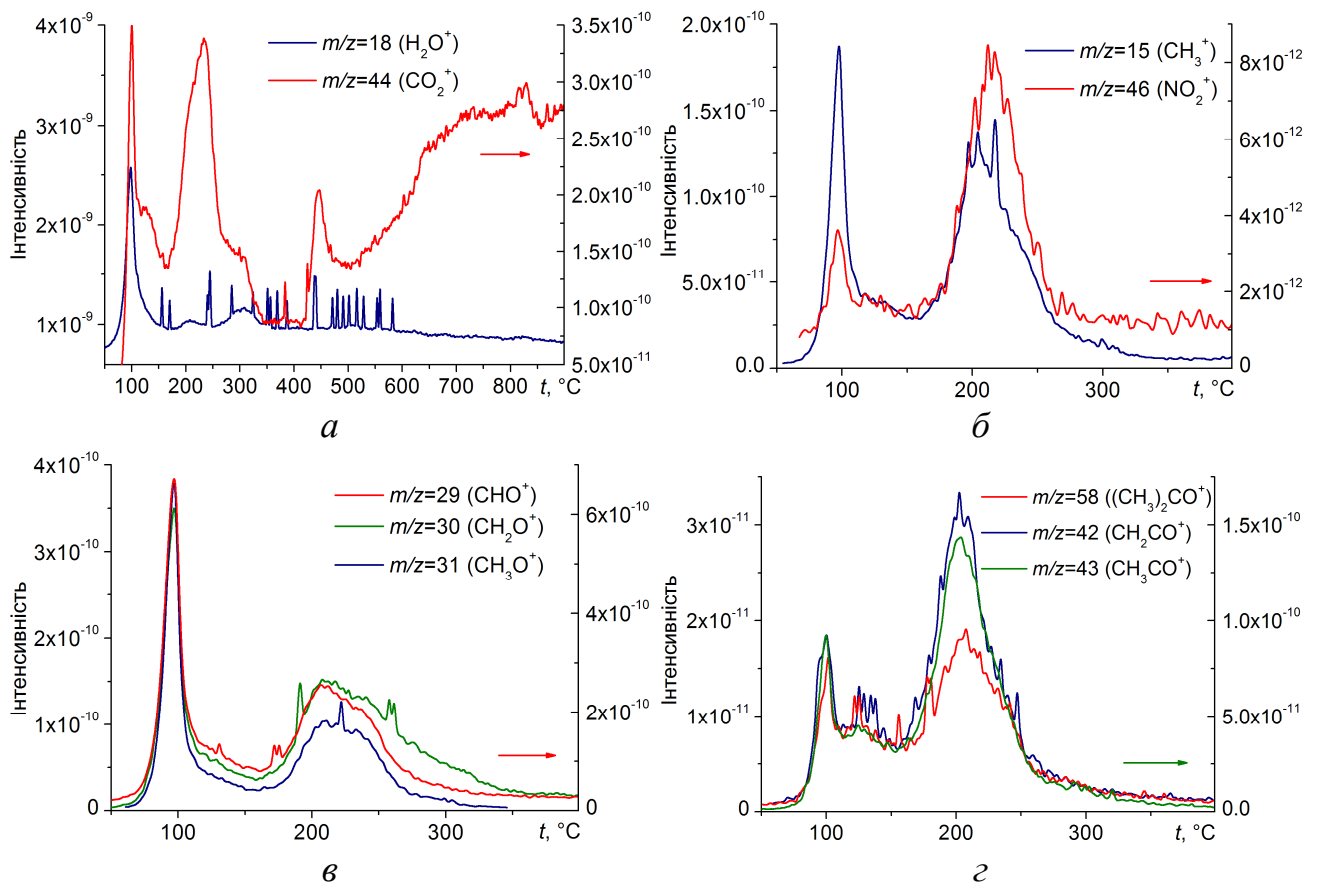
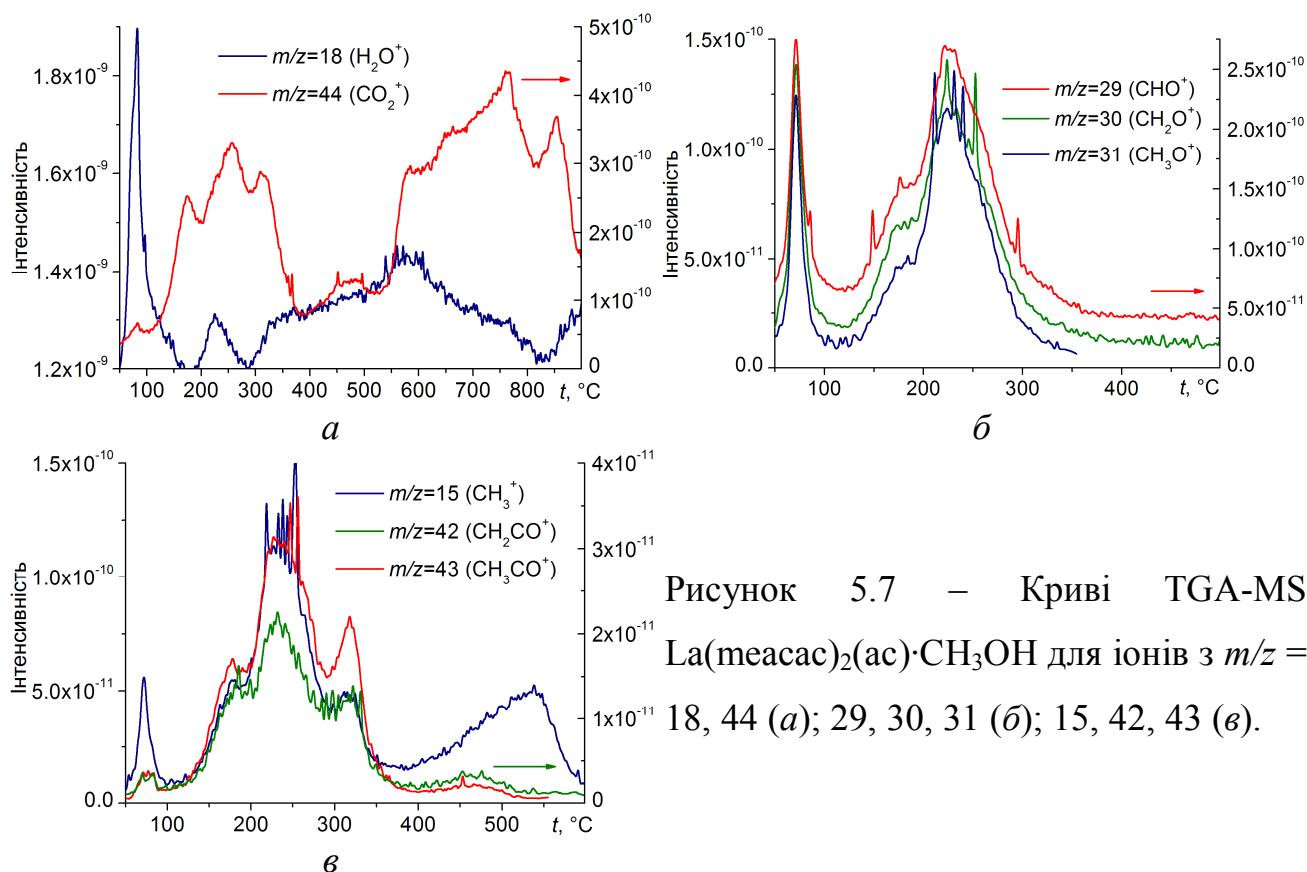


Рисунок 5.6 – Криві TGA-MS $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ для іонів з $m/z = 18, 44$ (а); 15, 46 (б); 29, 30, 31 (в); 42, 43, 58 (г).



Подальше зростання температури до $400\text{ }^\circ\text{C}$ призводить до повного руйнування змішанолігандних комплексних сполук незалежно від типу протиона. Як і для $\text{La}(\text{measac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, основними продуктами піролізу комплексів є CH_2O , CH_3COH , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, CO_2 і H_2O . Нітрат-аніон в $\text{La}(\text{measac})_2\text{NO}_3$ розкладається з виділенням NO_2 (рис. 5.6, б). Як видно з рис. 5.5, б і 5.6, а–г, на кривих DTG і TGA-MS нітратного комплексу спостерігається один чітко виражений екстремум при $\sim 210\text{ }^\circ\text{C}$, зумовлений руйнуванням органічної частини молекули комплексу. Натомість на кривій DTG $\text{La}(\text{measac})_2(\text{ac})$ в температурному інтервалі $150\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається три мінімуми при $170, 220$ і $320\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 5.7, б), які свідчать про те, що процес деструкції протікає у кілька стадій. З літератури відомо, що безводний ацетат лантану $\text{La}(\text{ac})_3$ стійкий до температури $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ [180, 181], тому останню стадію можна віднести до розкладу ацетат-іона.

Результати аналізу процесів термодеструкції β -кетоестератів $\text{La}(\text{III})$ у діапазоні температур $\leq 400\text{ }^\circ\text{C}$ узагальнено у табл. 5.1. Для всіх досліджених комплексів у мас-спектрах газоподібних продуктів розкладу, окрім

вищеописаних сигналів, також спостерігається сигнал іона з $m/z = 42$ (рис. 5.2, *з*; рис. 5.3, *д*; рис. 5.4, *з*; рис. 5.6, *з*; рис. 5.7, *в*), який віднесено до радикал-катиона CH_2CO^+ [179]. Поява цього сигналу може бути зумовлена виділенням кетену при піролізі алкілацетоацетатних лігандів.

Таблиця 5.1 – Сольватний склад та термічна стійкість β -кетоестератів La(III)

Комплекс	Десольватація			
	Δt , °C	Δm , %		Сольватний склад
		Експ.	Теор.	
$\text{La}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	120–180	3,7	4,5	1 моль H_2O
$\text{La}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	120–190	4,7	4,2	1 моль H_2O
$\text{La}(\text{alacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	110–160	4,1	3,9	1 моль H_2O
$\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	60–100	14,3	12,9	2 моль CH_3OH
$\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$	60–100	5,1	7,0	1 моль CH_3OH
Комплекс	Деструкція органічної частини			
	Δt , °C	Основні продукти розкладу		
$\text{La}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	200–300	CH_2O , CH_3COH , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, CO_2 , H_2O		
$\text{La}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	150–350	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$, CO_2 , H_2O		
$\text{La}(\text{alacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	150–400	CH_3COH , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, CO_2 , H_2O		
$\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	150–300	CH_2O , CH_3COH , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, CO_2 , NO_2 , H_2O		
$\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$	150–400	CH_2O , CH_3COH , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, CO_2 , H_2O		

При температурах ~ 500 °C всі досліджені комплекси La(III) повністю розкладаються з утворенням оксокарбонату $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, що встановлено за ІЧ-спектрами твердих залишків піролізу (рис. 5.8, табл. 5.2), які подібні до описаних у літературі спектрів оксокарбонатів рідкісноземельних елементів [182].

Цікаво відзначити, що на кривій DTG $\text{La}(\text{alacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ при температурі ~ 450 °C спостерігається додатковий чітко виражений мінімум (рис. 5.1, *б*), якому відповідає максимум на кривих TGA-MS іонів H_2O^+ і OH^+ (рис. 5.4, *а*). Це може свідчити про те, що розклад комплексу проходить через проміжну стадію

утворення гідроксокарбонату LaOHCO_3 , який згідно з [183, 184] у діапазоні 400–500 °С розкладається з виділенням води за реакцією:

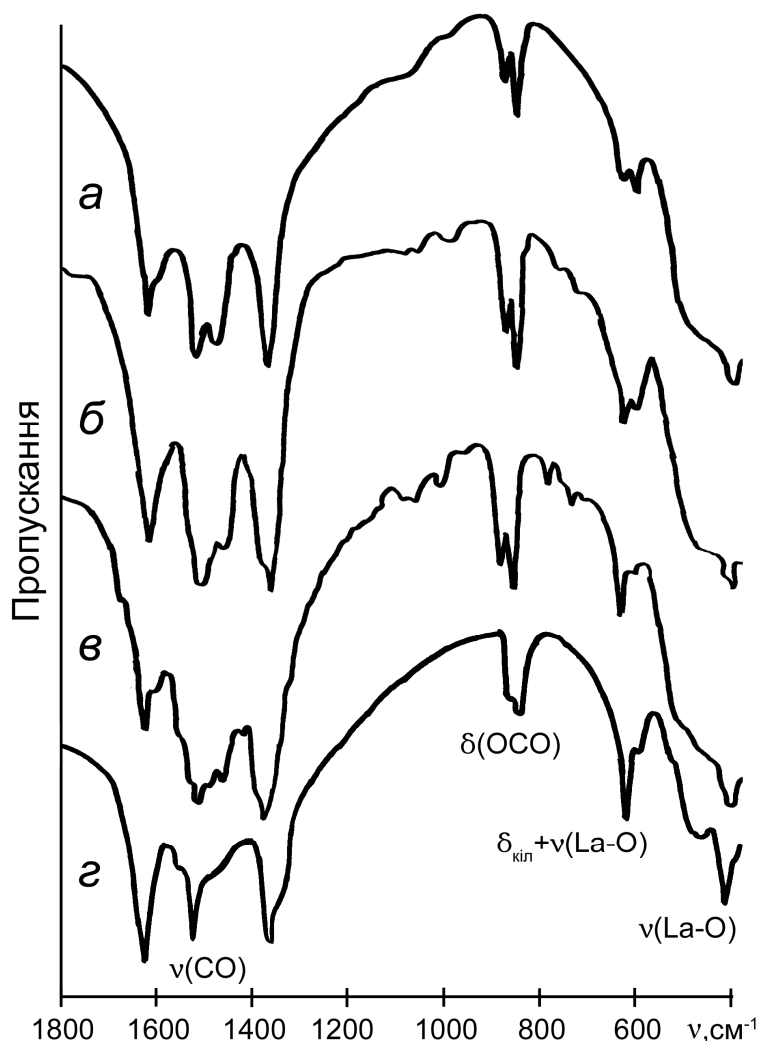
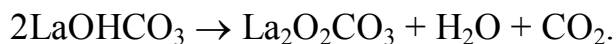


Рисунок 5.8 – ІЧ-спектри продуктів піролізу $\text{La}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (б), $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (в) і $\text{La}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (з) при 500 °С.

Таблиця 5.2 – Основні коливальні частоти в ІЧ-спектрах продуктів термічного розкладу комплексів $\text{La}(\text{III})$ при 500 °С та їх віднесення (cm^{-1})

Вихідний комплекс	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{OCO})$	$\delta_{\text{кільця}} + \nu(\text{LaO})$	$\nu(\text{LaO})$
$\text{La}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	1616, 1512, 1368	872, 848	620	400
$\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	1616, 1508, 1368	872, 852	624	400
$\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$	1616, 1500, 1368	875, 848	624	392
$\text{Ln}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	1620, 1520, 1360	875, 844	624	416

При подальшому нагріванні зразків до 850 °С відбувається поступовий розклад $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ до La_2O_3 з виділенням CO_2 (див. криві TGA-MS для іона CO_2^{++} на рис. 5.2–5.4, 5.6 і 5.7), що узгоджується з літературними даними [180, 181].

На рис. 5.9 зображено термограму $\text{Pr}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Дегідратація комплексу відбувається в інтервалі температур 80–140 °С і супроводжується слабким ендоефектом при 120 °С. Втрата маси, що при цьому спостерігається, відповідає відщепленню двох координованих молекул води ($\Delta m = 5,5\%$, $\Delta m_{\text{теор}} = 4,9\%$). При температурах вище 150 °С розпочинається розклад органічної частини молекули комплексу, який проходить у декілька стадій, на що вказують три мінімуми при температурах 205, 265 і 325 °С на кривій DTG. Процес термодеструкції супроводжується незначними ендоефектами при 194, 295 і 400 °С, зумовленими поступовим відщепленням фрагментів органічного ліганду, та екзоефектами при 380 і 460 °С, які можуть бути пов'язані зі структурними перебудовами в твердому продукті розкладу.

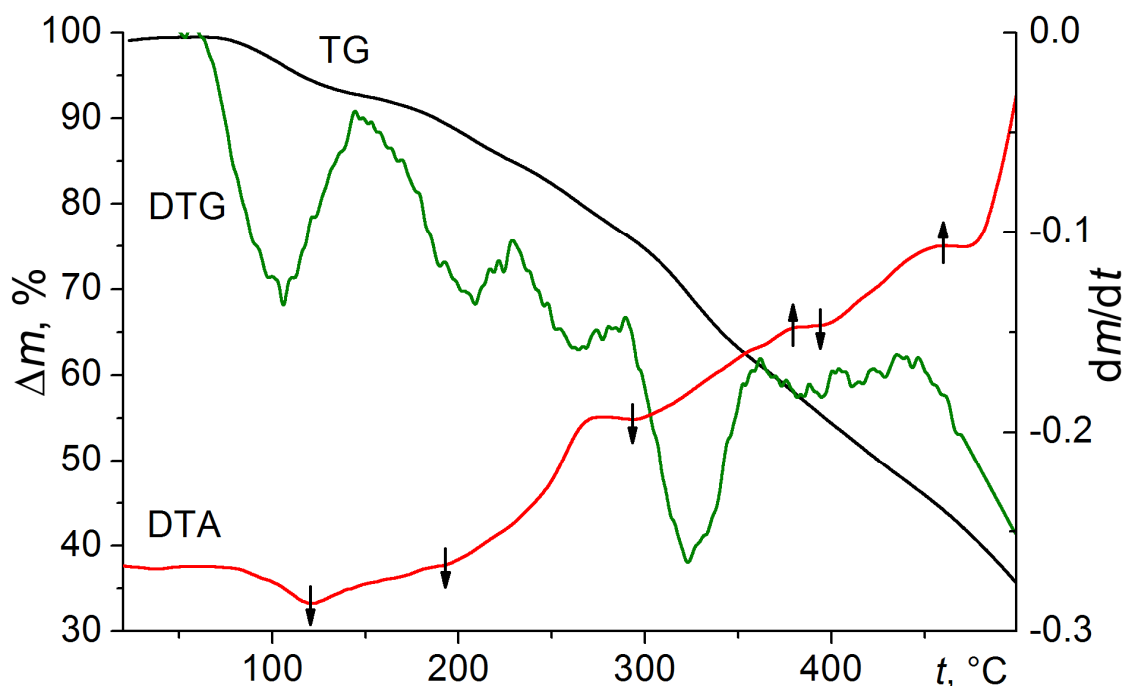


Рисунок 5.9 – Термограма комплексу $\text{Pr}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Термограми комплексів $\text{Ho}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Yb}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ мають аналогічний вигляд (табл. 5.3) і подібні до термограм комплексів інших лантанідів з метакрилацетофеноном, описаних у літературі [129, 185].

Таблиця 5.3 – Гідратний склад комплексів Ln(III) з метакрилацетофеноном

Комплекс	$\Delta t_{\text{дегідратації}}$, °C	t_{max} , °C / ефект	Δm , %		Гідратний склад, моль H ₂ O
			Експ.	Теор.	
Pr(mphpd) ₃ ·2H ₂ O	80–140	120 (ендо)	5,5	4,9	2
Ho(mphpd) ₃ ·2H ₂ O	90–150	125 (ендо)	5,3	4,7	2
Yb(mphpd) ₃ ·2H ₂ O	90–150	130 (ендо)	5,1	4,7	2

Таким чином, результати термічного аналізу показали, що всі досліджені комплекси Ln(mphpd)₃·2H₂O (Ln = Pr, Ho, Yb) мають однаковий гідратний склад і містять 2 внутрішньосферні молекули води.

5.2. ІЧ-спектри комплексів

5.2.1. Гідроксокомплекси La(III), Gd(III) і Lu(III) з β-кетоестерами

З метою встановлення способу координації лігандів у синтезованих комплексах було записано їх ІЧ-спектри. Так як спектри координаційних сполук лантанідів з одним і тим же лігандом мають подібний вигляд, вплив іона Ln(III) на будову комплексів досліджували на прикладі гідроксокомплексів La(III), Gd(III) і Lu(III) з метил-, етил- і алілацетоацетатом (рис. 5.10).

На відміну від β-дикетонатів металів, ІЧ-спектри яких вивчено досить ґрунтовно [186–188], у літературі відсутня детальна інформація щодо теоретичного аналізу коливальних спектрів координаційних сполук рідкісноземельних елементів з β-кетоестерами. Тому для інтерпретації ІЧ-спектрів і віднесення смуг, зумовлених коливаннями лігандів, у наближенні PBE0/ECР46(60)MWB+DZV(d,p) проведено нормально-координатний аналіз модельних моно-лігандних комплексів LnL(OH)₂ (Ln = La, Lu; L = асас, теасас, етасас, аласас). Внаслідок неврахування ангармонічності знайдені частоти нормальних коливань систематично завищені, тому для їх масштабування розраховували відношення відповідних експериментальних та теоретичних частот. Визначений таким чином масштабний коефіцієнт дорівнює 0,956.

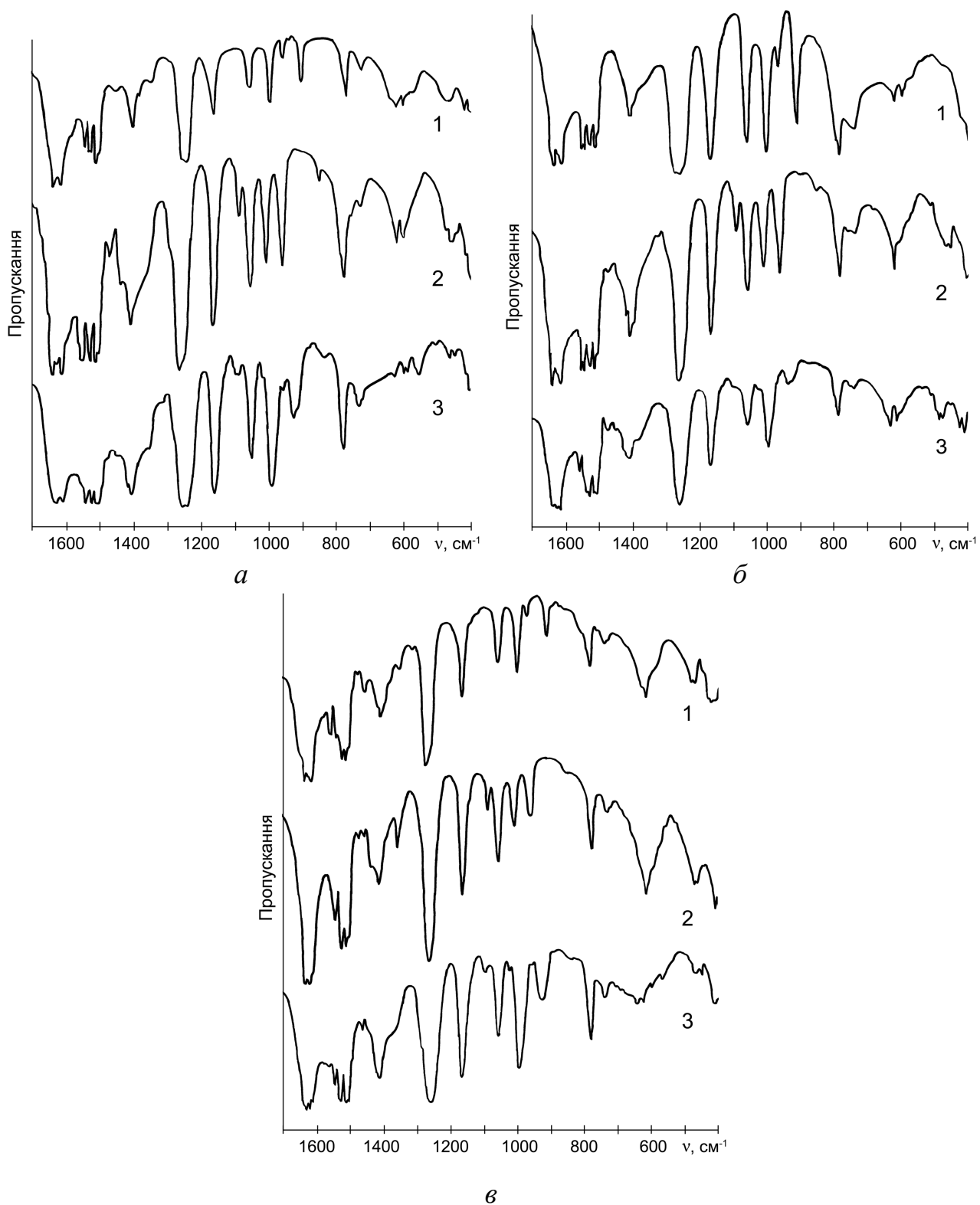


Рисунок 5.10 – ІЧ-спектри гідросокомплексів $\text{LaL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (*a*), $\text{GdL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (*б*) і $\text{LuL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (*в*); L = меасас (1), етасас (2), аласас (3).

Частоти коливань основних смуг поглинання та їх віднесення наведено у табл. 5.4–5.6.

Таблиця 5.4 – Основні коливальні частоти в ІЧ-спектрах комплексів $\text{Ln}(\text{measac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ та їх віднесення (cm^{-1})

Експеримент			Розраховано для $\text{Ln}(\text{measac})(\text{OH})_2^*$				Віднесення**
			La		Lu		
La	Gd	Lu	I	II	I	II	
1642, 1617	1642, 1619	1643, 1620	1690	1616	1684	1610	$\nu_s(\text{C}\equiv\text{O})$
1548, 1530, 1518	1550, 1532, 1520	1555, 1533, 1520	1585	1515	1593	1523	$\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{C})$
1408	1408	1409	1535	1467	1540	1472	$\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{O})$
1248	1268	1277	1346	1287	1358	1298	$\nu(\text{C}-\text{OCH}_3) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
1166	1170	1171	1217	1163	1221	1167	$\nu(\text{C}-\text{OCH}_3) + \delta(\text{CH}) + \rho_r(\text{CH}_3)$
1062	1062	1062	1122	1073	1120	1071	$\nu(\text{O}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}\equiv\text{C})$
1001	1004	1006	1042	996	1047	1001	$\nu(\text{O}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}\equiv\text{O}) + \rho_r(\text{CH}_3)$
966	970	976	–	–	–	–	$\delta(\text{LnOH})$
910	914	915	966	923	971	928	$\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
778	788	786	800	765	802	767	$\pi(\text{OCO}) + \pi(\text{CH})$
734	738	740	761	727	762	728	$\delta(\text{OCO}) + \delta_{\text{кільця}} + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
629, 611	624, 600	616, 608	–	–	–	–	$\delta_{\text{кільця}} + \nu(\text{Ln}-\text{O})$
422	420	419	–	–	–	–	$\delta_{\text{кільця}} + \nu(\text{Ln}-\text{O})$

* I – без масштабування, II – з масштабним коефіцієнтом 0,956.

** Коливання: ν – валентне, δ – деформаційне, π – деформаційне позаплощинне, ρ_r – маятникове.

Таблиця 5.5 – Основні коливальні частоти в ІЧ-спектрах комплексів $\text{Ln}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ та їх віднесення (cm^{-1})

Експеримент			Розраховано для $\text{Ln}(\text{etacac})(\text{OH})_2^*$				Віднесення
			La		Lu		
La	Gd	Lu	I	II	I	II	
1642, 1616	1644, 1616	1640, 1620	1686	1612	1679	1605	$\nu_s(\text{C}\equiv\text{O})$
1549, 1532, 1520	1550, 1532, 1520	1548, 1530, 1520	1593	1523	1590	1520	$\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{C})$
1415	1416	1420	1466	1401	1467	1402	$\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{O})$
1261	1268	1274	1336	1277	1347	1288	$\nu(\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5)$
1170	1172	1172	1221	1167	1220	1166	$\nu(\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5) + \delta(\text{CH})$
1098	1097	1092	1149	1098	1151	1100	$\delta(\text{OC}_2\text{H}_5)$
1063	1062	1064	1124	1075	1120	1071	$\nu(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5) + \nu(\text{C}\equiv\text{C})$
1016	1014	1018	1055	1009	1061	1014	$\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5)$
965	968	970	1014	969	1019	974	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}\equiv\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5)$
861	858	859	900	860	899	859	$\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
787	785	786	803	768	804	769	$\pi(\text{OCO}) + \pi(\text{CH})$
736	736	737	777	743	786	751	$\delta(\text{OCO}) + \delta_{\text{кільця}} + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
629, 618	627, 615	621	–	–	–	–	$\delta_{\text{кільця}} + \nu(\text{Ln}-\text{O})$
456	459	466	–	–	–	–	$\nu(\text{Ln}-\text{O})$
412	407	410	–	–	–	–	$\delta_{\text{кільця}} + \nu(\text{Ln}-\text{O})$

* I – без масштабування, II – з масштабним коефіцієнтом 0,956.

Таблиця 5.6 – Основні коливальні частоти в ІЧ-спектрах комплексів $\text{Ln}(\text{alacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ та їх віднесення (cm^{-1})

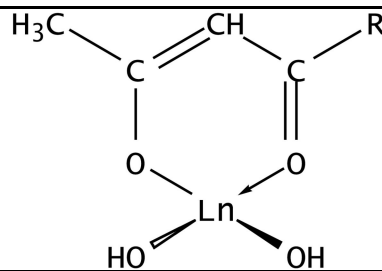
Експеримент			Розраховано для $\text{Ln}(\text{alacac})(\text{OH})_2^*$				Віднесення
			La		Lu		
La	Gd	Lu	I	II	I	II	
1642, 1618	1642, 1620	1640, 1622	1688	1614	1685	1611	$\nu_s(\text{C}\equiv\text{O})$
1548, 1532, 1518	1548, 1530, 1519	1548, 1530, 1519	1585	1515	1592	1522	$\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{C})$
1412	1414	1416	1473	1408	1473	1408	$\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{O})$
1254	1260	1264	1342	1283	1349	1290	$\nu(\text{C}-\text{OC}_3\text{H}_5)$
1167	1168	1170	1208	1155	1211	1158	$\nu(\text{C}-\text{OC}_3\text{H}_5) + \delta(\text{CH})$
1058	1060	1061	1124	1075	1122	1073	$\nu(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_5)$
996	998	998	1052	1006	1052	1006	$\nu(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_5) + \nu(\text{C}\equiv\text{O})$
938	935	934	986	943	988	944	$\nu(\text{CC}) + \rho_r(\text{CH}_2) + \delta_{\text{кільця}}$
785	784	784	798	763	797	762	$\pi(\text{OCO}) + \pi(\text{CH})$
736	740	742	778	744	775	741	$\delta(\text{OCO}) + \delta_{\text{кільця}} + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$

* I – без масштабування, II – з масштабним коефіцієнтом 0,956.

В ІЧ-спектрах усіх β -кетоестератних комплексів (рис. 5.10) у діапазоні $1500\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ спостерігаються дві інтенсивні смуги, які відповідають валентним коливанням $\nu_s(\text{C}\equiv\text{O})$ та $\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{C})$ і свідчать про бідентатно-циклічну координацію лігандів з утворенням шестичленних металоциклів [20, 189, 190]. Обидві зазначені смуги розщеплені, причому у випадку $\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{C})$ виразно проявляються 3 окремі компоненти, що може бути зумовлено як наявністю різних за природою замісників (метильного та алкоксильного) при хелатному фрагменті $[\text{OCCCO}]$, так і структурною нерівноцінністю окремих хелатних

кілець [191, 192]. Барицентри смуг $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ і $\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$ зміщено у високочастотну область на $80\text{--}100\text{ см}^{-1}$ у порівнянні з ІЧ-спектрами відповідних ацетилацетонатів лантанідів [193–195]. Це вказує на меншу величину спряження у β -кетоестератних хелатах, що ілюструється зменшенням відповідних індексів делокалізації для фрагменту [OCCCO] (табл. 5.7).

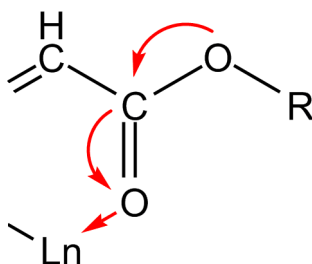
Таблиця 5.7 – Силкові сталі K_f (мдин/Å) та НОМА-індекси делокалізації, розраховані для моно-лігандних β -дикарбонільних комплексів La(III) і Lu(III)

				
		асас:	R = CH ₃	
		меасас:	R = CH ₃ O	
		етасас:	R = C ₂ H ₅ O	
		аласас:	R = C ₃ H ₅ O	
LaL(OH) ₂				
L	асас	меасас	етасас	аласас
$K_f(\text{C}=\text{O})$	8,50	8,89	8,81	8,88
$K_f(\text{C}=\text{C})$	5,71	6,17	6,32	6,13
$K_f(\text{C}-\text{O})$	8,46	8,02	8,03	8,05
$K_f(\text{C}-\text{C})$	5,63	5,41	5,32	5,44
$K_f(\text{C}-\text{OR})$	–	5,72	5,71	5,68
$K_f(\text{La}-\text{O})^*$	0,92	0,92	1,00	1,02
НОМА(OCCCO)	0,982	0,972	0,969	0,976
НОМА(C(O)O)	–	0,544	0,557	0,545
LuL(OH) ₂				
L	асас	меасас	етасас	аласас
$K_f(\text{C}=\text{O})$	8,40	8,71	8,67	8,74
$K_f(\text{C}=\text{C})$	5,71	6,28	6,21	6,26
$K_f(\text{C}-\text{O})$	8,38	7,97	7,94	7,99
$K_f(\text{C}-\text{C})$	5,67	5,38	5,40	5,44
$K_f(\text{C}-\text{OR})$	–	5,93	5,96	5,90
$K_f(\text{Lu}-\text{O})^*$	1,29	1,30	1,33	1,26
НОМА(OCCCO)	0,980	0,969	0,968	0,972
НОМА(C(O)O)	–	0,603	0,625	0,603

* Усереднене значення за двома зв'язками Ln–O.

З результатів розрахунків також видно, що при заміні метильної групи в ацетилацетонатному ліганді на алкоксильну спостерігається зростання силових сталих K_f формально подвійних зв'язків C=O і C=C. Це призводить до збільшення частот відповідних валентних коливань у спектрах комплексів β -кетоестерів, оскільки частота коливання пропорційна квадратному кореню з K_f [196].

На підставі проведеного нормально-координатного аналізу смугу з максимумом при $\sim 1410 \text{ cm}^{-1}$ ідентифіковано як $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ донорних карбонільних груп лігандів, а інтенсивну смугу, яка спостерігається в діапазоні $1250\text{--}1280 \text{ cm}^{-1}$, віднесено до валентного коливання $\nu(\text{C-OR})$, де R – радикал алкоксильної групи. Остання смуга є чутливою до заміни іона металу: в ряду $\text{La} < \text{Gd} < \text{Lu}$ спостерігається зміщення її максимуму у високочастотну область на 29 (measac), 13 (etacac) і 10 cm^{-1} (alacac), що зумовлено зростанням $K_f(\text{C-OR})$ при збільшенні порядкового номера лантаніду (табл. 5.7). Одночасно з цим в ряду металів спостерігається зменшення силової сталої сусіднього формально подвійного зв'язку C=O. Таким чином, в ряду лантанідів величина π -електронної делокалізації в естерній C(O)O-групі лігандів зростає. Це можна пояснити посиленням поляризуючої дії катіона Ln(III) при зменшенні його іонного радіуса, що призводить до перерозподілу електронної густини в молекулах комплексів за схемою:



З іншого боку, положення максимумів і величина розщеплення смуг коливань $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})$ і $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ практично не залежать ні від лантаніду, ні від радикалу алкоксильного замісника, що вказує на їх незначний вплив на розподіл електронної густини у спряженій системі β -кетоестератного ліганду. Одержані результати підтверджуються квантово-хімічними розрахунками *моно*-лігандних комплексів: при переході від хелатів La(III) до хелатів Lu(III) НОМА-індекс для

естерної групи збільшується на 10 %, в той час як НОМА-індекс для фрагменту [ОСССО] змінюється менш, ніж на 0,5 % (табл. 5.7).

Згідно з результатами нормально-координатного аналізу чотири (теасас, етасас) або три (аласас) смуги середньої інтенсивності, що спостерігаються у діапазоні 900–1200 cm^{-1} , зумовлені переважно валентними коливаннями $\nu(\text{C}-\text{O})$ алкоксильних замісників. У випадку координаційних сполук етилацетоацетату (рис. 5.10, *a–в*, 2) у цій спектральній області присутня ще одна смуга з частотою $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$, яка відповідає деформації кута $\text{O}-\text{C}-\text{C}$ в етоксильній групі ліганду. В ІЧ-спектрах комплексів метилацетоацетату (рис. 5.10, *a–в*, 1) при $\sim 970 \text{ cm}^{-1}$ спостерігається деформаційне коливання $\text{Ln}-\text{O}-\text{H}$, характерне для гідроксокомплексів металів [146]. Його частота зростає на 10 cm^{-1} при збільшенні маси іона $\text{Ln}(\text{III})$ в ряду $\text{La} < \text{Gd} < \text{Lu}$. У спектрах гідроксокомплексів етил- та алілацетоацетату це коливання маскується більш інтенсивними смугами $\nu(\text{C}-\text{O})$ β -кетоестератних лігандів.

У низькочастотні області (400–700 cm^{-1}) ІЧ-спектрів β -дикарбонільних комплексів проявляються смуги, пов'язані з деформаціями хелатних кілець ($\delta_{\text{кільця}}$) та валентними коливаннями $\nu(\text{Ln}-\text{O})$ [193–195]. Оскільки будова фрагменту [ОСССО] ліганду практично не залежить від центрального іона, частоти деформаційних коливань повинні слабо відрізнятися для комплексів різних металів. Це дозволяє віднести до $\delta_{\text{кільця}}$ дві смуги, які у спектрах комплексів теасас і етасас спостерігаються при ~ 415 і $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 5.10, *a–в*, 1, 2). Остання з них розщеплена щонайменше на дві компоненти, що, очевидно, зумовлено несиметричністю хелатних кілець. З іншого боку, при переході від $\text{La}(\text{III})$ до $\text{Lu}(\text{III})$ силові сталі зв'язків $\text{Ln}-\text{O}$ зростають в середньому на 25–40 % (табл. 5.7), а приведена маса системи $[\text{Lu}-\text{O}]$ (14,66 а.о.м.) лише на 2 % більша, ніж для системи $[\text{La}-\text{O}]$ (14,35 а.о.м.), тому при зростанні порядкового номера лантаніду частота валентного коливання зв'язку $\text{Ln}-\text{O}$ повинна збільшуватись [196]. У спектрах комплексів етасас смуга з частотою $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$ при переході від $\text{La}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ до $\text{Lu}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ зміщується у високочастотну область на 10 cm^{-1} , на підставі чого її можна віднести до коливання $\nu(\text{Ln}-\text{O})$.

5.2.2. Змішанолігандні комплекси La(III)

В ІЧ-спектрах комплексних сполук $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ та $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ відсутня смуга деформаційного коливання $\text{La}-\text{O}-\text{H}$, яка в спектрі $\text{La}(\text{meacac})_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ спостерігається при 966 cm^{-1} , а натомість присутні смуги характеристичних коливань координованих аніонів NO_3^- і CH_3COO^- (рис. 5.11, табл. 5.8).

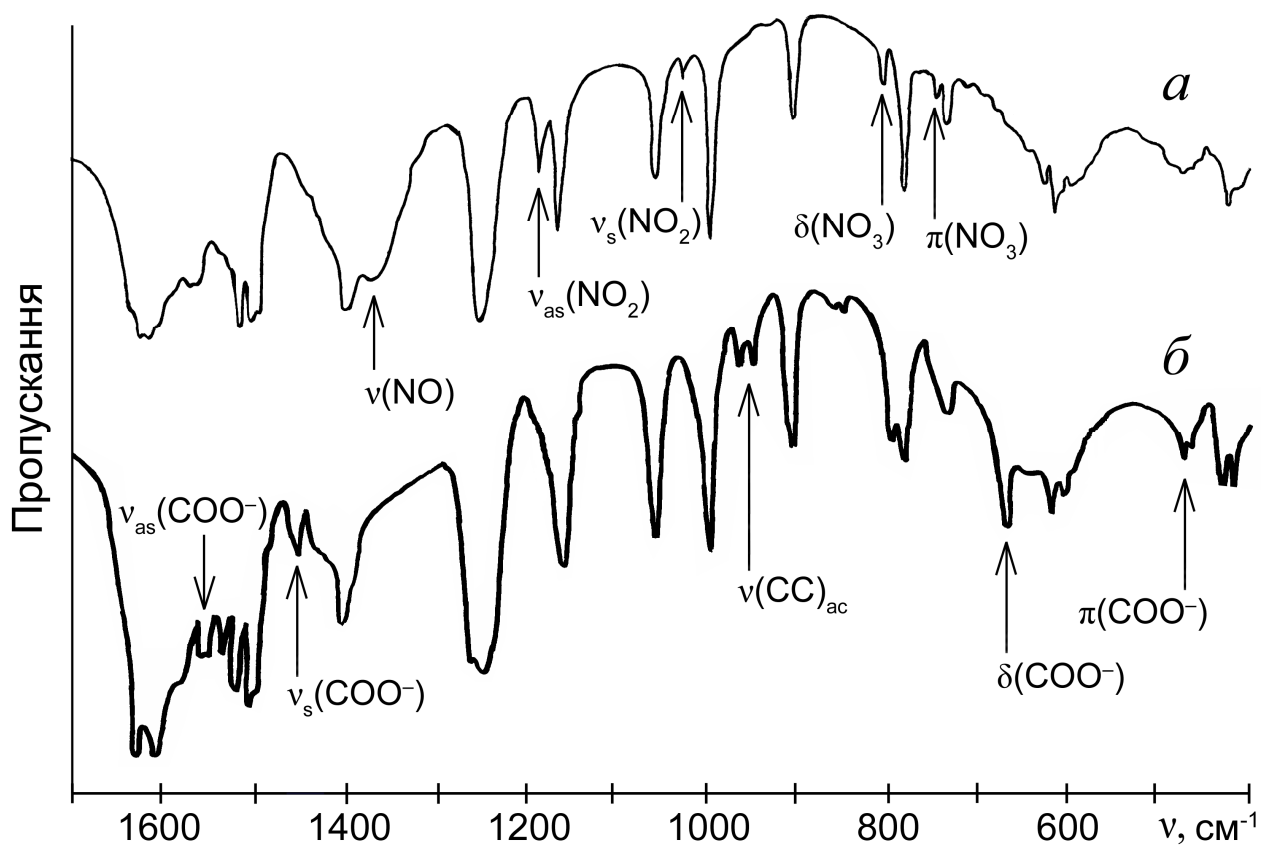


Рисунок 5.11 – ІЧ-спектри $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (а) і $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (б).

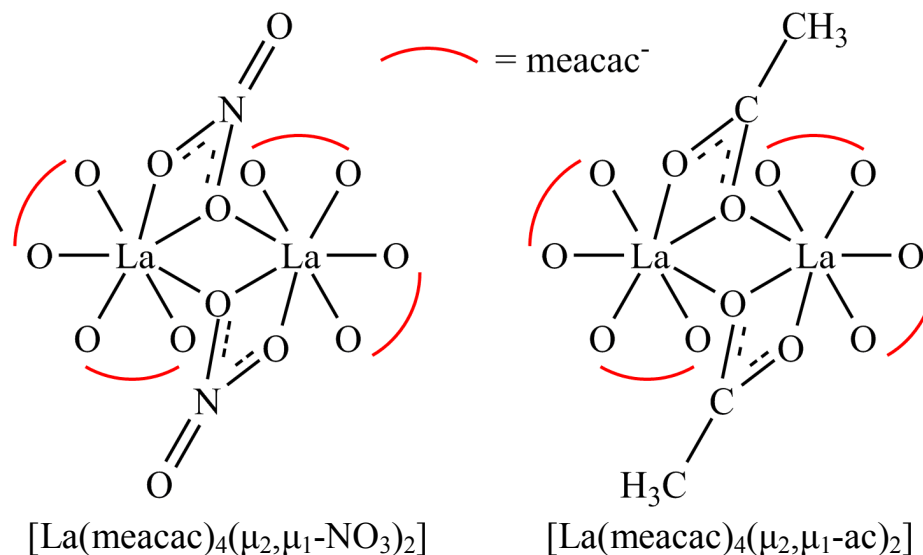
У спектрі $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (рис. 5.11, а) в діапазоні $750\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ зафіксовано 5 смуг поглинання, зумовлених трьома валентними (1384 , 1196 і 1035 cm^{-1}) та двома деформаційними (813 і 752 cm^{-1}) коливаннями нітрат-аніона (табл. 5.8). Така кількість смуг свідчить про зниження локальної симетрії іона NO_3^- з D_{3h} до C_{2v} внаслідок його координації до катіона $\text{La}(\text{III})$ [197, 198]. Різниця частот коливань $\nu(\text{NO}) - \nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) = 188 \text{ cm}^{-1}$ вказує на хелатну або хелатно-місткову форму координації [186].

В ІЧ-спектрі $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (рис. 5.11, б) в області $1450\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ спостерігаються смуги, які відповідають симетричному та асиметричному валентному коливанню карбоксильної групи ацетат-аніона. Різниця в положенні смуг $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 91\text{ cm}^{-1}$ свідчить про хелатно-містковий спосіб координації іона CH_3COO^- [199].

Таблиця 5.8 – Основні коливальні частоти в ІЧ-спектрах змішанолігандних комплексів $\text{La}(\text{III})$ та їх віднесення (cm^{-1})

$\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	Віднесення
1632	1633, 1618	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\equiv\text{O})$
–	1555	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1530, 1518, 1508	1545, 1530, 1518	$\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{C})$
–	1464	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1408	1412	$\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{O})$
1384	–	$\nu(\text{NO})$
1262	1256	$\nu(\text{C}-\text{OCH}_3) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
1196	–	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$
1176	1168	$\nu(\text{C}-\text{OCH}_3) + \delta(\text{CH}) + \rho_{\text{r}}(\text{CH}_3)$
1066	1065	$\nu(\text{O}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}\equiv\text{C})$
1035	–	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$
1005	1002	$\nu(\text{O}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}\equiv\text{O}) + \rho_{\text{r}}(\text{CH}_3)$
–	963, 948	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{ac}}$
913	910	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
813	–	$\delta(\text{NO}_3)$
787	794, 784	$\pi(\text{OCO}) + \pi(\text{CH})$
752	–	$\pi(\text{NO}_3)$
740	738	$\delta(\text{OCO}) + \delta_{\text{кільця}} + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
–	672	$\delta(\text{COO}^-)$
620	626, 608	$\delta_{\text{кільця}} + \nu(\text{Ln}-\text{O})$
–	472	$\pi(\text{COO}^-)$
423	424	$\delta_{\text{кільця}} + \nu(\text{Ln}-\text{O})$

Таким чином, результати ІЧ-спектроскопії дозволяють зробити висновок про те, що розглянуті змішанолігандні комплекси лантану мають димерну (або олігомерну) будову і складаються з катіонних фрагментів $[\text{La}(\text{meacac})_2]^+$, сполучених містковими аніонами NO_3^- або CH_3COO^- [74, 83, 84]:



5.2.3. Комплекси Ln(III) з метакрилацетофеноном

В ІЧ-спектрах комплексів $\text{Ln}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ найбільш інтенсивними є дві смуги поглинання, які лежать у діапазоні $1350\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ і зумовлені валентними коливаннями спряжених зв'язків $\text{C}=\text{O}$ і $\text{C}=\text{C}$ хелатного фрагменту ліганду. Смугою з вищою частотою віднесено до коливань $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ і $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})$, а з меншою частотою – до коливання $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ [129, 190]. Коливання $\nu(\text{C}=\text{C})$ ненасиченого ізопропенільного замісника спостерігається при $\sim 1680\text{ см}^{-1}$ і вказує на те, що дані комплекси є мономерними сполуками. Інтенсивність цієї смуги досить низька внаслідок того, що валентні коливання подвійних зв'язків вуглець–вуглець в ІЧ-спектрах як правило малоінтенсивні [196]. Дві вузькі смуги в області $700\text{--}770\text{ см}^{-1}$ віднесено до деформаційних коливань фенільного замісника [200]. Для всіх комплексів в діапазоні $3150\text{--}3650\text{ см}^{-1}$ спостерігається широка смуга з максимумом $\sim 3420\text{ см}^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням координуваних молекул води.

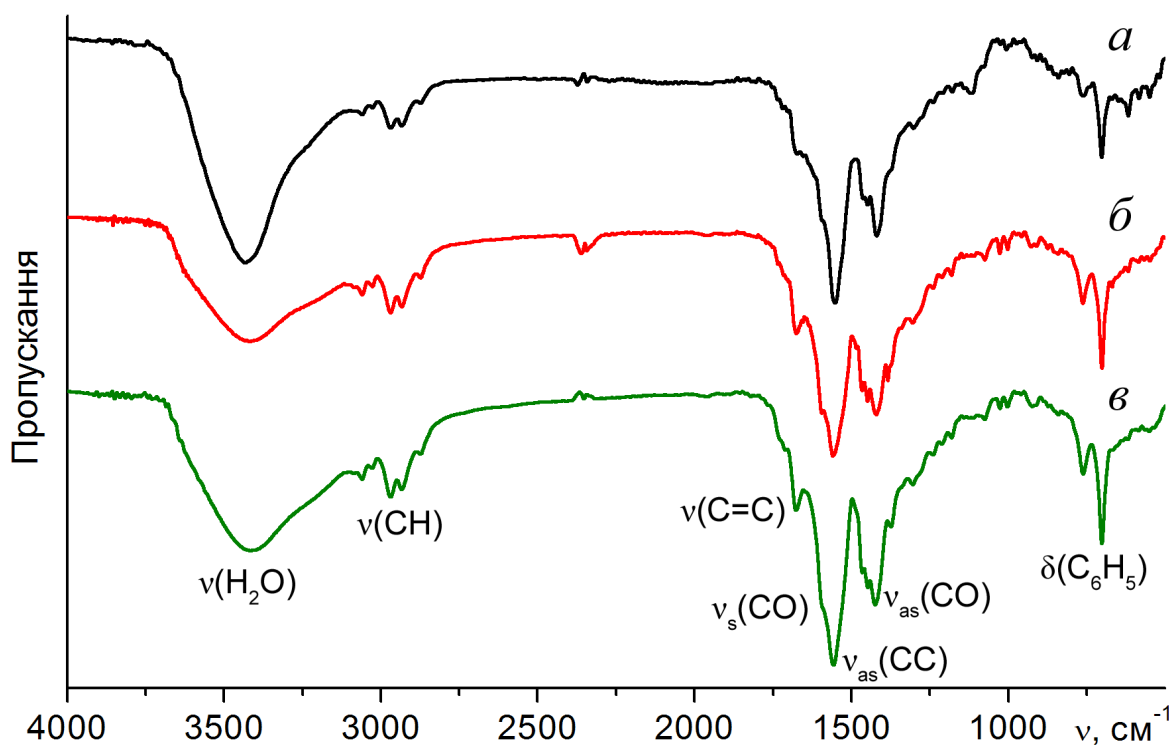


Рисунок 5.12 – ІЧ-спектри комплексів $\text{Pr}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{Ho}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б) і $\text{Yb}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в).

Таблиця 5.9 – Віднесення основних смуг поглинання в ІЧ-спектрах комплексів $\text{Ln}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Частота коливання, cm^{-1}			Віднесення
Pr	Ho	Yb	
3435	3420	3410	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
2970, 2934	2969, 2934	2969, 2934	$\nu(\text{CH})$
1680	1676	1680	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1590 (плече)	1595 (плече)	1595 (плече)	$\nu_s(\text{C}\equiv\text{O})$
1543	1560	1556	$\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{C})$
1420	1421	1425	$\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{O})$
761, 703	763, 702	761, 702	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$

5.3. Спектрально-люмінесцентні властивості комплексів

В електронних спектрах поглинання координаційних сполук лантанідів з органічними лігандами загалом можливі чотири типи переходів: внутрішньоконфігураційні $4f \rightarrow 4f$ і міжконфігураційні $4f \rightarrow 5d$ переходи іона $\text{Ln}(\text{III})$, переходи з переносом заряду ліганд–метал та внутрішньолігандні

переходи ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ тощо). Однак, для більшості лантанідів $4f \rightarrow 5d$ і переходи з переносом заряду характеризуються високими енергіями ($> 50.000 \text{ см}^{-1}$) [86], тому в спектрах комплексів Ln(III) з β -дикарбонільними лігандами переважно спостерігаються лише вузькі смуги заборонених за парністю $4f$ -переходів у видимій і ближній ІЧ-областях та більш інтенсивні смуги внутрішньолігандних переходів у ближній УФ-області. При цьому, оскільки в трьохвалентних іонах першого (La) і останнього (Lu) представника ряду лантанідів $4f$ -підрівень порожній або повністю заповнений, в комплексах цих металів електромагнітне випромінювання в ближньому УФ-діапазоні поглинається лише органічним лігандом. Тому вплив іона металу на УФ-спектри поглинання синтезованих сполук досліджували на прикладі комплексів La(III) і Lu(III).

В спектрах дифузного відбиття (СДВ) гідроксокомплексів лантану та лютецію з метил- і етилацетоацетатом (рис. 5.13) в діапазоні 225–325 нм присутня широка безструктурна смуга з $\lambda_{\text{max}} \approx 255 \text{ нм}$, яку зазвичай відносять до K -хромофору спряженої системи [OCCCO] хелатного фрагменту β -дикарбонільного ліганду [96, 188]. При переході від La(III) до Lu(III) положення максимуму смуги гіпсохромно зміщується на 4–5 нм (табл. 5.10), що можна пояснити збільшенням поляризуючої дії катіона Ln(III) при зменшенні його радіуса.

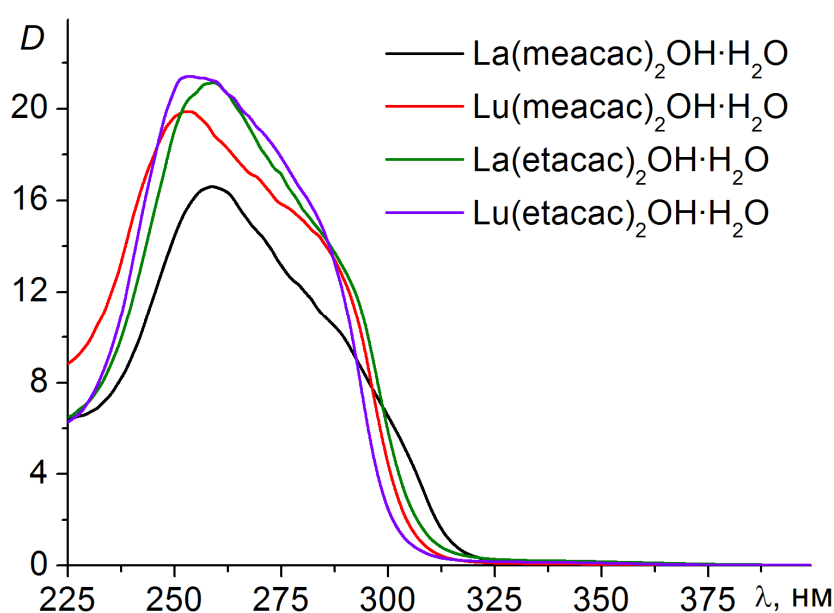


Рисунок 5.13 – СДВ гідроксокомплексів La(III) і Lu(III) з β -кетоестерами.

Таблиця 5.10 – Положення максимуму смуги в СДВ комплексів La(III) і Lu(III) з β -кетоестерами

Комплекс	λ_{\max} , нм	
	Експериментальне значення	Розраховано для LnL(OH) ₂ *
La(meacac) ₂ OH·H ₂ O	256	255 (0,287)
Lu(meacac) ₂ OH·H ₂ O	252	250 (0,311)
La(etacac) ₂ OH·H ₂ O	259	256 (0,312)
Lu(etacac) ₂ OH·H ₂ O	254	251 (0,338)

* В дужках наведено розраховані сили осциляторів переходу.

З метою більш детальної інтерпретації експериментальних даних у наближенні TD-PBE0/ECP46(60)MWB+DZV(d,p) було проведено розрахунок основного та нижчих збуджених синглетних станів модельних моно-лігандних комплексів LnL(OH)₂ (Ln = La, Lu; L = meacac, etacac, alacac). За результатами обчислень знайдено, що для всіх β -кетоестератних комплексів найбільш довгохвильова смуга поглинання відповідає синглет-синглетному $S_0 \rightarrow S_1$ переходу електрону з верхньої заповненої (ВЗМО) на нижню вакантну (НВМО) молекулярну орбіталь. Це узгоджується з результатами квантово-хімічних розрахунків β -дикетонатних аніонів, виконаних раніше в роботі [201]. Незалежно від металу та ліганду, граничні орбіталі комплексів мають практично однаковий просторовий розподіл і знаходяться переважно на хелатному фрагменті β -кетоестератного ліганду та атомі кисню естерної групи (рис. 5.14).

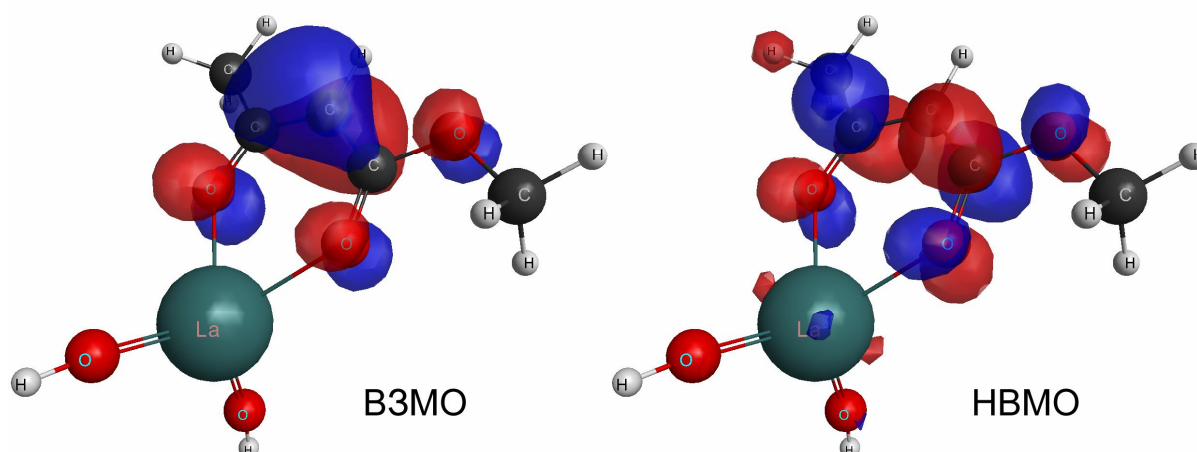


Рисунок 5.14 – Граничні орбіталі модельного комплексу La(meacac)(OH)₂.

З іншого боку, як видно з табл. 5.11, заміна в комплексах катіона La(III) на Lu(III) супроводжується збільшенням різниці енергій ВЗМО та НВМО на 0,002 а.о.е. (439 см^{-1}), що призводить до короткохвильового зміщення максимуму смуги $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу між ними (табл. 5.10).

Таблиця 5.11 – Орбітальні енергії для комплексів LnL(OH)₂ (а.о.е.)

L	Ln(III)	ВЗМО	НВМО	$\Delta E_{\text{ВЗМО-НВМО}}$
meacac	La	-0,238	-0,034	0,204
	Lu	-0,246	-0,040	0,206
etacac	La	-0,236	-0,032	0,204
	Lu	-0,245	-0,039	0,206
alacac	La	-0,239	-0,035	0,204
	Lu	-0,246	-0,040	0,206

СДВ змішанолігандного комплексу La(meacac)₂(ac)·CH₃OH (рис. 5.15, а) подібний до спектру La(meacac)₂OH·H₂O, оскільки ацетат-іон не поглинає світло з $\lambda > 230 \text{ нм}$ [202]. У спектрі La(meacac)₂NO₃·2CH₃OH (рис. 5.15, б) додатково спостерігається чітко виражене плече при 297 нм, зумовлене $n \rightarrow \pi^*$ переходом нітрат-іона [203]. Для обох змішанолігандних комплексів максимум смуги $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу координованого метилацетоацетату зміщується відносно його положення у спектрі La(meacac)₂OH·H₂O: у випадку La(meacac)₂(ac)·CH₃OH має місце незначне батохромне зміщення на 1 нм ($\lambda_{\text{max}} = 257 \text{ нм}$), а для нітратного комплексу спостерігається гіпсохромне зміщення на 5 нм ($\lambda_{\text{max}} = 251 \text{ нм}$).

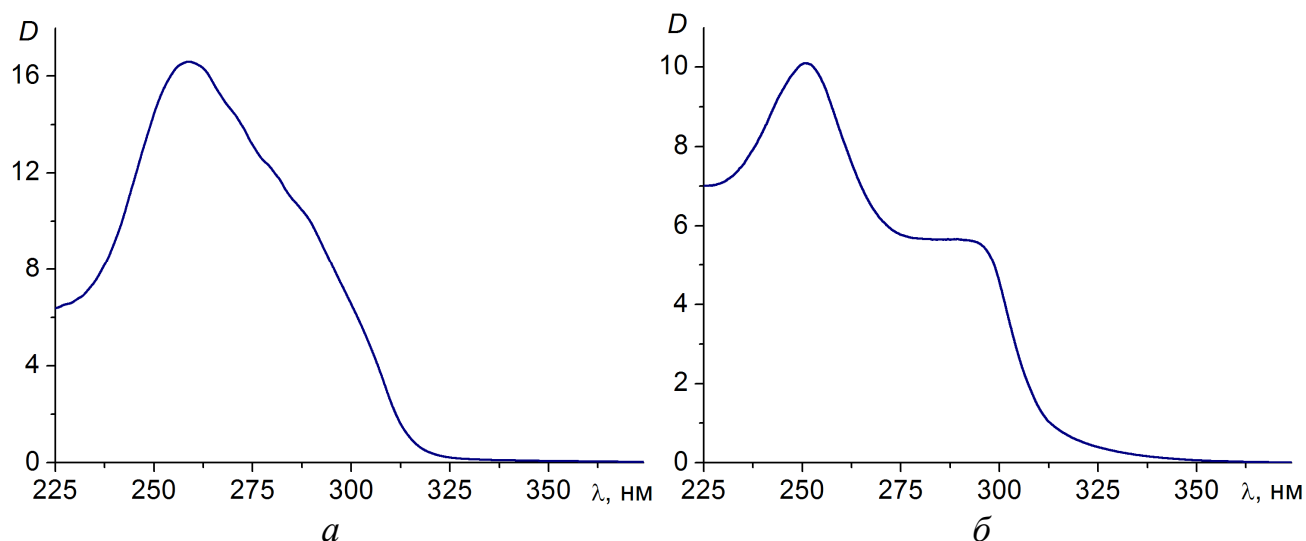


Рисунок 5.15 – СДВ La(meacac)₂(ac)·CH₃OH (а) і La(meacac)₂NO₃·2CH₃OH (б).

Таким чином, сукупність даних електронної спектроскопії та квантово-хімічних розрахунків вказує на те, що в гідроксокомплексах β -кетоестерів і змішанолігандному комплексі $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ нижчий збуджений синглетний стан π,π^* -типу локалізовано на β -кетоестератних аніонах, а в змішанолігандному комплексі $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ стан належить до типу n,π^* і знаходиться на нітрат-аніоні.

Для визначення енергії збуджених станів β -кетоестератних лігандів було записано спектри люмінесценції гідроксо- і змішанолігандних комплексів лантану (рис. 5.16).

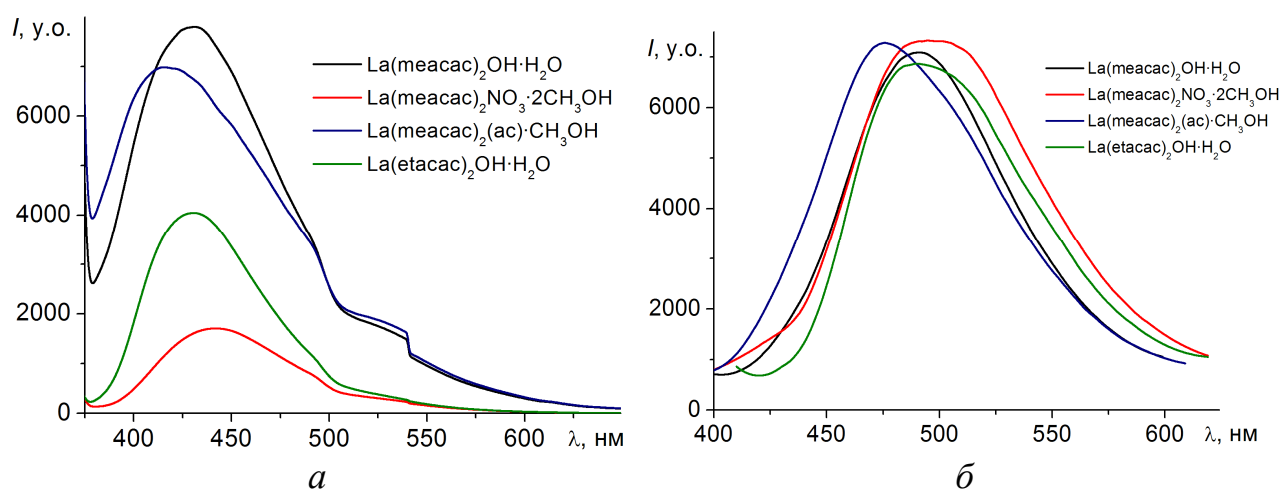


Рисунок 5.16 – Спектри флуоресценції ($\lambda_{\text{збудж}} = 360$ нм, $T = 298$ К, *a*) та фосфоресценції ($\lambda_{\text{збудж}} = 350-370$ нм, $T = 77$ К, *б*) β -кетоестератів $\text{La}(\text{III})$.

Спектри флуоресценції β -кетоестератів $\text{La}(\text{III})$ (рис. 5.16, *a*) складаються з широкої несиметричної смуги в діапазоні 375–650 нм, зумовленої електронним синглет-синглетним переходом $S_1 \rightarrow S_0$ зі збудженого на коливальні підрівні основного стану молекул комплексів. На підставі положення максимумів смуг можливо у першому наближенні оцінити вертикальну енергію ΔE відповідного випромінювального переходу. Для гідроксокомплексів $\text{La}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ і $\text{La}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ максимум смуги молекулярної флуоресценції знаходиться при $\lambda_{\text{max}} = 431$ нм, тобто для обох β -кетоестератних лігандів незалежно від вуглеводневого радикалу алкоксильної групи $\Delta E(S_1 \rightarrow S_0) = 23200 \text{ см}^{-1}$.

У спектрах флуоресценції змішанолігандних комплексів $\text{La}(\text{III})$ з метилацетоацетатом та нітрат- або ацетат-іонами максимум смуги зміщується у

порівнянні зі спектром гідросокомплексу, причому напрям та величина зміщення залежить від протиона (табл. 5.12): у випадку $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ спостерігається гіпсохромне зміщення на 16 нм ($\lambda_{\text{max}} = 415$ нм), а у випадку $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ – батохромне зміщення на 11 нм ($\lambda_{\text{max}} = 442$ нм).

Таблиця 5.12 – Положення максимуму смуги випромінювання у спектрах люмінесценції β -кетоестератів $\text{La}(\text{III})$

Комплекс	Флуоресценція		Фосфоресценція	
	λ_{max} , нм	ν_{max} , cm^{-1}	λ_{max} , нм	ν_{max} , cm^{-1}
$\text{La}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	431	23200	491	20370
$\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$	415	24100	476	21010
$\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	442	22620	495	20200
$\text{La}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	431	23200	490	20410

Інтенсивність флуоресценції нітратного комплексу значно менша у порівнянні з $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ і $\text{La}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5.16, а). Послаблення інтенсивності випромінювання вказує на наявність у комплексі $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ внутрішньомолекулярного переносу енергії електронного збудження з β -кетоестератного ліганду на нітрат-аніон, так як відомо, що вірогідність безвипромінювальної дезактивації для синглетного стану n,π^* -типу вища порівняно зі станом π,π^* -типу [204]. Величина стоксового зсуву для координаційних сполук $\text{La}(\text{meacac})_2\text{L}$ також залежить від природи протиона і зростає в ряду $\text{CH}_3\text{COO}^- < \text{OH}^- < \text{NO}_3^-$ (158, 175 і 191 нм відповідно), що може бути зумовлено зниженням симетрії комплексів [205].

У спектрах фосфоресценції β -кетоестератів $\text{La}(\text{III})$ (рис. 5.16, б) присутня одна смуга в області 420–600 нм, яка відповідає переходу $T_1 \rightarrow S_0$ між нижнім збудженим триплетним і основним синглетним станами молекул комплексів. Вплив другого ліганду на положення смуги випромінювання у спектрах молекулярної фосфоресценції комплексів $\text{La}(\text{meacac})_2\text{L}$ аналогічний до того, що спостерігається у спектрах флуоресценції (табл. 5.12). У випадку

$\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ смуга дещо уширена, а її пік виражений менш чітко (рис. 5.16, б). Це може бути зумовлено тим, що випромінювання відбувається одночасно з різних за енергією триплетних рівнів β -кетоестератного ліганду та нітрат-аніона, тому експериментальний спектр є суперпозицією смуг різних триплет-синглетних переходів. Для гідроксокомплексів $\text{La}(\text{III})$ з метил- і етилацетоацетатом довжина хвилі максимуму смуги фосфоресценції практично співпадає ($\lambda_{\text{max}} \approx 490$ нм), що відповідає вертикальній енергії $\Delta E(T_1 \rightarrow S_0) \approx 20400$ cm^{-1} . Цей результат вказує на те, що будова вуглеводневого ланцюга алкоксильної групи β -кетоестератного ліганду практично не впливає на величину енергії збудженого триплетного стану, локалізованого на органічному ліганді. Згідно з [206], енергія T_1 -рівня метакрилацетофенону на 500 cm^{-1} менша і дорівнює ~ 19900 cm^{-1} . Таким чином, при переході від ненасиченого ароматичного β -дикетонату до аліфатичних насичених β -кетоестератів лантанідів спостерігається зростання енергії триплетного стану ліганду. Це узгоджується з літературними даними щодо впливу замісників в аніонних β -дикарбонільних лігандах на положення їх T_1 -рівнів [96, 99].

У СДВ досліджених координаційних сполук лантанідів з частково заповненим $4f$ -підрівнем (Pr, Nd, Ho, Tm, Yb) у видимій та ближній ІЧ-області присутні характеристичні смуги $4f$ -переходів відповідного іона $\text{Ln}(\text{III})$ (рис. 5.17), які зміщені в порівнянні з їх положенням у спектрах відповідних аква-іонів (табл. 5.13). Це зумовлено зміною величини взаємного відштовхування $4f$ -електронів внаслідок комплексоутворення. Незалежно від ліганду, значення нефелоксетичного відношення β близьке до одиниці, що вказує на високу іонність зв'язку метал-ліганд в усіх комплексах. Для всіх досліджених лантанідів, окрім сполук $\text{Ho}(\text{III})$, спостерігається батохромне зміщення смуг НЧП ($\beta < 1$), що можна пояснити зменшенням КЧ іонів $\text{Ln}(\text{III})$ в цих комплексах порівняно з аква-іонами. Величина нефелоксетичного зміщення найменша для сполук ітербію ($\Delta\nu = 10\text{--}20$ cm^{-1}). Це пояснюється тим, що в іоні $\text{Yb}(\text{III})$ $4f$ -орбіталі мають найменший радіальний розмір порівняно з іншими дослідженими

лантанідами і тому найслабше взаємодіють з хвильовими функціями донорних атомів лігандів.

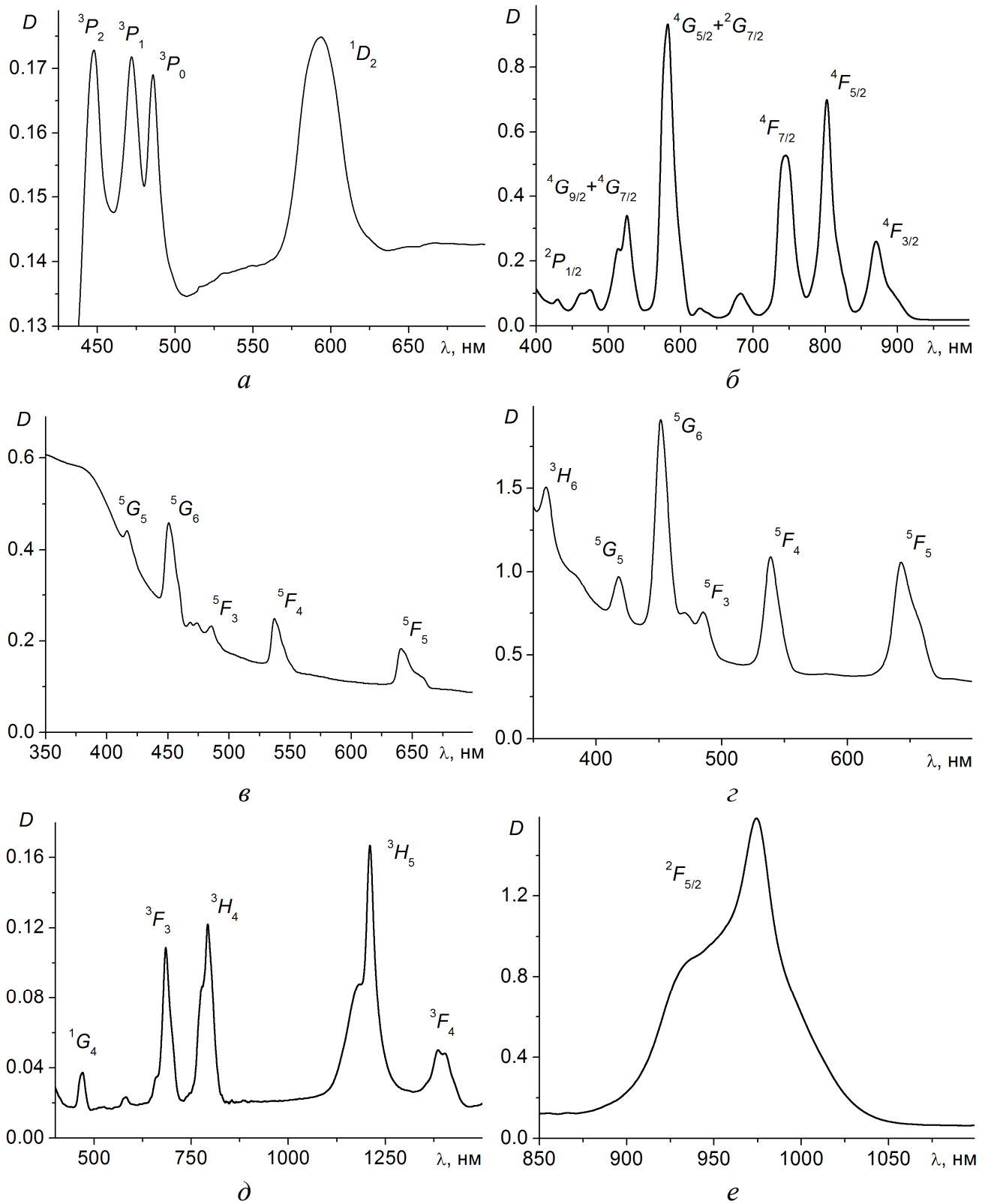


Рисунок 5.17 – СДВ комплексів $\text{Pr}(\text{alacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{Nd}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (б), $\text{Ho}(\text{mpHPd})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в), $\text{Ho}(\text{alacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (г), $\text{Tm}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (д) та $\text{Yb}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (е).

Таблиця 5.13 – Параметри ковалентності для комплексів лантанідів з метакрилацетофеноном та β -кетоестерами

Комплекс	Перехід	$\nu_{\text{аква-іон}},$ см^{-1} [105, 207]	$\nu_{\text{комплекс}},$ см^{-1}	$\Delta\nu,$ см^{-1}	β	$\delta, \%$
Pr(mphpd) ₃ ·2H ₂ O	$^3H_4 \rightarrow ^3P_0$	20750	20670	80	0,9961	0,39
Pr(alacas) ₂ OH·H ₂ O			20520	230	0,9889	1,12
Nd(etacas) ₂ OH·H ₂ O	$^4I_{9/2} \rightarrow$ $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	17300	17180	120	0,9931	0,70
Ho(mphpd) ₃ ·2H ₂ O	$^5I_8 \rightarrow ^5G_6$	22100	22190	-90	1,0041	-0,41
Ho(etacas) ₂ OH·H ₂ O			22170	-70	1,0032	-0,32
Ho(alacas) ₂ OH·H ₂ O			22150	-50	1,0023	-0,23
Tm(meacas) ₂ OH·H ₂ O	$^3H_6 \rightarrow ^3H_4$	12700	12610	90	0,9929	0,71
Tm(etacas) ₂ OH·H ₂ O			12620	80	0,9937	0,63
Yb(mphpd) ₃ ·2H ₂ O	$^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$	10275	10255	20	0,9981	0,20
Yb(meacas) ₂ OH·H ₂ O			10265	10	0,9990	0,10
Yb(etacas) ₂ OH·H ₂ O			10265	10	0,9990	0,10

У СДВ Nd(etacas)₂OH·H₂O (рис. 5.17, б) максимум смуги переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ знаходиться при 23280 см^{-1} , що згідно з кореляційними діаграмами [167] відповідає КЧ іона неодиму рівному 8. Ймовірно, комплекс має олігомерну будову, оскільки КЧ моноядерного комплексу дорівнювало б 6, що нехарактерно для лантанідів. Доповнення КЧ іона Nd(III) до восьми можливе внаслідок зрощення координаційних поліедрів [NdO₄] фрагментів Nd(etacas)₂⁺ ребрами або гранями, а також за рахунок місткового способу координації гідроксильних груп та молекул води [48, 146]. При цьому різні β -кетоестератні аніони виконують різні структурні функції (хелатні або хелатно-місткові), чим пояснюється розщеплення смуг валентних коливань $\nu_s(\text{C} \equiv \text{O})$ та $\nu_{\text{ас}}(\text{C} \equiv \text{C})$ в ІЧ-спектрах досліджених β -кетоестератів (рис. 5.10).

4*f*-Люмінесцентні властивості синтезованих комплексів досліджували на прикладі сполук Pr(III) і Tm(III), які випромінюють у видимому діапазоні, та Nd(III) і Yb(III), для яких характерна ІЧ-люмінесценція.

Іон тулію(III) має два резонансні рівня (1G_4 і 3H_4), з яких може відбуватися випромінювання (рис. 5.18, *a*, вставка) [208]. З першого рівня можливі переходи на мультиплети 3H_J , ($J = 6, 5$) і 3F_4 , яким відповідають смуги люмінесценції з максимумами при 480, 780 і 650 нм відповідно, а з другого відбувається дозволений за спіном перехід $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ з максимумом при 800 нм. Однак, 1G_4 -рівень (21300 см^{-1}) за енергією знаходиться на 900 см^{-1} вище, ніж триплетний рівень β -кетоестератних аніонів (20400 см^{-1}), що унеможливорює ефективне перенесення енергії електронного збудження з органічного ліганду на іон металу. Внаслідок цього спектр люмінесценції комплексу $\text{Tm}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5.18, *a*) представляє собою суперпозицію широкої смуги молекулярної флуоресценції координованого етилацетоацетату з $\lambda_{\text{max}} = 433 \text{ нм}$ і вузької та менш інтенсивної смуги переходу $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ іона Tm(III) з $\lambda_{\text{max}} = 481 \text{ нм}$. Відсутність інших характерних для іона Tm(III) смуг у видимому діапазоні спектра можна пояснити як поганою заселеністю резонансних рівнів, так і значним гасінням 4*f*-люмінесценції внаслідок безвипромінювальних переходів.

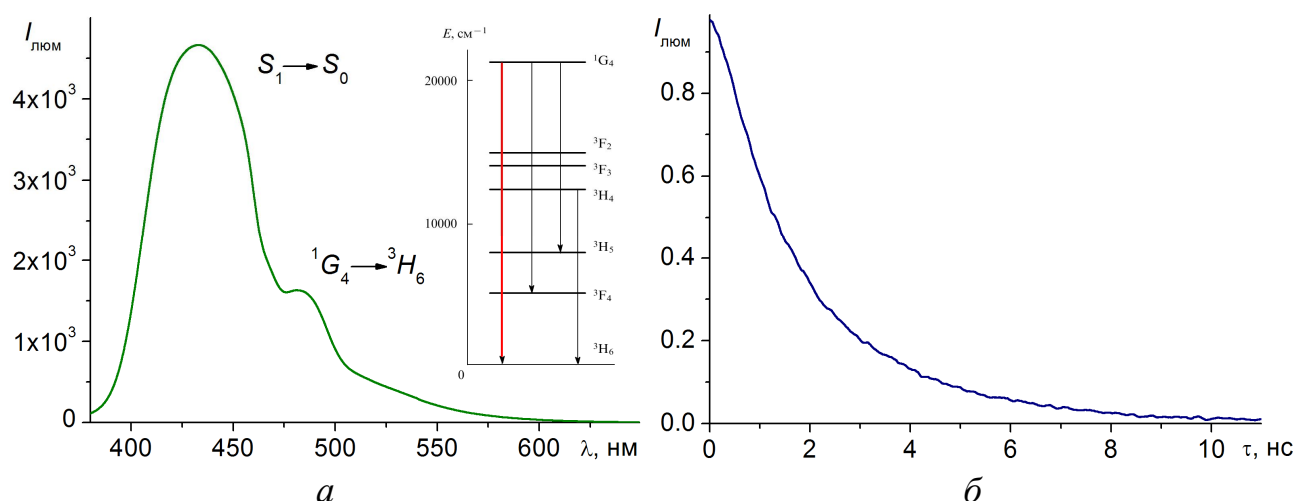


Рисунок 5.18 – Спектр (*a*) та крива затухання (*б*) люмінесценції комплексу $\text{Tm}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ у твердому стані ($\lambda_{\text{збудж}} = 360 \text{ нм}$, $T = 298 \text{ К}$).

Час життя $4f$ -люмінесценції тулію досить короткий ($\tau = 1,69$ нс), що відображається у невеликому квантовому виході $4f$ -люмінесценції, який становить 0,026 %. Крива затухання люмінесценції (рис. 5.18, б) має моноекспоненційний характер, що вказує на наявність одного випромінюючого центру в комплексі.

В координаційних сполуках празеодиму випромінювання може відбуватися з двох резонансних рівнів іона Pr(III): 3P_0 (20750 см^{-1}) і 1D_2 (16850 см^{-1}) [209]. Енергія триплетного стану метакрилацетофенону (19900 см^{-1}) менша, ніж енергія 3P_0 -рівня, тому найінтенсивнішою у спектрі люмінесценції комплексу Pr(mphpd) $_3$ ·2H $_2$ O (рис. 5.19, б) є смуга переходу $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ з $\lambda_{\text{max}} = 607,5$ нм (рис. 5.19, б), а інтенсивність переходів $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ ($\lambda_{\text{max}} = 645,5$ нм) і $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ ($\lambda_{\text{max}} \approx 492$ нм) значно менша.

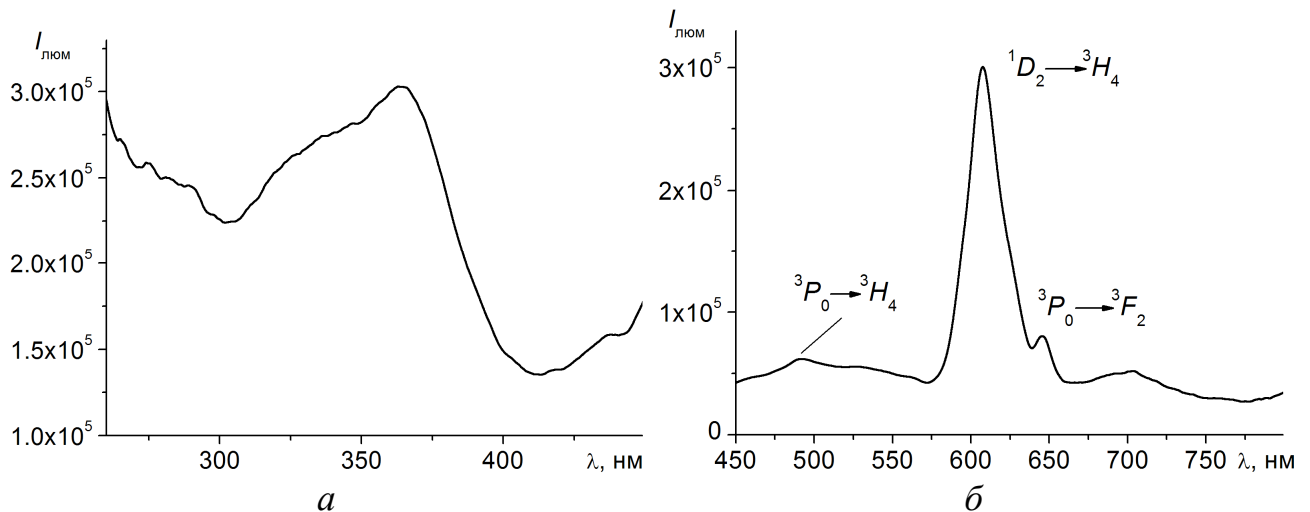


Рисунок 5.19 – Спектри збудження ($\lambda_{\text{люм}} = 607$ нм, а) і люмінесценції ($\lambda_{\text{збудж}} = 364$ нм, б) комплексу Pr(mphpd) $_3$ ·2H $_2$ O у твердому стані ($T = 298$ К).

У спектрі люмінесценції комплексу Nd(etacac) $_2$ OH·H $_2$ O (рис. 5.20, б) у ближній ІЧ-області (850–1400 нм) спостерігаються три характеристичні для іона Nd(III) смуги, що відповідають переходам з резонансного $^4F_{3/2}$ на мультиплети основного рівня 4I_J ($J = 9/2, 11/2, 13/2$). Відносні інтегральні інтенсивності смуг дорівнюють 0,36, 0,59 і 0,05 відповідно. Перехід $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ розщеплений на дві основні компоненти з максимумами при 879 і 903 нм, а піки двох інших переходів знаходяться при 1066 ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) і 1336 нм ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$).

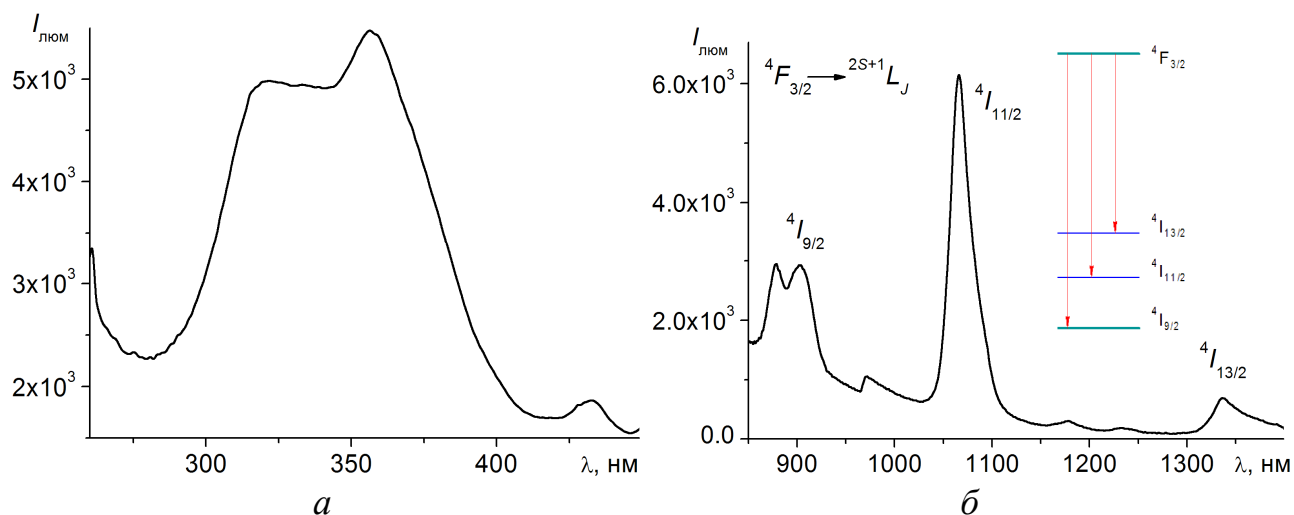


Рисунок 5.20 – Спектри збудження ($\lambda_{\text{люм}} = 1060$ нм, *a*) і люмінесценції ($\lambda_{\text{збудж}} = 358$ нм, *б*) комплексу $\text{Nd}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ у твердому стані ($T = 298$ К).

Так як іон $\text{Yb}(\text{III})$ містить лише один неспарений електрон на $4f$ -підрівні, в спектрах люмінесценції досліджених координаційних сполук ітербію з β -кетоестерами та метакрилацетофеноном (рис. 5.21, *б*) в діапазоні 925–1075 нм присутня єдина смуга переходу ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ з максимумом при 979 (комплекси з метил і етилацетоацетатом) або 978 нм ($\text{Yb}(\text{mphpd})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Знайдені величини квантового виходу зменшуються в ряду $\text{Yb}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O} > \text{Yb}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O} > \text{Yb}(\text{mphpd})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і становлять 0,103 %, 0,069 % і 0,022 % відповідно, що вказує на більш жорстку структуру β -кетоестератів у порівнянні з β -дикетонатами.

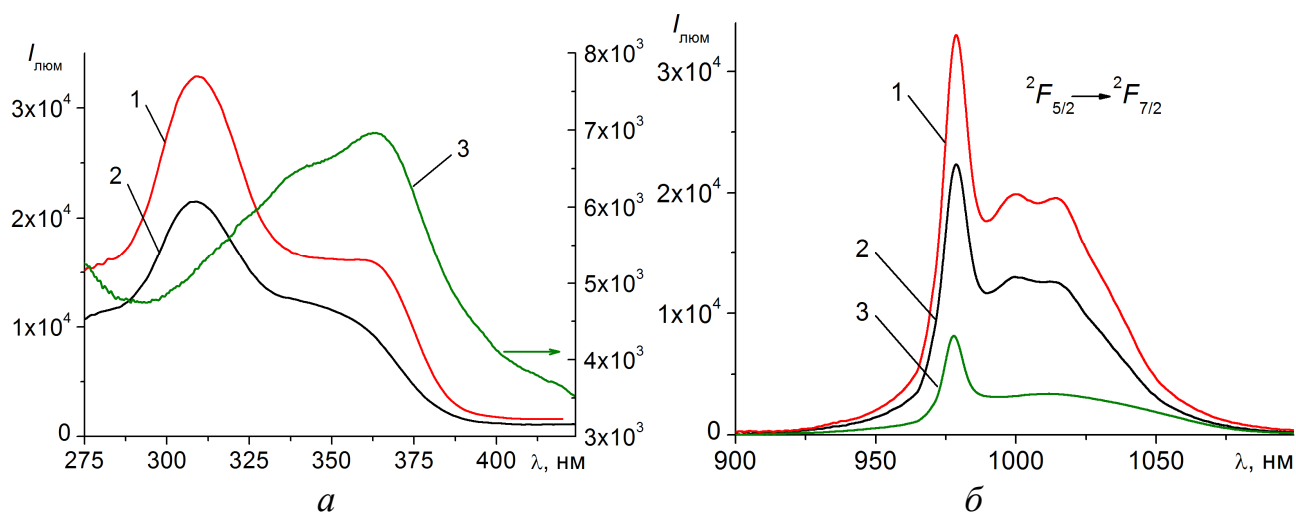


Рисунок 5.21 – Спектри збудження ($\lambda_{\text{люм}} = 980$ нм, *a*) і люмінесценції (*б*) комплексів: 1 – $\text{Yb}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{Yb}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\lambda_{\text{збудж}} = 308$ нм), 3 – $\text{Yb}(\text{mphpd})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\lambda_{\text{збудж}} = 360$ нм) у твердому стані ($T = 298$ К).

5.4. Висновки до розділу 5

Встановлено склад, будову та спектрально-люмінесцентні характеристики координаційних сполук Ln(III) з метил-, етил-, алілацетоацетатом та метакрилацетофеноном. Досліджено процеси термодеструкції синтезованих сполук і встановлено основні газоподібні (низькомолекулярні альдегіди, кетони та спирти, вуглекислий газ, вода) та тверді (оксокарбонат або оксид металу) продукти піролізу. За методом теорії функціоналу густини проведено нормально-координатний аналіз модельних *моно*-лігандних комплексів La(III) і Lu(III) з аліфатичними β -кетоестерами, на підставі якого виконано віднесення смуг коливань лігандів у ІЧ-спектрах β -кетоестератних комплексів. Показано, що зменшення іонного радіуса Ln(III) призводить до перерозподілу електронної густини в координуваних β -кетоестератних аніонах (зменшення величини π -електронної делокалізації в хелатних фрагментах [OCCCCO] та її зростання в естерній C(O)O-групі), що зумовлено збільшенням поляризуючої дії центрального іона.

Основні результати, представлені в даному розділі, опубліковано в роботах [210–215].

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливе наукове завдання щодо встановлення кореляцій між складом, стійкістю та властивостями β -кетоестератів та β -дикетонатів лантанідів у залежності від природи замісників при хелатному фрагменті β -дикарбонільного ліганду та електронної будови іонів Ln(III).

1. Досліджено комплексоутворення іонів Ln(III) з аліфатичними β -кетоестерами та ацетилацетоном у водно-органічних розчинах. Показано, що іони Ln(III) з ацетилацетоном, метил- і етилацетоацетатом при підвищенні рН утворюють *моно-*, *біс-* і *трис-*комплекси, для яких розраховано логарифми ступінчастих констант утворення $\lg k_n$ ($n = 1 \div 3$). Незалежно від ліганду стійкість відповідних комплексних форм LnL_n зростає зі збільшенням порядкового номера металу, що зумовлено зменшенням іонних радіусів лантанідів внаслідок лантанідного стиснення.

2. Показано, що вищі значення $\lg k_n$ для комплексів Ln(III) з β -кетоестерами порівняно з відповідними ацетилацетонатами зумовлені більшим внеском ковалентної складової в зв'язок метал–ліганд за рахунок більшої поляризованості β -кетоестератних аніонів. Константи утворення лантанідних комплексів однакового складу з метил- і етилацетоацетатом близькі, що зумовлено незначним впливом вуглеводневого ланцюга алкоксильного замісника ліганду на розподіл електронної густини у хелатному фрагменті [OCCCO] і узгоджується з результатами проведених квантово-хімічних розрахунків.

3. Вперше досліджено комплексоутворення в системах Ln(III)–алілацетоацетат у змішаному розчиннику діоксан : вода : етилацетат та встановлено існування лише катіонних *моно-* і *біс-*комплексів незалежно від природи лантаніду. Утворення *трис-*комплексів $\text{Ln}(\text{alacac})_3$ не відбувається внаслідок стеричних ускладнень, зумовлених наявністю в молекулі ліганду довгого алільного ланцюга.

4. Розроблено методики синтезу та синтезовано у твердому стані 19 комплексів Ln(III) з аліфатичними β -кетоестерами загальної формули

$\text{LnL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O} / \text{LnL}_2\text{X}\cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$; $\text{L} = \text{meacac}, \text{etacac}, \text{alacac}$; $\text{X} = \text{NO}_3, \text{CH}_3\text{COO}$; $n = 1, 2$) та 3 комплекси з метакрилацетофеноном $\text{Ln}(\text{mphpd})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Ho}, \text{Yb}$), 15 з яких одержано вперше. Методами СДВ, ІЧ-спектроскопії, TGA-MS встановлено їх склад, будову і термічні характеристики та доведено, що:

- в комплексах β -дикарбонільні ліганди координовані до іонів $\text{Ln}(\text{III})$ бідентатно-циклічно, а змішанолігандні комплекси $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ і $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ мають олігомерну будову і складаються з катіонних фрагментів $[\text{La}(\text{meacac})_2]^+$, сполучених містковими нітрат- або ацетат-аніонами;
- основними газоподібними продуктами термолізу β -кетоестератів є низькомолекулярні кисневмісні органічні сполуки (формальдегід, ацетальдегід, ацетон, етанол), вуглекислий газ та вода, а кінцевими твердими продуктами розкладу в залежності від температури є оксокарбонат $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ($t \approx 500\text{ }^\circ\text{C}$) або оксид La_2O_3 ($t \approx 850\text{ }^\circ\text{C}$).

5. Вперше у наближенні PBE0/ECRP46(60)MWB+DZV(d,p) проведено розрахунок форм та частот нормальних коливань *моно*-лігандних β -кетоестератів $\text{LnL}(\text{OH})_2$. Встановлено, що ступінь π -електронної делокалізації в хелатних фрагментах $[\text{OCCCO}]$ комплексів $\text{Ln}(\text{III})$ з β -кетоестерами менший, ніж у відповідних ацетилацетонатах, при цьому при збільшенні порядкового номера $\text{Ln}(\text{III})$ спостерігається зменшення величини спряження в хелатних фрагментах β -кетоестератів та її зростання в естерній групі лігандів внаслідок посилення поляризуючої дії центрального іона при зменшенні його радіуса.

6. Встановлено, що незалежно від природи ліганду металокомплекси $\text{Pr}(\text{III})$, $\text{Nd}(\text{III})$, $\text{Yb}(\text{III})$ проявляють ефективну $4f$ -люмінесценцію у видимій та ІЧ-області спектру. Доведено, що:

- для $\text{Yb}(\text{III})$ інтенсивність люмінесценції вища в комплексах з β -кетоестерами;
- в комплексах $\text{Tm}(\text{III})$ внаслідок вищої енергії резонансного 1G_4 -рівня порівняно з триплетним рівнем β -кетоестератних аніонів перенесення енергії електронного збудження з органічного ліганду на іон металу неефективне;

- у спектрах флуоресценції та фосфоресценції змішанолігандних комплексів La(III) спостерігається гіпсо- або батохромний зсув смуги молекулярної люмінесценції порівняно зі спектром $\text{La}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, що свідчить про вплив додаткового ліганду на розподіл електронної густини в β -кетоестератному аніоні.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Пешкова, В.М.; Мельчакова, Н.В. *β-Дикетоны*; Наука: Москва, 1986.
2. Toullec, J. Keto-enol equilibrium constants. In *The Chemistry of Enols*; Rappoport, Z., Ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 1990; pp. 323–398.
3. Buemi, G.; Gandolfo, C. Malondialdehyde and acetylacetone. An AM1 study of their molecular structures and keto-enol tautomerism. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1989**, *85*, 215–227.
4. Caminati, W.; Grabow, J.-U. The C_{2v} structure of enolic acetylacetone. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 854–857.
5. Belova, N.V.; Oberhammer, H.; Nguen Hoang Trang; Girichev, G.V. Tautomeric properties and gas-phase structure of acetylacetone. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5412–5419.
6. Слизнев, В.В.; Лапшина, С.Б.; Гиричев, Г.В. Неэмпирическое исследование строения енольных и кетонных форм β-дикетонов с общей формулой $R''COCH_2COR'$ (R' и $R'' = H, CH_3, CF_3$). *Журн. структ. химии* **2006**, *47*, 228–239.
7. Gilli, G.; Bellucci, F.; Ferretti, V.; Bertolasi, V. Evidence for resonance-assisted hydrogen bonding from crystal-structure correlation on the enole form of the β-diketone fragment. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1023–1028.
8. Belova, N.V.; Sliznev, V.V.; Oberhammer, H.; Girichev, G.V. Tautomeric and conformational properties of β-diketones. *J. Mol. Struct.* **2010**, *978*, 282–293.
9. Charif, I.E.; Mekelleche, S.M.; Villemin, D. Solvent effects on the keto-enol tautomeric equilibrium of tetronic and ethyl acetoacetate carbon acids. A theoretical study. *J. Theor. Comput. Chem.* **2010**, *9*, 1021–1032.
10. Evangelisti, L.; Tang, Sh.; Velino, B.; Giuliano, B.M.; Melandri, S.; Caminati, W. Hexafluoroacetylacetone: A ‘rigid’ molecule with an enolic C_s shape. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *473*, 247–250.
11. Исакова, В.Г.; Хлебникова, Т.С.; Лахвич, Ф.А. Химия фторзамещенных β-дикетонов и их производных. *Успехи химии* **2010**, *79*, 929–960.

12. Eames, J. Acid–base properties of enols and enolates. In *The Chemistry Of Metal Enolates. Part I*; Zabicky, J., Ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 2009; pp. 411–460.
13. Пашкевич, К.И.; Салоутин, В.И.; Постовский, И.Я. Фторсодержащие β-дикетоны. *Успехи химии* **1981**, *50*, 325–354.
14. Luehrs, D.C.; Iwamoto, R.T.; Kleinberg J. Association of alkali metal ions with anions of β-diketones in methanol and ethanol. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1739–1741.
15. Мельчакова, Н.В. Строение и структура β-дикетонатов различных элементов. В кн. *Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов*; Спицын, В.И., Отв. ред.; Наука: Москва, 1982; с. 71–77.
16. Kawaguchi, S. Variety in the coordination modes of β-dicarbonyl compounds in metal complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1986**, *70*, 51–84.
17. Шрайвер, Д.; Эткинс, П. *Неорганическая химия. В 2-х т. Т. 1*; Мир: Москва, 2013.
18. Maron, L.; Eisenstein, O. Do *f*-electrons play a role in the lanthanide-ligand bonds? A DFT study of Ln(NR₂)₃; R = H, SiH₃. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7140–7143.
19. Sastri, V.S.; Bünzli, J.-C.; Ramachandra Rao, V.; Rayudu, G.V.S.; Perumareddi, J.R. *Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes*; Elsevier North-Holland: Amsterdam, 2003.
20. Binnemans, K. Rare-earth beta-diketonates. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 35*; Gschneidner, K.A., Jr.; Bünzli, J.-C.G.; Pecharsky, V.K., Eds.; Elsevier North-Holland: Amsterdam, 2005; pp. 107–272.
21. Stites, J.G.; McCarty, C.N.; Quill, L.L. The rare earth metals and their compounds. VIII. An improved method for the synthesis of some rare earth acetylacetonates. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3142–3143.
22. Mumper, R.J.; Jay, M. Poly(*L*-lactic acid) microspheres containing neutron-activatable holmium-165: a study of the physical characteristics of microspheres before and after irradiation in a nuclear reactor. *Pharm. Res.* **1992**, *9*, 149–154.

23. Гриценко, Т.В.; Лозинский, М.О.; Панюшкин, В.Т.; Фиалков, Ю.А.; Беренблит, В.В. Потенциометрическое исследование комплексообразования Pr, Eu, Yb с новыми β -дикетонами, содержащими атом кислорода во фторированом радикале. *Коорд. химия* **1983**, 9, 345–350.
24. van Uitert, L.G.; Fernelius, C. Studies on coordination compounds. VIII. Some factors concerning the effect of the terminal groups on the chelating abilities of β -diketones. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3862–3864.
25. Жолдаков, А.А.; Давиденко, Н.К. Устойчивость комплексных соединений редкоземельных элементов с ацетилацетоном, дибензоилметаном и салициловым альдегидом. *Журн. неорг. химии* **1968**, 13, 3223–3226.
26. Зуб, В.Я.; Хаврюченко, А.В.; Герасимчук, А.И.; Бережницкая, А.С. Электронное строение непредельных β -дикетонов и полимеров на их основе. *Укр. хим. журн.* **2002**, 68 (10), 69–73.
27. Мовчан, Т.И.; Желтвай, И.И.; Волошановский, И.С.; Помогайло, А.Д. Получение и реакционная способность металлсодержащих мономеров. Сообщение 24. Исследование равновесия в растворах комплексов металлов(II) с метакроилацетоном. *Изв. АН. Сер. хим.* **1992**, № 9, 2066–2072.
28. Желтвай, И.И.; Волошановский, И.С.; Бутова, Т.Д.; Манаева, Т.И. Взаимодействие ионов металлов с 1-фенил-6-гептен-1,3-дионом. *Укр. хим. журн.* **1995**, 61 (8), 75–79.
29. Пащевская, К.В.; Болотин, С.Н.; Соколов, М.Е.; Скляр, А.А.; Панюшкин, В.Т. Исследование взаимодействия ионов редкоземельных элементов с 3-аллилпентандионом в водно-диоксановой среде методом потенциометрии. *Журн. общ. химии* **2006**, 76, 1057–1060.
30. 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, 3177–3179.
31. Яцимирский, К.Б.; Костромина, Н.А.; Шека, З.А.; Давиденко, Н.К.; Крисс, Е.Е.; Ермоленко, В.И. *Химия комплексных соединений редкоземельных элементов*; Наукова думка: Киев, 1966.

32. Sankha, B.S.; Kapoor, R.N. Organic compounds of samarium. II. Reactions of samarium isopropoxide with ethyl acetoacetate. *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 1369–1372.
33. Guillon, H.; Daniele, S.; Hubert-Pfalzgraf, L.G.; Bavoux, C. Synthesis, characterisation and X-ray structures of yttrium, barium and copper(II) β -ketoesterate complexes. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *304*, 99–107.
34. Milanov, A.P.; Seidel, R.W.; Barreca, D.; Gasparotto, A.; Winter, M.; Feydt, J.; Irsen, S.; Becker, H.-W.; Devi, A. Malonate complexes of dysprosium: synthesis, characterization and application for LI-MOCVD of dysprosium containing thin films. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 62–78.
35. Mehrota, R.C. Chemistry of metal β -diketonates. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1349–1356.
36. Гавриленко, В.В.; Чекулаева, Л.А.; Савицкая, И.А.; Гарбузова, И.А. Синтез алкоголятов и ацетилацетонатов иттрия, лантана, неодима, празеодима и лютеция. *Изв. АН. Сер. хим.* **1992**, № 11, 2490–2493.
37. Barash, E.; Coan, P.S.; Lobkovsky, E.B.; Streib, W.E.; Caulton, K.G. Anhydrous yttrium acetylacetonate and the course of thermal “dehydration” of $Y(acac)_3 \cdot 3H_2O$. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 497–501.
38. Полуэктов, Н.С.; Дробязко, В.Н.; Бельтюкова, С.В.; Кононенко, Л.И. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования ионов неодима(III), гольмия(III) и эрбия(III) с ацетоуксусным эфиром. *Коорд. химия* **1977**, *3*, 476–479.
39. Бельтюкова, С.В.; Назаренко, Н.А.; Кравченко, Т.Б.; Полуэктов, Н.С. Корреляция интенсивности сверхчувствительных переходов в растворах комплексов с поляризуемостью молекулы лиганда. *Докл. АН СССР* **1981**, *259*, 139–141.
40. 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*, 36–44.

41. Dutt, N.K.; Rahut, S. Chemistry of lanthanons – XXVII. Rare earth complexes of ethylacetoacetate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2905–2909.
42. Hubert-Pfalzgraf, L.G.; Miele-Pajot, N.; Papiernik, R.; Vaissermann, J. A novel example of self-assembly in lanthanide chemistry: synthesis and molecular structure of $[\text{Na}(\text{EtOH})_6][\text{Y}_9(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_8\{\mu\text{-}\eta^2\text{-MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{OEt}\}_8\{\eta^2\text{-MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{OEt}\}_8]$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4127–4130.
43. Savchenko, I.A.; Berezhnytska, A.S.; Ivakha, N.B.; Trunova, E.K. New nanosized systems based lanthanide diketonate complexes for OLEDs. In *Nanocomposites, Nanophotonics, Nanobiotechnology, and Applications*; Fesenko, O.; Yatsenko, L., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2015; pp. 85–94.
44. Трунова, О.К.; Бережницька, О.С.; Іваха, Н.Б.; Роговцов, О.О.; Савченко, І.О. Мономерні та полімерні комплекси ербію(III) з β -дикарбонільними лігандами. *Укр. хім. журн.* **2015**, *81* (9), 12–19.
45. Іваха, Н.Б.; Бережницька, О.С.; Трунова, О.К.; Савченко, І.О.; Смола, С.С.; Русакова, Н.В. Лантанідні комплекси та полімери алілацетоацетатів Nd(III), Er(III), Yb(III) як прекурсори люмінесцентних матеріалів. *Укр. хім. журн.* **2018**, *84* (3), 3–12.
46. Souza, A.P.; Almeida Paz, F.A.; Freire, R.O.; Carlos, L.D.; Malta, O.L.; Alves, S., Jr.; de Sa, G.F. Synthesis, crystal structure, and modeling of a new tetramer complex of europium. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 9228–9238.
47. Souza, A.P.; Alves, S., Jr.; Malta, O.L. New complexes of europium and gadolinium with 2,4,6-trichlorophenyl acetoacetate as ligand. *Opt. Mater.* **2011**, *33*, 402–407.
48. Poncelet, O.; Hubert-Pfalzgraf, L.G. Reactivity of neodymium(III) isopropoxide derivatives: synthesis, characterization and crystal structure of $[\text{Nd}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2, \mu_1\text{-acac})_6(\text{acac})_4]$. *Polyhedron* **1989**, *8*, 2183–2188.
49. Тищенко, М.А.; Желтвай, И.И.; Полуэктов, Н.С. Спектрофотометрическое исследование смешанного комплексообразования ионов редкоземельных элементов с этилендиаминтетрауксусной кислотой и ацетилацетоном. *Журн. физ. химии* **1973**, *47*, 2504–2507.

50. Тищенко, М.А.; Желтвай, И.И.; Полуэктов, Н.С. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования ионов неодима с этилендиаминтетрауксусной кислотой и 2-ацетилиндандионом-1,3. В кн. *Строение, свойства и применение β-дикетонатов металлов*; Спицын, В.И., Ред.; Наука: Москва, 1978; с. 176–178.
51. McNaught, A.D.; Wilkinson, A. *Compendium of Chemical Terminology: IUPAC Recommendations*; Blackwell Science: Oxford, 1997.
52. Erasmus, C.S.; Boeyens, J.C.A. Crystal structure of the praseodymium β-diketonate of 2,2,6,6-tetra-methyl-3,5-heptanedione, Pr₂(thd)₆. *Acta Crystallogr.* **1970**, B26, 1843–1854.
53. Guedes, M.A.; Paolini, T.B.; Felinto, M.C.F.C.; Kai, J.; Nunes, L.A.O.; Malta, O.L.; Brito, H.F. Synthesis, characterization and spectroscopic investigation of new tetrakis(acetylacetonato)thuliate(III) complexes containing alkaline metals as counteranions. *J. Lumin.* **2011**, 131, 99–103.
54. Phillips, T., II; Sands, D.E.; Wagner, W.F. The crystal and molecular structure of diaquotris(acetylacetonato)lanthanum(III). *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 2295–2299.
55. Корытный, Е.Ф. О кристаллических структурах некоторых трипивалоилметанатов редкоземельных элементов. В кн. *Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов*; Спицын, В.И., Отв. ред.; Наука: Москва, 1982; с. 43–46.
56. Дзюбенко, Н.Г.; Мартыненко, Л.И. Аддуктообразование β-дикетонатов редкоземельных элементов. В кн. *Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов*; Спицын, В.И., Отв. ред.; Наука: Москва, 1982; с. 19–31.
57. Sliznev, V.V.; Belova, N.V.; Girichev, G.V. The molecular structure of tris(dipivaloylmethanato) lanthanides, Ln(thd)₃ (Ln = La–Lu): Peculiarities and regularities. *Comput. Theor. Chem.* **2015**, 1055, 78–87.
58. Pimenov, O.A.; Belova, N.V.; Sliznev, V.V. The molecular structure of tris(dipivaloylmethanato) thulium: Gasphase electron diffraction and quantum chemical calculations. *J. Mol. Struct.* **2017**, 1132, 167–174.

59. Zolotareva, N.V.; Semenov, V.V.; Cherkasov, A.V. Reaction of erbium(III) carbonate with thenoyltrifluoroacetone: the molecular structure of hydrate hydroxonium *tetrakis*(thenoyltrifluoroacetono)erbate(III). *Mendeleev Commun.* **2014**, *24*, 182–184.
60. Martins, J.P.; Martín-Ramos, P.; Coya, C.; Alvarez, A.L.; Pereira, L.C.; Díaz, R.; Martín-Gil, J.; Ramos Silva, M. Lanthanide *tetrakis*- β -diketonate dimers for solution-processed OLEDs. *Mater. Chem. Phys.* **2014**, *147*, 1157–1164.
61. Zhang, G.-C.; Li, D.-D.; Kong, M.; Su, J.; Zhou, H.-P.; Wu, J.-Y.; Tian, Y.-P. Synthesis, crystal structures and photophysical properties investigations of two new pyridinium complexes containing $[\text{Sm}(\text{TTA})_4]^-$ and $[\text{Eu}(\text{TTA})_4]^-$. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.* **2016**, *46*, 1254–1259.
62. Bauer, H.; Blanc, J.; Ross, D.L. Octacoordinate chelates of lanthanides. Two series of compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5125–5131.
63. Wang, K. β -Diketonate lanthanide complexes. In *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*; Huang, Ch., Ed.; John Wiley & Sons (Asia): Singapore, 2010; pp. 41–89.
64. Hernandez, I.; Gillin, W.P. Organic chromophores-based sensitization of NIR-emitting lanthanides: toward highly efficient halogenated environments. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, vol. 47; Bünzli, J.-C.G.; Pecharsky, V.K., Eds.; Elsevier North-Holland: Amsterdam, 2015; pp. 1–100.
65. Мартыненко, Л.И.; Муравьева, И.А.; Халмурзаев, Н.К. Ацетилацетонаты редкоземельных элементов. В кн. *Строение, свойства и применение β -дикетонатов металлов*; Спицын, В.И., Ред.; Наука: Москва, 1978; с. 35–58.
66. van Staveren, D.R.; van Albada, G.A.; Haasnoot, J.G.; Kooijman, H.; Manotti Lanfredi, A.M.; Nieuwenhuizen, P.J.; Spek, A.L.; Ugozzoli, F.; Weyhermüller, T.; Reedijk, J. Increase in coordination number of lanthanide complexes with 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline by using β -diketonates with electron-withdrawing groups. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *315*, 163–171.
67. Ahmed, Z.; Iftikhar, K. Solution studies of lanthanide (III) complexes based on 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedione and 1,10-phenanthroline. Part-I:

- synthesis, ^1H NMR, $4f-4f$ absorption and photoluminescence. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 2606–2615.
68. Рогачев, А.Ю.; Миначева, Л.Х.; Сергиенко, В.С.; Кузьмина, Н.П. Кристаллическая структура аддукта *трис*-гексафторацетилацетона лантана с *орто*-фенантролином $\text{La}(\text{Hfa})_3(\text{Phen})_2$. *Журн. неорг. химии* **2004**, *49*, 1549–1556.
69. Rogachev, A.Yu.; Minacheva, L.Kh.; Sergienko, V.S.; Malkeeva, I.P.; Alikhanyan, A.S.; Stryapan, V.V.; Kuzmina, N.P. Synthesis, crystal structure and thermal behaviour of $[\text{La}(\text{hfa})_3(\text{Phen})_2]$ (hfa = hexafluoroacetylacetonate, Phen = *o*-phenanthroline). *Polyhedron* **2005**, *24*, 723–729.
70. Rogachev, A.Yu.; Mironov, A.V.; Troyanov, S.I.; Kuzmina, N.P.; Nemukhin, A.V. Synthesis, crystal structures and theoretical study of mixed ligand complexes of lanthanides acetylacetonates with *o*-phenanthroline and 2,2'-dipyridyl: The unexpected inverted electrostatic trend in stability. *J. Mol. Struct.* **2006**, *789*, 187–194.
71. Рогачев, А.Ю.; Миначева, Л.Х.; Сергиенко, В.С.; Кузьмина, Н.П.; Немухин, А.В. Разнолигандные комплексы на основе несимметричных β -дикетонатов гадолиния: синтез, кристаллическая структура и теоретическое моделирование. *Журн. неорг. химии* **2007**, *52*, 1460–1473.
72. Zheng, Z. Cluster compounds of rare-earth elements. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 40; Gschneidner, K.A., Jr.; Bünzli, J.-C.G.; Pecharsky, V.K., Eds.; Elsevier North-Holland: Amsterdam, 2010; pp. 109–239.
73. Wagner, A.T.; Roesky, P.W. Rare-earth metal oxo/hydroxo clusters – synthesis, structures, and applications. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 782–791.
74. Wu, Y.; Morton, S.; Kong, X.; Nichol, G.S.; Zheng, Z. Hydrolytic synthesis and structural characterization of lanthanide-acetylacetonato/hydroxo cluster complexes – A systematic study. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1041–1046.
75. Baskar, V.; Roesky, P.W. Synthesis and structural characterization of a series of tetranuclear lanthanide clusters. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2782–2785.

76. Xiong, R.-G.; Zuo, J.-L.; Yu, Z.; You, X.-Z.; Chen, W. $\text{Eu}_5(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_4(\mu\text{-DBM})_4(\text{DBM})_6$ (DBM=dibenzoylmethide): a novel Eu_5 square-pyramid polynuclear complex with a rare $\mu_4\text{-OH}$ bridging mode. *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, 2, 490–494.
77. Gamer, M.T.; Lan, Y.; Roesky, P.W.; Powell, A.K.; Clérac, R. Pentanuclear dysprosium hydroxy cluster showing single-molecule-magnet behavior. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6581–6583.
78. Andrews, P.C.; Beck, T.; Fraser, B.H.; Junk, P.C.; Massi, M.; Moubaraki, B.; Murray, K.S.; Silberstein, M. Functionalised β -diketonate polynuclear lanthanoid hydroxo clusters: Synthesis, characterization, and magnetic properties. *Polyhedron* **2009**, 28, 2123–2130.
79. Baskara, V.; Roesky, P.W. Lanthanide hydroxide cubane clusters anchoring ferrocenes: model compounds for fixation of organometallic fragments on a lanthanide oxide surface. *Dalton Trans.* **2006**, 676–679.
80. Lichtenberger, R.; Baumann, S.O.; Bendova, M.; Maurer, C.; Schubert, U. Modification of yttrium alkoxides: β -ketoesterate-substituted yttrium alkoxy/hydroxy/oxo clusters. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 376, 463–469.
81. Карасев, В.Е.; Стеблевская, Н.И.; Вовна, И.В.; Щелоков, Р.Н. Спектроскопическое исследование карбоксилатодибензоилметанатов редкоземельных элементов. *Журн. неорг. химии* **1982**, 27, 900–906.
82. Панюшкин, В.Т.; Мастаков, А.А.; Буков, Н.Н.; Николаенко, А.А.; Соколов, М.Е. О неэквивалентности позиций иона РЗЭ в смешанных комплексах с ацетилацетоном и непредельными органическими кислотами. *Журн. структ. химии* **2004**, 45, 173–174.
83. Shen, C.; Fan, Y.; Wang, F.; Liu, G.; Wang, G. *РЖХимия* **1984**, № 17, 17Б2058.
84. Рогачев, А.Ю.; Миначева, Л.Х.; Сергиенко, В.С.; Кузьмина, Н.П. Синтез и кристаллическая структура гетеролигандного комплекса $[\text{La}(\text{hfa})_2(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]_2$. *Журн. неорг. химии* **2004**, 49, 1955–1962.
85. Binnemans, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 4283–4374.

86. Bünzli, J.-C.G.; Eliseeva, S.V. Basics of lanthanide photophysics. *Springer Ser. Fluoresc.* **2011**, *7*, 1–46.
87. Bünzli, J.-C.G.; Eliseeva, S.V. Photophysics of lanthanoid coordination compounds. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II: From Elements to Applications, Volume 8: Coordination and Organometallic Chemistry*; Reedijk, J.; Poeppelmeier, K., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2013; pp. 339–398.
88. Кузьмина, Н.П.; Елисеева, С.В. Фото- и электролюминесценция координационных соединений РЗЭ(III). *Журн. неорг. химии* **2006**, *51*, 80–96.
89. Русакова, Н.В.; Мешкова, С.Б.; Венчиков, В.Я.; Пятосин, В.Е.; Цвирко, М.П. О связи квантового выхода и длительности люминесценции β -дикетонатных комплексов неодима со свойствами лигандов. *Журн. прикл. спектр.* **1992**, *56*, 799–802.
90. Archer, R.D.; Chen, H.; Thompson, L.C. Synthesis, characterization, and luminescence of europium(III) schiff base complexes. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2089–2095.
91. Ying, L.; Yu, A.; Zhao, X.; Li, Q.; Zhou, D.; Huang, C.; Umetani, S.; Matasai, M. Excited state properties and intramolecular energy transfer of rare-earth acylpyrazolone complexes. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18387–18391.
92. Zhang, D.; Shi, M.; Liu, Z.; Li, F.; Yi, T.; Huang, C. Luminescence modulation of a terbium complex with anions and its application as a reagent. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2277–2284.
93. Романова, К.А.; Фрейдзон, А.Я.; Багатурьянц, А.А.; Галяметдинов, Ю.Г. Сравнительный анализ квантово-химических методов расчета возбужденных состояний комплексов гадолиния(III) с β -дикетонами и основаниями Льюиса. *Вестн. Казан. технологич. ун-та.* **2013**, *16* (14), 43–47.
94. Freidzon, A.Ya.; Scherbinin, A.V.; Bagaturyants, A.A.; Alfimov, M.V. *Ab initio* study of phosphorescent emitters based on rare-earth complexes with organic ligands for organic electroluminescent devices. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 4565–4573.

95. Romanova, K.A.; Freidzon, A.Ya.; Bagaturyants, A.A.; Galyametdinov, Yu.G. *Ab initio* study of energy transfer pathways in dinuclear lanthanide complex of europium(III) and terbium(III) ions. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 11244–11252.
96. Sager, W.F.; Filipescu, N.; Serafin, F.A. Substituent effects on intramolecular energy transfer. I. Absorption and phosphorescence spectra of rare earth β -diketonate chelates. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 1092–1100.
97. Iwamuro, M.; Wada, Y.; Kitamura, T.; Nakashima, N.; Yanagida, S. Photosensitized luminescence of novel β -diketonate Nd(III) complexes in solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2291–2296.
98. Sato, S.; Wada, M. Relations between intramolecular energy transfer efficiencies and triplet state energies in rare earth β -diketonate chelates. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 1955–1962.
99. Мищенко, А.М. Квантово-химическое исследование основного и возбужденного состояний β -дикарбонильных комплексов лантана. *Укр. хим. журн.* **2017**, *83* (7), 25–34.
100. Ермолаев, В.Л.; Свешникова, Е.Б. Применение люминесцентно-кинетических методов для изучения комплексообразования ионов лантаноидов в растворах. *Успехи химии* **1994**, *63*, 962–980.
101. Ермолаев, В.Л.; Свешникова, Е.Б.; Бодунов, Е.Н. Индуктивно-резонансный механизм безызлучательных переходов в ионах и молекулах в конденсированной фазе. *Успехи физ. наук.* **1996**, *166*, 279–302.
102. Comby, S.; Büünzli, J.-C.G. Lanthanide near-infrared luminescence in molecular probes and devices. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, vol. 37; Gschneidner, K.A., Jr.; Büünzli, J.-C.G.; Pecharsky, V.K., Eds.; Elsevier North-Holland: Amsterdam, 2007; pp. 217–470.
103. Tsvirko, M. Towards the efficient near-infrared luminescent lanthanide (III) complexes. *Вісник Львів. ун-ту. Сер. фіз.* **2005**, *38*, 329–335.
104. Мешкова, С.Б.; Дога, П.Г.; Кучер, А.А. ИК-люминесценция β -дикетонатов Nd^{3+} , Sm^{3+} и Yb^{3+} в разных агрегатных состояниях. *Коорд. химия* **2017**, *43*, 624–630.

105. Полуэктов, Н.С.; Кононенко, Л.И.; Ефрюшина, Н.П.; Бельтюкова, С.В. *Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов*; Наукова думка: Киев, 1989.
106. Horrochs, W., DeW; Sudnick, D.R. Lanthanide ion luminescence probes of the structure of biological macromolecules. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 384–392.
107. Dissanayake, P.; Mei, Y.; Allen, M.J. Luminescence-decay as an easy-to-use tool for the study of lanthanide-containing catalysts in aqueous solutions. *ACS Catal.* **2011**, *1*, 1203–1212.
108. Русакова, Н.В.; Топилова, З.М.; Мешкова, С.Б.; Лозинский, М.О.; Геваза, Ю.И. Связь устойчивости и спектрально-люминесцентных характеристик β -дикетонатов неодима, самария и европия со свойствами лигандов. *Журн. неорг. химии* **1992**, *37*, 116–125.
109. Мешкова, С.Б.; Топилова, З.М.; Шульгин, В.Ф.; Абхаирова, С.В. Исследование люминесценции гетеролигандных комплексов β -дикетонатов тербия и европия с 1-ацил-3,5-диметилпиразолами. *Ученые записки Таврического нац. ун-та им. В.И. Вернадского. Сер. «Биология, химия»* **2009**, *22* (1), 176–181.
110. Savchenko, I.; Berezhnytska, O.; Trunova, O.; Fedorov, Ya.; Smola, S.; Rusakova, N. Monomer and metallopolymer compounds of Tb(III) as precursors for OLEDs. *Appl. Nanosci.* **2018**, DOI: 10.1007/s13204-018-0736-6.
111. Лапаев, Д.В.; Никифоров, В.Г.; Сафиулин, Г.М.; Галявиев, И.Г.; Джаббаров, В.И.; Князев, А.А.; Лобков, В.С.; Галяметдинов, Ю.Г. Особенности межлигандного переноса энергии в мезогенном аддукте европия(III). *Журн. структ. химии* **2009**, *50*, 802–808.
112. Карякин, Ю.В.; Ангелов, И.И. *Чистые химические вещества*; Химия: Москва, 1974.
113. Уфлянд, И.Е.; Ильченко, И.А.; Стариков, А.Г.; Шейкнер, В.Н.; Помогайло, А.Д. Получение и реакционная способность металлсодержащих мономеров. *Изв. АН. Сер. хим.* **1990**, № 2, 451–453.

114. Fritz, J.S.; Oliver, R.T.; Pietrzyk, D.J. Chelometric titrations using azoarsonic acid indicator. *Anal. Chem.* **1958**, *30*, 1111–1114.
115. Давиденко, Н.К.; Жолдаков, А.А. Устойчивость бензоилацетонатных комплексов редкоземельных элементов в водно-метанольном растворе. *Журн. неорг. химии* **1967**, *12*, 1195–1198.
116. Mumper, R.J.; Jay, M. Formation and stability of lanthanide complexes and their encapsulation into polymeric microspheres. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8626–8636.
117. Альберт, А.; Сергент, Е. *Константы ионизации кислот и оснований*; Химия: Москва, Ленинград, 1964.
118. Александров, В.В. Кислотность неводных растворов. В кн. *Научное наследие Н.А. Измайлова и актуальные проблемы физической химии*; Лебедь, В.И.; Мчедлов-Петросян, Н.О.; Холин, Ю.В., Ред.; ХНУ им. В.Н. Каразина: Харьков, 2007; с. 227–407.
119. Хартли, Ф.; Бёргес, К.; Оллок, Р. *Равновесия в растворах*; Мир: Москва, 1983.
120. Irving, H.; Rossotti, H. The calculation of formation curves of metal complexes from pH titration curves in mixed solvents. *J. Chem. Soc.* **1954**, 2904–2910.
121. Görller-Walrand, C.; Binnemans, K. Spectral intensities of *f-f* transitions. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, vol. 25; Gschneidner, K.A., Jr.; Eyring, L., Eds.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 1998; pp. 101–264.
122. Сапрыкова, З.А.; Боос, Г.А.; Захаров, А.В. *Физико-химические методы исследования координационных соединений в растворах*; Изд-во Казан. ун-та: Казань, 1988.
123. Davies, C.W. The extent of dissociation of salts in water. Part VIII. An equation for the mean ionic activity coefficients of an electrolyte in water, and a revision of the dissociation constants of some sulphates. *J. Chem. Soc.* **1938**, 2093–2098.
124. Васильев, В.П. Приближенный расчет термодинамических констант нестойкости комплексных соединений. *Теорет. и эксперим. химия* **1966**, *2*, 353–358.

125. Wyman, J. The dielectric constant of mixtures of ethyl alcohol and water from -5 to 40° . *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 3292–3301.
126. Малетин, Ю.А.; Шека, И.А. Природа связи металл–лиганд в комплексах двухвалентных металлов с производными 2-оксициклопентадиенона. *Коорд. химия* **1978**, *4*, 1639–1645.
127. Горшков, В.И.; Кузнецов, И.А. *Основы физической химии*; БИНОМ. Лаборатория знаний: Москва, 2014.
128. Lyle, S.J.; Witts, A.D. A critical examination of some methods for the preparation of tris and tetrakis diketonates of europium(III). *Inorg. Chim. Acta* **1971**, *5*, 481–484.
129. Савченко, І.О.; Бережницька, О.С.; Федоров, Я.В.; Трунова, О.К.; Сиром'ятніков, В.Г. Нові полімерні матеріали на основі ненасичених β -дикетонатних комплексів рідкоземельних металів для електролюмінесцентних пристроїв. *Композитные матер.* **2012**, *6*, 52–58.
130. Savchenko, I.; Berezhnytska, A.; Smola, S.; Ivakha, N. Synthesis and characterization of copolymers of lanthanide complexes with styrene. *Fr. Ukr. J. Chem.* **2013**, *1*, 94–99.
131. Чернихов, Ю.А.; Трамм, Р.С.; Певзнер, К.С. Последовательное комплексометрическое определение тория и суммы редких земель. *Заводская лаборатория* **1960**, *26*, 921–924.
132. Yeung, Y.Y.; Tanner, P.A. Trends in atomic parameters for crystals and free ions across the lanthanide series: the case of $\text{LaCl}_3\cdot\text{Ln}^{3+}$. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 6309–6316.
133. Nehlen, M.P.; Brik, M.G.; Krämer, K.W. 50th anniversary of the Judd-Ofelt theory: an experimentalist's view of the formalism and its application. *J. Lumin.* **2013**, *136*, 221–239.
134. Sinha, S.P. Spectroscopic investigation of some neodymium complexes. *Spectrochim. Acta.* **1966**, *22*, 57–62.
135. Stewart, J.J.P. *MOPAC2012*, version 15.127W; Stewart Computational Chemistry: Colorado Springs, CO, 2012.

136. Depizzol, D.B.; Paiva, M.H.M.; Dos Santos, T.O.; Gaudio, A.C. MoCalc: A new graphical user interface for molecular calculations. *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 142–144.
137. Stewart, J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *J. Mol. Mod.* **2013**, *19*, 1–32.
138. Schaefer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
139. Schaefer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
140. Krygowski, T.M. Crystallographic studies of inter- and intramolecular interactions reflected in aromatic character of π -electron systems. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1993**, *33*, 70–78.
141. Gilli, G.; Bellucci, F.; Ferretti, V.; Bertolasi, V. Evidence for resonance-assisted hydrogen bonding from crystal-structure correlations on the enol form of the β -diketone fragment. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1023–1028.
142. Лысенко, К.А.; Антипин, М.Ю. Рентгенодифракционное и квантово-химическое исследование водородной связи в 3-ацетил-4-гидроксикумарине. *Изв. АН. Сер. хим.* **2001**, № 3, 400–412.
143. Dunning, T.H.J.; Hay, P.J. *Methods of electronic structure theory*; Plenum Press: New York, 1977.
144. Dolg, M.; Stoll, H.; Savin, A.; Preuss, H. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements. *Theor. Chim. Acta.* **1989**, *75*, 173–194.
145. Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds. *Theor. Chim. Acta.* **1993**, *85*, 441–450.
146. Костромина, Н.А.; Кумок, В.Н.; Скорик, Н.А. *Химия координационных соединений*; Высшая школа: Москва, 1990.

147. Schmidt, M.W.; Baldrige, K.K.; Boatz, J.A.; Elbert, S.T.; Gordon, M.S.; Jensen, J.H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K.A.; Su, S.J.; Windus, T.L.; Dupuis, M.; Montgomery, J.A. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347–1363.
148. Bode, B.M.; Gordon, M.S. Macmolplt: a graphical user interface for GAMESS. *J. Mol. Graph. Model.* **1999**, *16*, 133–138.
149. Міщенко, А.М.; Трунова, О.К. Напівемпіричний розрахунок будови таутомерних форм аліфатичних β -кетоестерів. *Укр. хім. журн.* **2015**, *81* (10), 73–80.
150. Міщенко, А.М. Неемпіричне дослідження будови та спектральних характеристик таутомерів метилацетоацетату. *Укр. хім. журн.* **2016**, *82* (5), 15–28.
151. Міщенко, А.М.; Трунова, О.К. Нормально-координатний аналіз метилацетоацетату. *Хімічні проблеми сьогодення: збірник тез доповідей ІХ Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю*, м. Вінниця, 29–30 березня 2016 р.; с. 39.
152. Мартыненко, Л.И. Особенности комплексообразования редкоземельных элементов (III). *Успехи химии* **1991**, *60*, 1969–1998.
153. Вовна, В.И.; Горчаков, В.В.; Чередниченко, А.И.; Дзюбенко, Н.Г.; Кузьмина, Н.П.; Мартыненко, Л.И. Фотоэлектронные спектры ацетилацетонатов редкоземельных элементов. *Коорд. химия* **1991**, *17*, 571–576.
154. Freeman, A.J.; Watson, R.E. Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions. *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 2058–2075.
155. Axe, J.D.; Burns, G. Influence of covalency upon rare-earth ligand field splittings. *Phys. Rev.* **1966**, *152*, 331–340.
156. Angelov, B.M. Two-center overlap integrals in some acetylacetonates of f elements. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *31*, 503–505.
157. Xu, W.; Ji, W.-X.; Qiu, Y.-X.; Schwarz, W.H.E.; Wang, S.-G. On structure and bonding of lanthanoid trifluorides LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La}$ to Lu). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 7839–7847.

158. Міщенко, А.М.; Трунова, О.К.; Бережницька, О.С. Ковалентність зв'язку у лантанідних комплексах алілацетоацетату. *Збірка тез доповідей V Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*, м. Київ, 9–11 квітня 2014 р.; с. 41.
159. Міщенко, А.М.; Трунова, О.К. Радіальні інтеграли перекривання лантанід-кисень. *XVII Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії»*: збірка тез доповідей, м. Київ, 18–20 травня 2016 р.; с. 27.
160. Мищенко, А.М.; Трунова, Е.К.; Бережницкая, А.С. Радиальные интегралы перекрывания и ковалентность связи в комплексах лантаноидов с O-донорными лигандами. *Свиридовские чтения 2016*, 12, 96–102.
161. Сергеева, О.В. *Реакции в водных растворах (сложные ионные равновесия)*; Белорусский гос. ун-т: Минск, 2009.
162. Карапетьянц, М.Х.; Дракин, С.И. *Строение вещества*; Высшая школа: Москва, 1978.
163. Адамович, Л.П. Использование кривой насыщения для характеристики комплексных соединений. *Журн. неорг. химии* **1960**, 5, 782–790.
164. Адамович, Л.П. Определение состава некоторых комплексных соединений по кривой насыщения. *Журн. неорг. химии* **1961**, 6, 1266–1271.
165. Новаковский, М.С. *Лабораторные работы по химии комплексных соединений*; Изд-во Харьков. ун-та: Харьков, 1972.
166. Tanner, P.A.; Yeung, Y.Y. Nephelauxetic effects in the electronic spectra of Pr³⁺. *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 10726–10735.
167. Yatsimirskii, K.V.; Davidenko, N.K. Absorption spectra and structure of lanthanide coordination compounds in solution. *Coord. Chem. Rev.* **1979**, 27, 223–273.
168. Скопенко, В.В.; Савранский, Л.И. *Современные проблемы координационной химии: Химические формы комплексов металлов в газовой фазе и растворах*; Лыбидь: Киев, 2010.

169. Романенко, Э.Д.; Костромина, Н.А.; Терновая, Т.В. Определение состава и устойчивости сольватов неодима в водно-метанольных растворах. *Журн. неорг. химии* **1967**, *12*, 700–706.
170. Kimura, T.; Nagaishi, R.; Kato, Y.; Yoshida, Z. Luminescence study on preferential solvation of Europium(III) in water/non-aqueous solvent mixtures. *J. Alloys Compd.* **2001**, *323–324*, 164–168.
171. Давиденко, Н.К.; Горюшко, А.Г.; Яцимирский, К.Б. Спектры и строение β -дикетонатов празеодима, неодима, европия и эрбия в водно-метанольных растворах. В кн. *Строение, свойства и применение β -дикетонатов металлов*; Спицын, В.И., Ред.; Наука: Москва, 1978; с. 58–75.
172. *Координационная химия редкоземельных элементов*; Спицын, В.И.; Мартыненко, Л.И., Ред.; Изд-во МГУ: Москва, 1979.
173. 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*, 2117–2128.
174. Мищенко, А.М.; Трунова, Е.К.; Бережницкая, А.С.; Роговцов, А.А. Тенденция изменения нефелоксетического эффекта в ряду комплексов лантанидов с аллилацетоацетатом. *Журн. прикл. спектр.* **2014**, *81*, 817–823.
175. Mishchenko, A.M.; Trunova, E.K. Nephelauxetic effect in the lanthanide complexes with methyl acetoacetate. *Spectrosc. Lett.* **2016**, *49*, 619–625.
176. Міщенко, А.М.; Трунова, О.К. Комплексоутворення іонів лантанідів з метилацетоацетатом у водно-етанольному розчині. *Укр. хим. журн.* **2017**, *83* (9), 11–21.
177. Міщенко, А.М.; Бережницька, О.С.; Трунова, О.К. Комплексоутворення іонів лантанідів з алілацетоацетатом у водних розчинах. *Хімічні проблеми сьогодення: тези доповідей VIII Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю*, м. Донецьк, 17–20 березня 2014 р.; с. 24.
178. Міщенко, А.М.; Трунова, О.К. Вплив іона металу та ліганду на стійкість β -дикарбонільних комплексів лантанідів у розчині. *Наукова конференція*

молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України: збірник тез доповідей, м. Київ, 17–18 листопада 2016 р.; с. 11.

179. Lee, T.A. *A Beginner's Guide to Mass Spectral Interpretation*; John Wiley & Sons: Chichester, 1998.
180. Patil, K.C.; Chandrashekhar, G.V.; George, M.V.; Rao, C.N.R. Infrared spectra and thermal decompositions of metal acetates and dicarboxylates. *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 257–265.
181. Hussein, G.A.M. Spectrothermal investigation of the decomposition course of lanthanum acetate hydrate. *J. Therm. Anal.* **1994**, *42*, 1091–1102.
182. Turcotte, R.P.; Sawyer, J.O.; Eyring, L. Rare earth dioxy monocarbonates and their decomposition. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 238–246.
183. Sun, J.; Kyotani, T.; Tomita, A. Preparation and characterization of lanthanum carbonate hydroxide. *J. Solid State Chem.* **1986**, *65*, 94–99.
184. Lee, M.-H.; Jung, W.-S. Hydrothermal synthesis of LaCO_3OH and Ln^{3+} -doped LaCO_3OH powders under ambient pressure and their transformation to $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and La_2O_3 . *Bull. Korean Chem. Soc.* **2013**, *34*, 3609–3614.
185. Бережницькая, А.С.; Савченко, И.А.; Трунова, Е.К.; Роговцов, А.А.; Иваха, Н.Б. Новые прекурсоры для получения наноматериалов на основе комплекса неодима. *Доповіди НАН України* **2012**, № 11, 132–138.
186. Накамото, К. *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*; Мир: Москва, 1991.
187. Thornton, D.A. Infrared spectra of metal β -ketoenolates and related complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *104*, 173–249.
188. Babić-Samardžija, K.; Sovilj, S.P.; Jovanović, V.M. Molecular structure of metal enolates. In *The Chemistry of Metal Enolates. Part 1*; Zabicky, J., Ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 2009; pp. 81–130.
189. Нехорошков, В.П.; Камалов, Г.Л.; Желтвай, И.И.; Ососков, А.К.; Берестецкая, Е.Д. О взаимосвязи между ИК спектральными свойствами β -дикетонатов $3d$ -переходных металлов и их строением. *Коорд. химия* **1984**, *10*, 459–465.

190. Bock, B.; Flatau, K.; Junge, H.; Kuhr, M.; Musso, H. Bond character of β -diketone metal chelates. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 225–235.
191. Бержанова, С.К.; Салтыбаев, Д.К.; Жубанов, Б.А.; Агшикин, О.В.; Гуцалюк, Е.В. Синтез хелатов некоторых редкоземельных элементов на основе гексафторацетилацетона. *Изв. АН КазССР, Сер. хим.* **1982**, № 2, 42–46.
192. Курский, А.Н.; Пентин, Ю.А.; Тарасов, Л.К.; Спицын, В.И. ИК- и КР-спектры 3-трифторацетилкамфоратов элементов III группы. В кн. *β -Дикетонаты металлов*; Спицын, В.И., Ред.; Наука: Москва, 1978; с. 28–34.
193. Грибов, Л.А.; Золотов, Ю.А.; Носкова, М.П. Исследование строения ацетилацетонатов методом инфракрасной спектроскопии. *Журн. структ. химии* **1968**, *9*, 448–457.
194. Misumi, S.; Iwasaki, N. The infrared spectra and some properties of *tris*-(acetylacetonato) lanthanide(III) complexes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 550–554.
195. Быркэ, А.И.; Магдесиева, Н.Н.; Мартыненко, Л.И.; Спицын, В.И. Исследование β -дикетонатов редкоземельных элементов методом инфракрасной спектроскопии. *Журн. неорг. химии* **1967**, *12*, 666–671.
196. Пентин, Ю.А.; Вилков, Л.В. *Физические методы исследования в химии*; Мир: Москва, 2012.
197. Bunzli, J.-C.G.; Moret, E.; Yersin, J.-R. Vibrational spectra of anhydrous lanthanum, europium, gadolinium, and dysprosium nitrates and oxonitrates. *Helvet. Chim. Acta* **1978**, *61*, 762–771.
198. Klingenberg, B.; Vannice, M.A. Influence of pretreatment on lanthanum nitrate, carbonate, and oxide powders. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2755–2768.
199. Ribot, F.; Toledano, P.; Sanchez, C. X-ray and spectroscopic investigations of the structure of yttrium acetate tetrahydrate. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *185*, 239–245.
200. Наканиси, К. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*; Мир: Москва, 1965.

201. Грен, Э.Я.; Ванаг, Г.Я. Расчёты по методу МО ЛКАО электронных спектров анионов 1,3-дикетонатов с заместителями в положениях 1 и 3. *Теорет. и эксперим. химия* **1966**, 2, 161–170.
202. Buck, R.P.; Singhadeja, S.; Rogers, L.B. Ultraviolet absorption spectra of some inorganic ions in aqueous solutions. *Anal. Chem.* **1954**, 26, 1240–1242.
203. Smith, G.P.; Boston, C.R. $n \rightarrow \pi^*$ Electronic transition in pure alkali nitrate melts. *J. Chem. Phys.* **1961**, 34, 1396–1406.
204. Гришаева, Т.И. *Методы люминесцентного анализа*; АНО НПО «Профессионал»: Санкт-Петербург, 2003.
205. Мирочник, А.Г. Фото-, механо- и термостимулированные процессы в комплексных соединениях лантаноидов и p -элементов. Автореф. дис. ... доктора хим. наук, Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, 2007.
206. Федоров, Я.В. Координаційні сполуки Sm(III) та Eu(III) з ненасиченими β -дикетонами та металополімери на їх основі. Автореф. дис. ... канд. хім. наук, ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ, 2016.
207. Carnall, W.T.; Fields, P.R.; Rajnak, K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} . *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 4424–4442.
208. Каткова, М.А.; Витухновский, А.Г.; Бочкарев, М.Н. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов. *Успехи химии* **2005**, 74, 1193–1215.
209. Voloshin, A.I.; Shavaleev, N.M.; Kazakov, V.P. Luminescence of praseodymium (III) chelates from two excited states ($^3\text{P}_0$ and $^1\text{D}_2$) and its dependence on ligand triplet state energy. *J. Lumin.* **2001**, 93, 199–204.
210. Міщенко, А.М.; Бережницька, О.С.; Трунова, О.К. Комплекси гольмію(III) з ненасиченими β -дикетонами та металополімери на їх основі. *Укр. хім. журн.* **2013**, 79 (10), 80–86.
211. Mishchenko, A.; Berezhnytska, A.; Trunova, E.; Savchenko, I. Novel ytterbium(III) β -diketonate with unsaturated substituent as a precursor of NIR-emitting materials. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2014**, 590, 66–72.

212. Savchenko, I.; Berezhnytska, A.; Mishchenko, A. New nanosized systems of polymer metal complexes based β -diketones and lanthanides for electroluminescent devices. In *Nanoplasmonics, nano-optics, nanocomposites, and surface studies. Selected proceedings of the second FP7 conference and the third international summer school nanotechnology: from fundamental research to innovations, August 23-30, 2014, Yaremche-Lviv, Ukraine*; Fesenko, O.; Yatsenko, L., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2015; pp. 433–443.
213. Mishchenko, A.M.; Berezhnytska, O.S.; Trunova, O.K. Novel ytterbium(III) β -diketonates as a precursors of NIR-emitting materials. *Abstracts of 9th International Conference on Electronic Processes in Organic Materials*, Lviv, May 20–24, 2013; pp. 139–140.
214. Міщенко, А.М. Дослідження комплексу La(III) з метилацетоацетатом. *Проблеми та досягнення сучасної хімії: збірник тез доповідей XIX Наукової молодіжної конференції*, м. Одеса, 26–28 квітня 2017 р.; с. 77.
215. Mishchenko, A.M.; Trunova, E.K.; Berezhnytska, A.S.; Smola, S.S. NIR-emitting Yb(III) and Nd(III) complexes with alkyl esters of acetoacetic acid. *Abstracts of 11th International Conference on Electronic Processes in Organic Materials*, Ivano-Frankivsk, May 21–25, 2018; p. 180.

Додаток А

Таблиця А.1 – Результати напівкількісного EDX-аналізу комплексів La(III)

Комплекс	№ проби	Елемент, мас. %			
		La	C	O	N
La(meacac) ₂ OH·H ₂ O	1	33,7	39,1	27,2	–
	2	34,7	38,1	27,2	–
	3	37,4	37,1	25,5	–
La(meacac) ₂ NO ₃ ·2CH ₃ OH	1	51,6	10,5	6,4	31,3
	2	51,5	10,1	6,7	31,8
	3	52,3	11,3	6,1	30,4
La(meacac) ₂ (ac)·CH ₃ OH	1	38,2	36,8	25,1	–
	2	39,3	36,1	24,6	–
	3	37,4	37,5	25,2	–
La(etacac) ₂ OH·H ₂ O	1	44,2	30,5	25,3	–
	2	42,3	30,7	26,9	–
	3	42,1	31,7	26,2	–
La(alacac) ₂ OH·H ₂ O	1	24,4	47,1	28,4	–
	2	24,0	47,9	28,1	–
	3	20,2	49,0	30,8	–

Таблиця А.2 – Гідратний склад комплексів Ln(III) з β-кетоестерами

Комплекс	Δt _{дегідратації} , °C	Δm, %		Гідратний склад, моль H ₂ O
		Експ.	Теор.	
La(meacac) ₂ OH·H ₂ O	120–180	3,7	4,5	1
Gd(meacac) ₂ OH·H ₂ O	120–185	4,3	4,3	1
Tm(meacac) ₂ OH·H ₂ O	120–190	4,4	4,2	1
Yb(meacac) ₂ OH·H ₂ O	120–190	3,8	4,1	1
Lu(meacac) ₂ OH·H ₂ O	125–195	3,8	4,1	1
La(etacac) ₂ OH·H ₂ O	120–190	4,7	4,2	1
Nd(etacac) ₂ OH·H ₂ O	120–190	4,6	4,1	1
Gd(etacac) ₂ OH·H ₂ O	120–195	4,6	4,0	1
Ho(etacac) ₂ OH·H ₂ O	125–195	3,8	3,9	1
Tm(etacac) ₂ OH·H ₂ O	125–195	4,2	3,9	1
Yb(etacac) ₂ OH·H ₂ O	125–195	4,5	3,9	1
Lu(etacac) ₂ OH·H ₂ O	130–200	4,5	3,8	1
La(alacac) ₂ OH·H ₂ O	110–160	4,1	3,9	1
Pr(alacac) ₂ OH·H ₂ O	110–165	4,2	3,9	1
Gd(alacac) ₂ OH·H ₂ O	115–165	4,3	3,8	1
Ho(alacac) ₂ OH·H ₂ O	120–170	4,1	3,7	1
Lu(alacac) ₂ OH·H ₂ O	120–170	4,0	3,7	1

Додаток Б

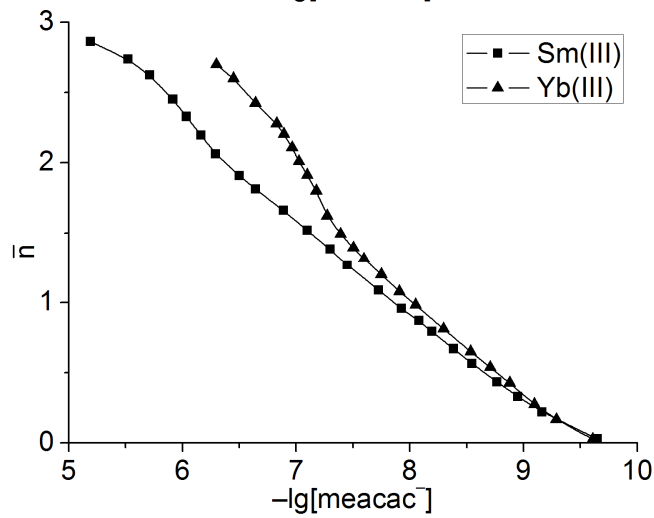
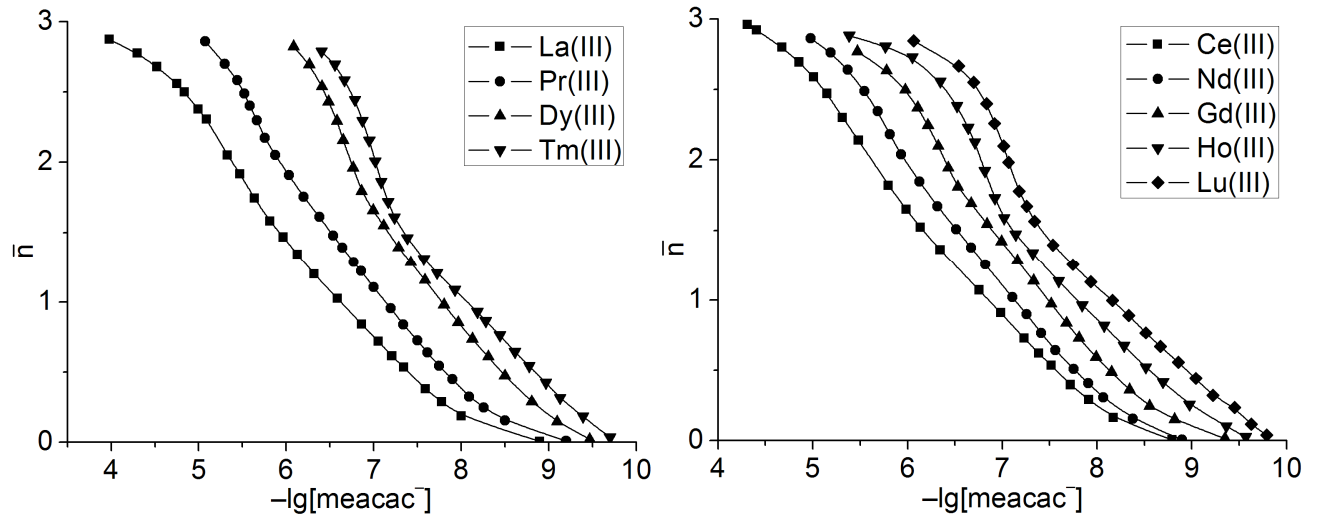


Рисунок Б.1 – Криві утворення для систем Ln(III) – меасас ($\mu \rightarrow 0$, $t = 22 \pm 1$ °C).

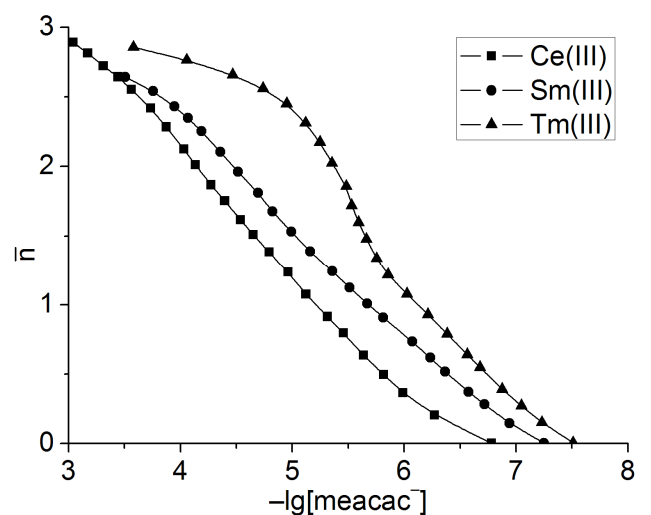
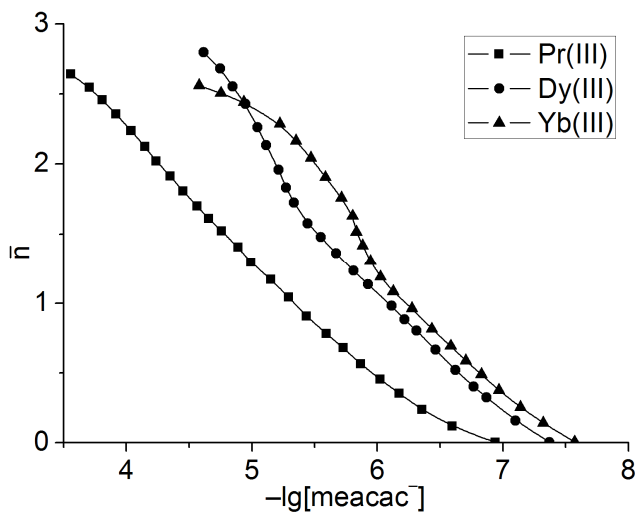


Рисунок Б.2 – Криві утворення для систем Ln(III) – меасас ($\mu = 0,1$ моль/л (LiCl), $t = 22 \pm 1$ °C).

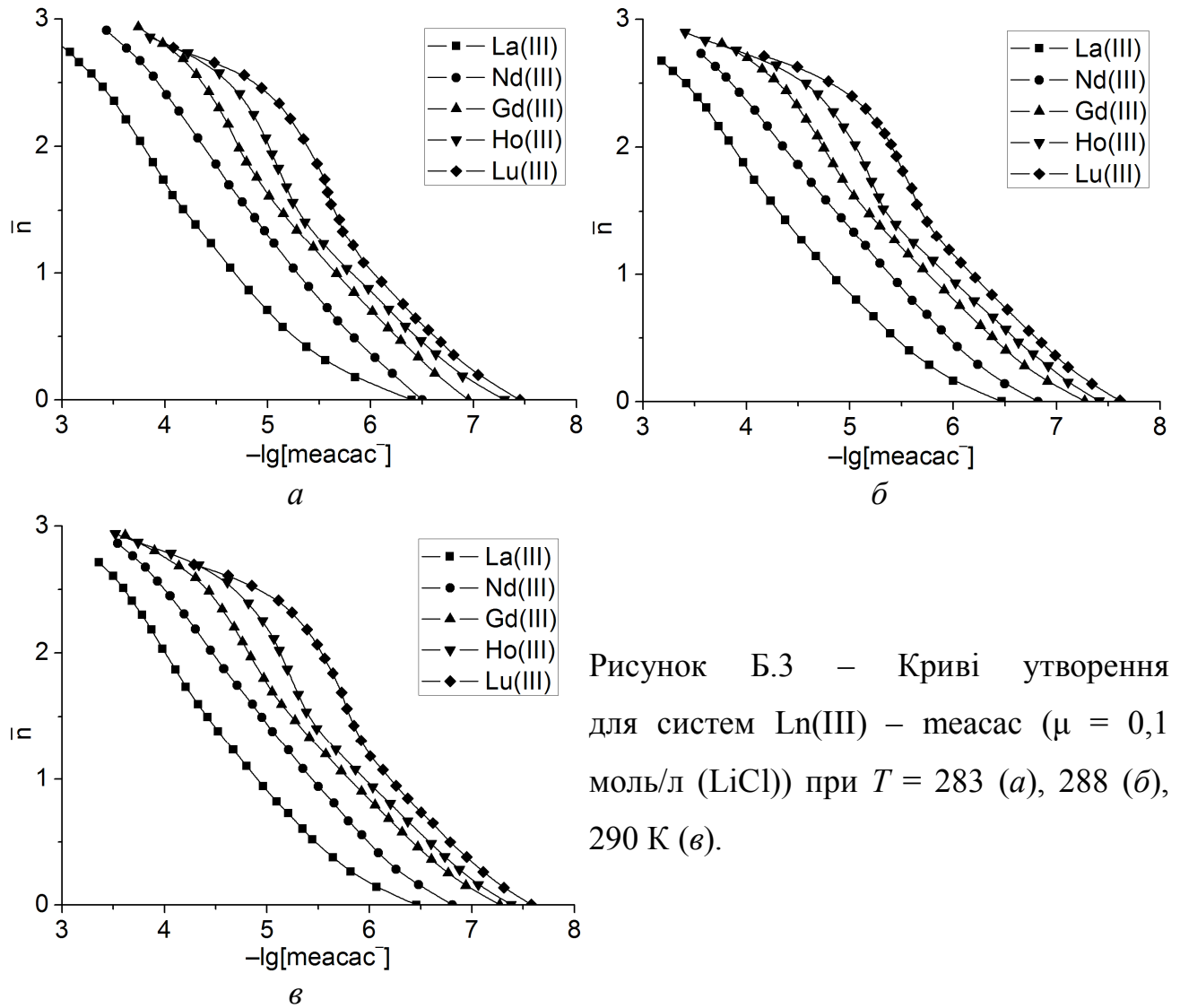


Рисунок Б.3 – Криві утворення для систем Ln(III) – меасас ($\mu = 0,1$ моль/л (LiCl)) при $T = 283$ (*a*), 288 (*б*), 290 К (*в*).

Таблиця Б.1 – Залежність логарифмів концентраційних ($\lg k_n$) і термодинамічних ($\lg k_n^\circ$) констант утворення комплексів Ln(III) з метилацетоацетатом від абсолютної температури T ($\mu = 0,1$ моль/л (LiCl), 90 % мас. C_2H_5OH)

T, K	$\lg k_1$	$\lg k_2$	$\lg k_3$	$\lg k_1^\circ$	$\lg k_2^\circ$
La(III)					
283	5,18(1)	4,03(1)	3,6(1)	6,76(1)	5,08(1)
288	5,38(1)	4,16(1)	3,6(1)	6,92(1)	5,19(1)
290	5,40(1)	4,25(1)	3,8(1)	6,92(1)	5,26(1)
296	5,43(1)	4,28(1)	3,7(1)	6,91(1)	5,26(1)
Nd(III)					
283	5,75(2)	4,68(2)	4,2(1)	7,33(2)	5,73(2)
288	5,89(2)	4,75(2)	4,0(1)	7,43(2)	5,78(2)
290	5,91(2)	4,82(2)	4,2(1)	7,43(2)	5,84(2)
296	5,90(2)	4,81(2)	4,2(1)	7,38(2)	5,79(2)
Gd(III)					
284	6,19(2)	4,94(2)	4,6(1)	7,76(2)	5,99(2)
288	6,33(2)	5,02(2)	4,5(1)	7,87(2)	6,05(2)
290	6,36(2)	5,08(2)	4,6(1)	7,89(2)	6,09(2)
296	6,33(2)	5,07(2)	4,6(1)	7,81(2)	6,05(2)
Ho(III)					
284	6,40(3)	5,05(3)	5,0(1)	7,97(3)	6,10(3)
288	6,54(3)	5,16(3)	4,9(1)	8,07(3)	6,19(3)
290	6,54(3)	5,21(3)	5,0(1)	8,06(3)	6,23(3)
296	6,53(3)	5,30(3)	5,0(1)	8,00(3)	6,18(3)
Lu(III)					
285	6,55(5)	5,47(5)	5,2(1)	8,11(5)	6,51(5)
288	6,75(5)	5,53(5)	5,2(1)	8,29(5)	6,56(5)
291	6,69(5)	5,67(5)	5,3(1)	8,20(5)	6,68(5)
295	6,65(5)	5,63(5)	5,1(1)	8,13(5)	6,62(5)

Таблиця Б.2 – Енергії переходів в ЕСП аква-іонів Ln(III) і *трис*-комплексів ацетилацетону, метил- і етилацетоацетату у водно-етанольному розчині (см⁻¹)

Збуджений терм	Аква-іон Ln(III)	Ln(acac) ₃	Ln(meacac) ₃	Ln(etacac) ₃
Nd(III), $^4I_{9/2} \rightarrow ^{2S+1}L_J$				
$^4F_{3/2}$	11526	11423	11443	11443
$^4F_{5/2}$	12543	12460	12447	12458
$^4F_{7/2}$	13494	13372	13322	13357
$^4F_{9/2}$	14746	14598	14600	14595
$^4G_{5/2}$	17251	17185	17098	17105
$^2G_{7/2}$	17251	17479	17359	17348
$^4G_{7/2}$	19112	18960	18929	18927
$^4G_{9/2}$	19559	19475	19448	19449
$^2K_{15/2}$	21046	20912	20891	20888
$^2G_{9/2}$	21263	21140	21135	21121
$^4G_{11/2}$	21672	21620	21532	21543
Ho(III), $^5I_8 \rightarrow ^{2S+1}L_J$				
5F_5	15548	15608	15570	15533
5F_4	18593	18587	18585	18560
5F_3	20604	20553	20550	20550
5F_2	21115	21095	21095	21065
3K_8	21346	21342	21331	21325
5G_6	22188	22184	22157	22158
5G_5	23972	23883	23906	23895
3H_6	27713	27700	27684	27676
Tm(III), $^3H_6 \rightarrow ^{2S+1}L_J$				
3H_4	12572	12607	12612	12600
3F_3	14491	14582	14502	14532
3F_2	15105	15160	15095	15110
1G_4	21254	21314	21349	21324
1D_2	27859	27880	27800	27805

Додаток В**Список публікацій здобувача за темою дисертації**

1. Міщенко А.М. Комплекси гольмію(III) з ненасиченими β -дикетонами та металополімери на їх основі / А.М. Міщенко, О.С. Бережницька, О.К. Трунова // Укр. хим. журн. – 2013. – Т. 79. – № 10. – С. 80–86.
2. Mishchenko A. Novel ytterbium(III) β -diketonate with unsaturated substituent as a precursor of NIR-emitting materials / A. Mishchenko, A. Berezhnytska, E. Trunova, I. Savchenko // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2014. – V. 590. – P. 66–72.
3. Mishchenko A.M. Tendency of the nephelauxetic effect to vary in a series of lanthanide complexes with allyl acetoacetate / A.M. Mishchenko, E.K. Trunova, A.S. Berezhnytskaya, A.A. Rogovtsov // J. Appl. Spectrosc. – 2015. – V. 81. – P. 905–911.
4. Savchenko I. New nanosized systems of polymer metal complexes based β -diketones and lanthanides for electroluminescent devices // Nanoplasmonics, nano-optics, nanocomposites, and surface studies. Selected proceedings of the second FP7 conference and the third international summer school nanotechnology: from fundamental research to innovations, August 23-30, 2014, Yaremche-Lviv, Ukraine. Eds. O. Fesenko, L. Yatsenko / I. Savchenko, A. Berezhnytska, A. Mishchenko. – Springer International Publishing, 2015. – P. 433–443.
5. Міщенко А.М. Напівемпіричний розрахунок будови таутомерних форм аліфатичних β -кетоестерів / А.М. Міщенко, О.К. Трунова // Укр. хим. журн. – 2015. – Т. 81. – № 10. – С. 73–80.
6. Mishchenko A.M. Lanthanide complexes with allyl acetoacetate in mixed water-organic media: formation, stability and bonding / A.M. Mishchenko, E.K. Trunova, A.S. Berezhnytska // J. Solution Chem. – 2015. – V. 44. – P. 2117–2128.
7. Mishchenko A.M. Nephelauxetic effect in the lanthanide complexes with methyl acetoacetate / A.M. Mishchenko, E.K. Trunova // Spectrosc. Lett. – 2016. – Vol. 49. – P. 619–625.

8. Міщенко А.М. Комплексоутворення іонів лантанідів з метилацетоацетатом у водно-етанольному розчині / А.М. Міщенко, О.К. Трунова // Укр. хим. журн. – 2017. – Т. 83. – № 9. – С. 11–21.
9. Mishchenko A.M., Berezhnytska O.S., Trunova O.K. Novel ytterbium(III) β -diketonates as a precursors of NIR-emitting materials / A.M. Mishchenko, O.S. Berezhnytska, O.K. Trunova // Abstracts of 9th International Conference on Electronic Processes in Organic Materials (May 20–24, 2013, Lviv, Ukraine). – P. 139–140.
10. Міщенко А.М. Комплексоутворення іонів лантанідів з алілацетоацетатом у водних розчинах / А.М. Міщенко, О.С. Бережницька, О.К. Трунова // Хімічні проблеми сьогодення: тези доповідей VIII Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю (17–20 березня 2014 р., м. Донецьк). – С. 24.
11. Міщенко А.М. Ковалентність зв'язку у лантанідних комплексах алілацетоацетату / А.М. Міщенко, О.К. Трунова, О.С. Бережницька // Збірка тез доповідей V Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (9–11 квітня 2014 р., м. Київ). – С. 41.
12. Міщенко А.М. Поляризаційний внесок у зв'язок метал-ліганд в лантанідних комплексах алілацетоацетату / А.М. Міщенко, О.К. Трунова, О.С. Бережницька, О.О. Роговцов // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених: тези доповідей (7–11 вересня 2014 року, м. Одеса). – С. 57.
13. Міщенко А.М. Нормально-координатний аналіз метилацетоацетату / А.М. Міщенко, О.К. Трунова // Хімічні проблеми сьогодення: збірник тез доповідей IX Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю (29–30 березня 2016 р., м. Вінниця). – С. 39.
14. Міщенко А.М. Вплив іона металу та ліганду на стійкість β -дикарбонільних комплексів лантанідів у розчині / А.М. Міщенко, О.К. Трунова // Наукова

- конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (17–18 листопада 2016 року): збірник тез доповідей. – Київ, 2016. – С. 11.
15. Міщенко А.М. Дослідження комплексу La(III) з метилацетоацетатом // Проблеми та досягнення сучасної хімії: Збірник тез доповідей XIX Наукової молодіжної конференції (м. Одеса, 26–28 квітня 2017 року). – С. 77.
16. Mishchenko A.M., Trunova E.K., Berezhnytska A.S., Smola S.S. NIR-emitting Yb(III) and Nd(III) complexes with alkyl esters of acetoacetic acid / A.M. Mishchenko, E.K. Trunova, A.S. Berezhnytska, S.S. Smola // Abstracts of 11th International Conference on Electronic Processes in Organic Materials (May 21–25, 2018, Ivano-Frankivsk, Ukraine). – P. 180.
17. Міщенко А.М. Неемпіричне дослідження будови та спектральних характеристик таутомерів метилацетоацетату // Укр. хим. журн. – 2016. – Т. 82. – № 5. – С. 15–28.
18. Мищенко А.М. Радиальные интегралы перекрывания и ковалентность связи в комплексах лантаноидов с O-донорными лигандами / А.М. Мищенко, Е.К. Трунова, А.С. Бережницкая // Свиридовские чтения. – 2016. – Вып. 12. – С. 96–102.