

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ім. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО

**МІЩЕНКО АРТЕМ МАКСИМОВИЧ**



УДК 546.650:[547.484.34+547.442]-386

**ВПЛИВ ПРИРОДИ ЗАМІСНИКІВ ТА ЕЛЕКТРОННОЇ БУДОВИ МЕТАЛУ  
НА СКЛАД, СТІЙКІСТЬ ТА ВЛАСТИВОСТІ  $\beta$ -ДИКАРБОНІЛЬНИХ  
КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНІДІВ**

02.00.01 – неорганічна хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ – 2018

Дисертація є рукописом.

Робота виконана в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України.

*Науковий керівник:* доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Трунова Олена Костянтинівна,**  
Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України,  
завідувач відділу гетерофазного синтезу неорганічних сполук  
та матеріалів

*Офіційні опоненти:* доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Русаків Наталія Володимирівна,**  
Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,  
провідний науковий співробітник

доктор хімічних наук  
**Колотілов Сергій Володимирович,**  
Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,  
завідувач відділу пористих речовин і матеріалів

Захист відбудеться «18» жовтня 2018 р. о 14<sup>00</sup> годині на засіданні сесії спеціалізованої вченої ради Д.26.218.01 в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України за адресою: 03142, Київ-142, просп. Академіка Палладіна, 32/34, конференц-зал.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України за адресою: 03142, Київ-142, просп. Академіка Палладіна, 32/34.

Автореферат розісланий «13» вересня 2018 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
кандидат хімічних наук



Г.Г. Яремчук

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**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 аліфатичні 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 4f-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 4f-електронів від дії поля лігандів заповненими зовнішніми  $5s^25p^6$ -оболонками, а також суттєва величина спин-орбітальної взаємодії, внаслідок чого характер та енергія резонансного рівня залежить, головним чином, від електронної конфігурації 4f-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 нанокомпозитних 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 гетерополюядерних 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 задачі 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 термогравиметрії. 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<sub>n</sub> (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  $\beta$ -дикарбонільних комплексів і доведено, що вищі значення констант утворення комплексів  $\text{Ln(III)}$  з метил- і етилацетоацетатом порівняно з відповідними ацетилацетонатами зумовлені більшим внеском ковалентної складової в зв'язок метал–ліганд за рахунок більшої поляризованості  $\beta$ -кетоестератних аніонів. Вперше визначено стандартні теплоти реакцій утворення *моно-* і *біс-*комплексів  $\text{La(III)}$ ,  $\text{Nd(III)}$ ,  $\text{Gd(III)}$ ,  $\text{Ho(III)}$  і  $\text{Lu(III)}$  з метилацетоацетатом у розчині.

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

Методом TGA-MS вперше досліджено термодеструкцію комплексів  $\text{La(III)}$  з  $\beta$ -кетоестерами в інтервалі температур 25–900 °C в атмосфері гелію і встановлено основні газоподібні та тверді продукти піролізу.

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

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблені методи синтезу  $\beta$ -кетоестератів  $\text{Ln(III)}$  дозволяють цілеспрямовано одержувати сполуки заданого складу для всього ряду металів незалежно від природи алкоксильного замісника в молекулі ліганду. Результати проведеного нормально-координатного аналізу модельних  $\beta$ -кетоестератів  $\text{Ln(III)}$  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  $\beta$ -кетоестерами та ненасиченими  $\beta$ -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. Труновою 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  $\beta$ -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), 9<sup>th</sup> and 11<sup>th</sup> 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 рисунка.

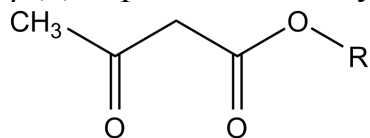
## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання дослідження, наукову новизну і практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** проведено аналіз літературних даних щодо впливу катіона Ln(III) та замісників у молекулі β-дикарбонільного ліганду на будову та властивості комплексів лантанідів з β-дикетонами та β-кетоестерами. На підставі критичного аналізу наукової літератури сформульовано мету та основні задачі роботи.

У **другому розділі** наведено використані в роботі реактиви, методики синтезу координаційних сполук Ln(III) з β-дикарбонільними лігандами, методики визначення констант утворення комплексів в розчинах та термодинамічних параметрів реакцій комплексоутворення Ln(III) з меасас, а також фізико-хімічні методи, які були застосовані для дослідження властивостей та будови комплексів і деталі виконаних квантово-хімічних розрахунків.

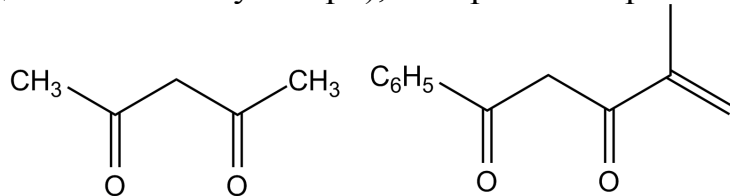
β-Дикарбонільні сполуки (наведено кетонні таутомери), використані в роботі:



R = CH<sub>3</sub> - метилацетоацетат (**меасас**)

R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> - етилацетоацетат (**етасас**)

R = C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> - алілацетоацетат (**аласас**)



ацетилацетон (**асас**)

метакрилацетофенон (**mphpd**)

Логарифми ступінчастих констант утворення  $\lg k_n$  комплексів LnL<sub>n</sub> визначали методом рН-потенціометричного титрування розчину, що містив відому кількість неорганічної солі лантаніду та β-дикарбонільної сполуки, розчином NaOH. Константи утворення комплексів Ln(III) з асас, меасас і етасас визначали у водно-

етанольному розчині з масовою часткою  $C_2H_5OH$  90 % при іонній силі  $\mu = 0,1$  моль/л ( $LiCl$ ) та  $\mu \rightarrow 0$ . Первинну оцінку  $lgk_n$  ( $n = 1 \div 3$ ) виконували з використанням напівцілих значень функції утворення  $\tilde{n}$ , після чого величини констант уточнювали за методом збіжності Б'єррума. При обробці результатів рН-потенціометричного титрування активність іонів водню в змішаному водно-етанольному розчиннику визначали як:  $pa_{H^+} = pH_B - \Delta$ , де  $pH_B$  – покази рН-метра,  $\Delta$  – поправка на розчинник.

Константи утворення комплексів  $Ln(III)$  з  $alacas$  визначали у змішаному водно-органічному розчиннику, що складався з діоксану, води та етилацетату в об'ємному співвідношенні 5:3:2 при іонній силі  $\mu = 0,1$  моль/л ( $KCl$ ). Значення  $lgk_n$  ( $n = 1 \div 2$ ) знаходили за методом напівцілих значень функції утворення. В розрахунках приймали, що  $pa_{H^+} = pH_B$ .

Для комплексів  $Nd(III)$ ,  $Ho(III)$ ,  $Er(III)$  і  $Tm(III)$  з  $meacas$  величини  $lgk_n$  при  $\mu \rightarrow 0$  визначали також за методом електронної спектроскопії виходячи із залежності інтенсивності відповідних надчутливих переходів (НЧП) іонів  $Ln(III)$  від рН розчину.

Стандартні значення  $\Delta H^\circ_{298}$  і  $\Delta G^\circ_{298}$  реакцій утворення  $Ln(meacas)^{2+}$  і  $Ln(meacas)_2^+$  ( $Ln = La, Nd, Gd, Ho, Lu$ ) визначали за методикою Малетіна–Шеки на підставі залежності логарифмів термодинамічних констант утворення комплексів  $lgk_n^\circ$  від температури в діапазоні 283–296 К.

$\beta$ -Кетоестерати  $Ln(III)$  одержували взаємодією нітратів або хлоридів металів з відповідним  $\beta$ -кетоестером у водних ( $meacas$ ,  $etacas$ ) або водно-діоксанових ( $alacas$ ) розчинах при мольному співвідношенні метал : ліганд : основа = 1:3:3. В якості основи використовували 10 %-й водний розчин аміаку. Комплекси  $Pr(III)$ ,  $Ho(III)$  і  $Yb(III)$  з  $mhpdp$  одержували взаємодією неорганічних солей лантанідів з натрієвою сіллю  $\beta$ -дикетону, взятих у співвідношенні 1:3, у водно-спиртових розчинах при рН = 8–9. Результати елементного і термічного аналізу свідчать про те, що синтезовані сполуки є гідратованими комплексами складу  $LnL_2OH \cdot H_2O$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Gd, Ho, Tm, Yb, Lu$ ) та  $Ln(mhpdp)_3 \cdot 2H_2O$  ( $Ln = Pr, Ho, Yb$ ) відповідно.

Для  $La(III)$ , окрім гідросокомплексів, було також одержано дві змішанолігандні внутрішньокомплексні сполуки складу  $La(meacas)_2L \cdot nCH_3OH$  ( $L = NO_3^-, CH_3COO^-$ ;  $n = 1, 2$ ), в яких позитивний заряд *bis*-комплексу  $La(meacas)_2^+$  компенсовано нітрат- або ацетат-аніоном.

У **третьому розділі** представлено результати напів- (PM7) та неемпіричних (MP2 і DFT/PBE0) розрахунків енольних таутомерів  $acas$ ,  $meacas$ ,  $etacas$  і  $alacas$ , виконаних з метою дослідження впливу замісників при хелатному фрагменті на будову та властивості  $\beta$ -кетоестерів.

Результати обчислень показали, що для розглянутих  $\beta$ -кетоестерів найбільш енергетично вигідним ізомером є *cis*-енол, у якому енолізація відбувається при атомі кисню кетонної  $CO$ -групи. Також знайдено, що величина  $\pi$ -електронної делокалізації менша в хелатному фрагменті  $\beta$ -кетоестерів  $meacas$  і  $etacas$  порівняно з  $\beta$ -дикетоном  $acas$ , що проявляється у менших значеннях геометричних індексів ароматичності (НОМА- і  $Q$ -індекси), більшій відстані між карбонільними атомами кисню та меншій енергії внутрішньомолекулярного водневого зв'язку. При цьому будова вуглеводневого ланцюга алкоксильного замісника практично не впливає на розподіл електронної густини у фрагменті  $[OCC(H)CON]$  молекули  $\beta$ -кетоестеру.

У четвертому розділі представлено результати дослідження комплексоутворення іонів Ln(III) з асас, меасас, етасас і аласас у водно-органічних розчинах.

За результатами рН-потенціометричного титрування знайдено, що у системах Ln(III) – L (L = асас, меасас, етасас) незалежно від типу ліганду, при підвищенні рН максимальне значення функції утворення  $\bar{n}$  наближається до 3 (рис. 1), що вказує на послідовне утворення моно-, біс- і трис-комплексів.

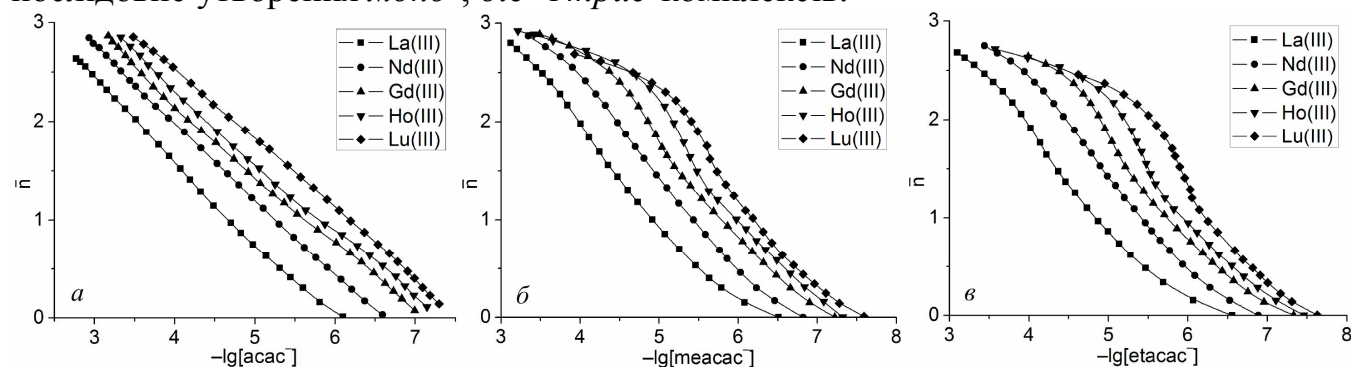


Рисунок 1 – Криві утворення для систем Ln(III) – L (L = асас, меасас, етасас).

Вплив замісників у  $\beta$ -дикарбонільному ліганді на стійкість комплексів у розчині вивчено на прикладі комплексів La(III), Nd(III), Gd(III), Ho(III) і Lu(III) при  $\mu = 0,1$  моль/л (табл. 1). Як і очікувалось, константи утворення відповідних комплексів металів з меасас і етасас практично однакові: величина середньоквадратичного відхилення для  $\lg k_n$  дорівнює 0,08.

Таблиця 1 – Логарифми констант утворення  $\lg k_n$  комплексів Ln(III) з  $\beta$ -дикарбонільними лігандами та похибки їх визначення  $\Delta \lg k$  ( $\mu = 0,1$  моль/л (LiCl),  $t = 22 \pm 1$  °C)

Ln(III)	асас				меасас				етасас			
	$\lg k_1$	$\lg k_2$	$\lg k_3$	$\Delta \lg k$	$\lg k_1$	$\lg k_2$	$\lg k_3$	$\Delta \lg k$	$\lg k_1$	$\lg k_2$	$\lg k_3$	$\Delta \lg k$
La	5,26	4,00	3,07	0,02	5,43	4,28	3,72	0,01	5,38	4,23	3,62	0,02
Nd	5,87	4,56	3,45	0,02	5,90	4,81	4,16	0,02	5,88	4,81	4,12	0,02
Gd	6,40	4,84	3,69	0,02	6,33	5,07	4,64	0,02	6,31	5,08	4,66	0,03
Ho	6,62	5,02	3,87	0,02	6,53	5,30	4,99	0,03	6,49	5,39	4,88	0,05
Lu	6,82	5,45	4,11	0,02	6,65	5,63	5,08	0,05	6,67	5,87	5,09	0,05

На рис. 2 наведено залежність різниці логарифмів констант утворення  $\Delta \lg k_n = \lg k_n(\text{меасас}) - \lg k_n(\text{асас})$  відповідних комплексних форм меасас і асас від порядкового номеру лантаніду. Для більшості значень  $\Delta \lg k_n > 0$ , оскільки комплекси металів з меасас загалом більш стійкі, ніж відповідні ацетилацетонати. Лише у випадку Gd(III), Ho(III) і Lu(III) значення  $\lg k_1$  вищі для моно-комплексів з асас ( $\Delta \lg k_1 < 0$ ). Для всіх досліджених лігандів константи утворення зростають зі збільшенням порядкового номера металу, що зумовлено зменшенням його іонного радіуса внаслідок лантанідного стиснення. З іншого боку, в дослідженому ряду лантанідів зі зростанням порядкового номеру елемента стійкість Ln(меасас)<sup>2+</sup> зростає повільніше, а стійкість Ln(меасас)<sub>3</sub> – 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. 2). Іншими словами, у випадку комплексів з асас при переході від La(III) до Lu(III) з трьох констант утворення найбільш істотно зростає  $\lg k_1$ , а у випадку комплексів з меасас –  $\lg k_3$ .



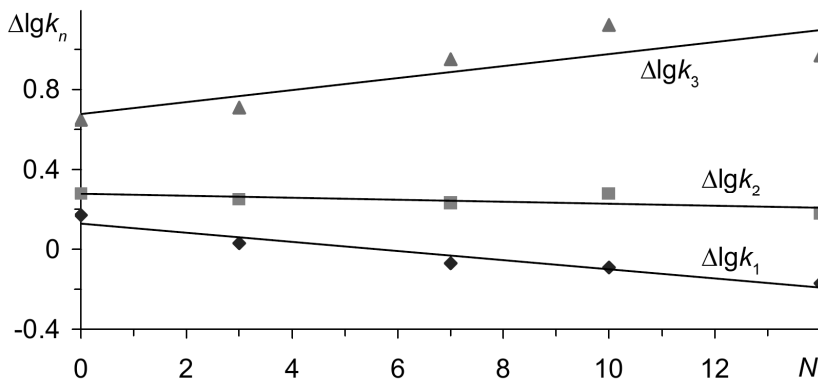


Рисунок 2 – Залежність різниці логарифмів констант утворення  $\Delta \lg k_n$  комплексів  $\text{Ln}(\text{meacac})_n$  і  $\text{Ln}(\text{acac})_n$  від кількості 4f-електронів ( $N$ ) іона  $\text{Ln}(\text{III})$ .

Таку відмінність у стійкості відповідних комплексних сполук з асас та меасас ілюструє також залежність  $\lg k_n$  від іонного потенціалу лантаніду  $z/r$ . Як видно з рис. 3, для обох лігандів величини  $\lg k_n$  лінійно зростають зі збільшенням  $z/r$ , оскільки іони  $\text{Ln}(\text{III})$  за Пірсоном є типовими жорсткими кислотами. При цьому для ацетилацетонатів кутовий коефіцієнт  $a_n$  рівняння регресії  $\lg k_n = a_n(z/r) - b_n$  ( $b_n$  – вільний член) зменшується в ряду  $a_1 > a_2 > a_3$ , що, очевидно, зумовлено поступовим зменшенням заряду комплексного катіона з +3 (аква-іон) до +1 у бис-комплексах  $\text{Ln}(\text{acac})_2^+$  і, як наслідок, зменшенням енергії взаємодії між реагуючими іонами (електростатичний ефект).

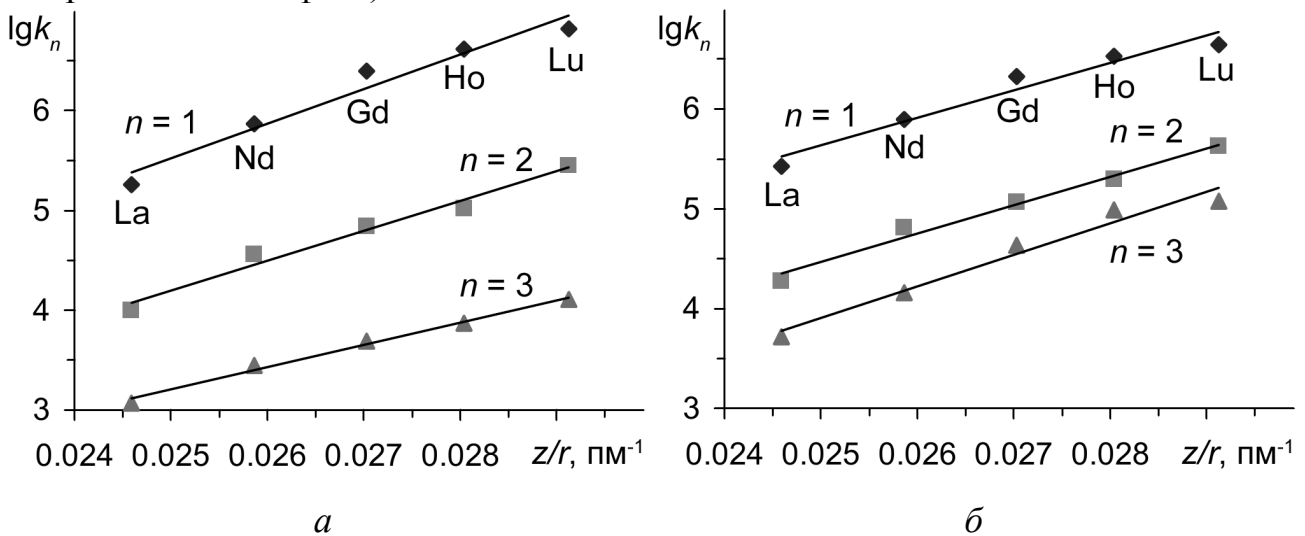


Рисунок 3 – Залежність логарифмів констант утворення  $\lg k_n$  від іонного потенціалу  $z/r$  для комплексів  $\text{Ln}(\text{acac})_n$  (а) і  $\text{Ln}(\text{meacac})_n$  (б).

Для комплексів з меасас спостерігається протилежна картина: незважаючи на зменшення заряду катіона в ряду аква-іон > моно-комплекс > бис-комплекс внаслідок послідовної координації аніонів ліганду, коефіцієнт  $a_n$  в ряду  $a_1 < a_2 < a_3$  зростає. Таку тенденцію можна пояснити збільшенням міцності зв'язку метал-ліганд за рахунок зростання частки ковалентності. Результати квантово-хімічних розрахунків карбаніонів показали, що порівняно з  $[\text{acac}]^-$  аніони  $\beta$ -кетоестерів характеризуються дещо більшими величинами поляризованостей та негативних зарядів на донорних атомах кисню. Це означає, що в комплексі ліганди легше поляризуються центральним іоном, а, отже, більш схильні до утворення хімічних зв'язків з вищим внеском ковалентної складової.

На підставі одержаних констант утворення побудовано діаграми розподілу комплексних форм  $\text{LnL}_n$  від рН (рис. 4). Як видно з діаграм розподілу, області існування комплексів  $\text{LnL}^{2+}$ ,  $\text{LnL}_2^+$  і  $\text{LnL}_3$  у розчині зі збільшенням порядкового номеру лантаніду зміщуються у сторону менших значень рН, що зумовлено зростанням в цьому ряду  $\lg k_n$ . При цьому  $\beta$ -кетоестерати утворюються у більш лужному середовищі, ніж відповідні ацетилацетонати, що пояснюється меншою кислотністю  $\beta$ -кетоестерів порівняно з  $\beta$ -дикетонами.

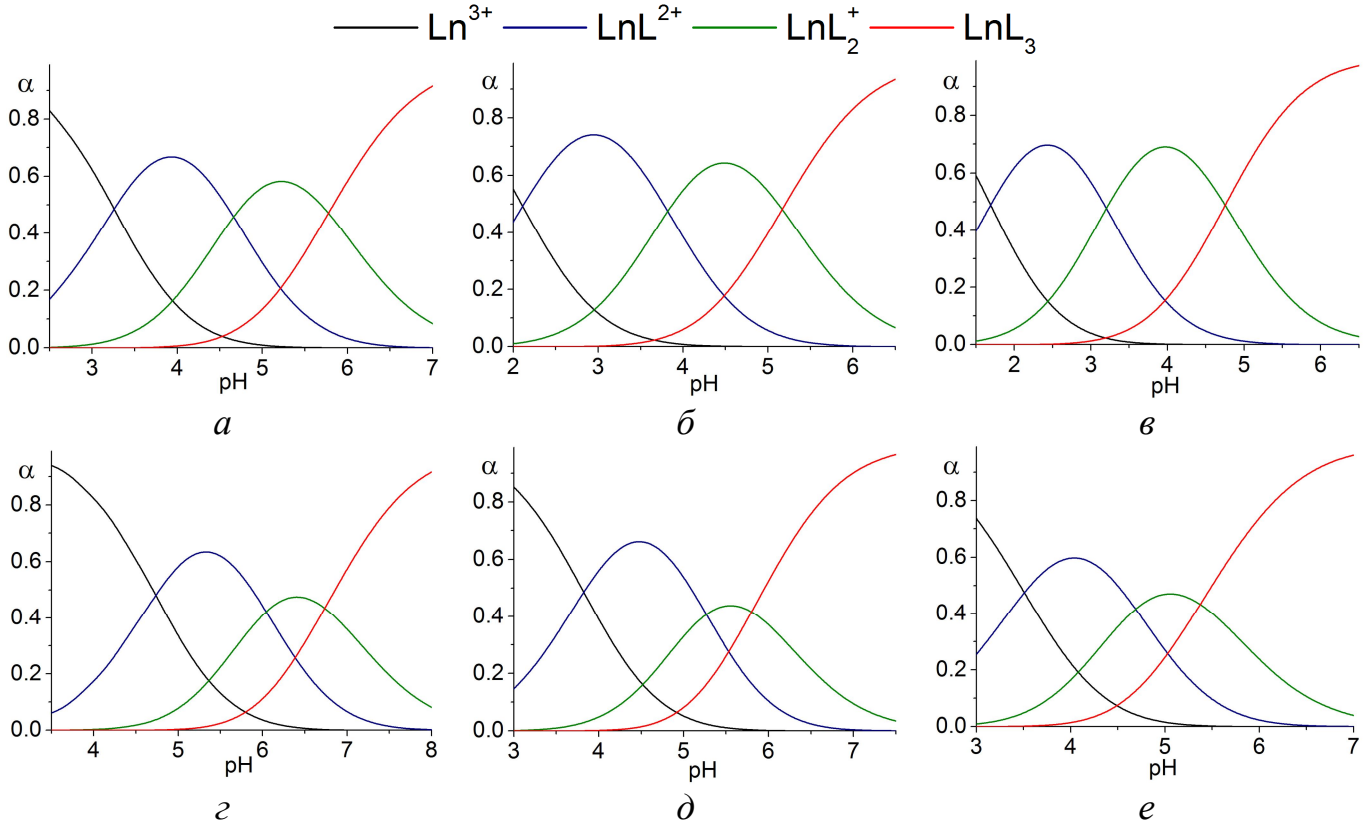


Рисунок 4 – Діаграми розподілу комплексних форм у системах  $\text{Ln(III)} - \text{асас}$  (а–в) і  $\text{Ln(III)} - \text{меасас}$  (г–е) при  $\mu = 0,1$  моль/л;  $\text{Ln(III)} = \text{La}$  (а, г),  $\text{Gd}$  (б, д),  $\text{Lu}$  (в, е).

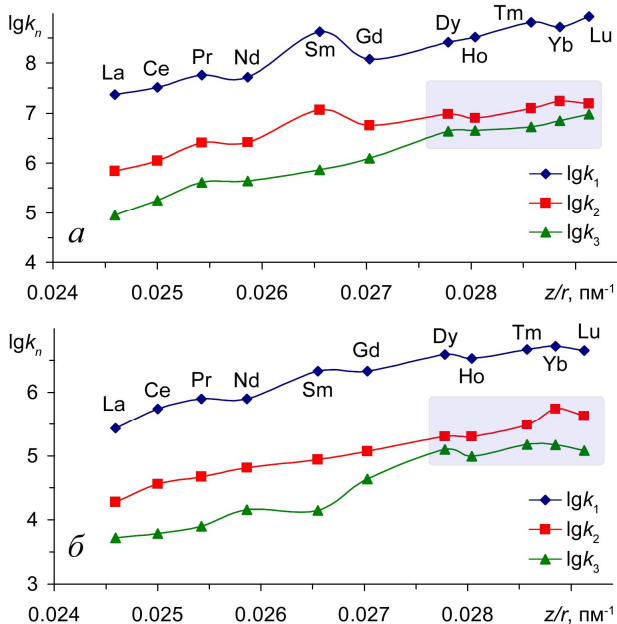


Рисунок 5 – Залежність логарифмів констант утворення  $\lg k_n$  від іонного потенціалу  $z/r$  для комплексів  $\text{Ln(меасас)}_n$  при  $\mu \rightarrow 0$  (а) і  $\mu = 0,1$  моль/л (б).

Вплив іона металу на стійкість  $\beta$ -кетоестератів більш детально досліджено на прикладі комплексів з меасас (рис. 5). Величини  $\lg k_n$  в ряду від лантану до лютецію загалом зростають, що зумовлено зменшенням іонних радіусів  $\text{Ln(III)}$ . 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, чого не спостерігається у випадку  $\beta$ -дикетонатів лантанідів, для яких логарифми всіх трьох констант утворення змінюються симбатно.

У табл. 2 приведено розраховані стандартні зміни  $\Delta H^\circ_n$  та  $\Delta G^\circ_n$  в реакціях утворення комплексів  $\text{Ln}(\text{meacac})_n$  ( $n = 1, 2$ ), а на рис. 6 – залежність  $\Delta H^\circ_n$  від порядкового номера лантаніду.

Таблиця 2 – Зміна ентальпії  $\Delta H^\circ_n$ , вільної енергії  $\Delta G^\circ_n$  та ентропійного члену  $T\Delta S^\circ_n$  (кДж/моль) в реакціях утворення комплексів  $\text{Ln}(\text{meacac})_n$  при 298 К

Ln(III)	$\Delta H^\circ_1$	$\Delta H^\circ_2$	$\Delta G^\circ_1$	$\Delta G^\circ_2$	$T\Delta S^\circ_1$	$T\Delta S^\circ_2$
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	$-104,8 \pm 0,3$	$-55,9 \pm 0,3$	$-47,0 \pm 0,3$	$-47,0 \pm 0,3$	$-57,7 \pm 0,6$	$-8,9 \pm 0,6$

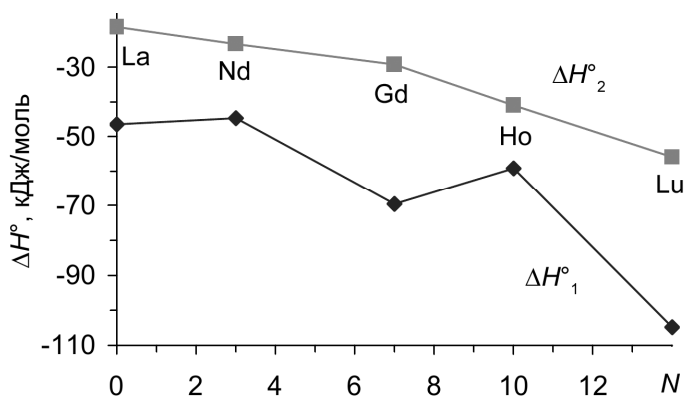


Рисунок 6 – Залежність  $\Delta H^\circ_n$  реакцій утворення комплексів  $\text{Ln}(\text{meacac})_n$  ( $n = 1, 2$ ) від кількості електронів ( $N$ ) на  $4f$ -підрівні іона  $\text{Ln}(\text{III})$ .

Як видно з рис. 6, 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  $\Delta G^\circ_n$  і  $\Delta H^\circ_n$  для кожного дослідженого лантаніду дозволяє зробити висновок про те, що термодинамічна стійкість як *моно*-, так і *біс*-комплексів визначається ентальпійним внеском (теплотою утворення зв'язку метал–ліганд), який зростає при збільшенні порядкового номера елемента, що визначається зменшенням ентропійного фактору  $T\Delta S^\circ_n = \Delta H^\circ_n - \Delta G^\circ_n$ . Якщо припустити, що величина  $\lg k_3$  теж визначається ентальпійним фактором, то непропорційне зростання ступінчастих констант утворення *трис*-комплексів лантанідів ітрієвої підгрупи з *меасас* (рис. 5) можна пояснити збільшенням ковалентності зв'язку метал–ліганд, яке призводить до зростання його міцності і, як наслідок, до збільшення  $\lg k_3$ .

Склад та стійкість лантанідних комплексів з *меасас* також було визначено на підставі аналізу залежності інтенсивності смуг НЧП іонів  $\text{Nd}^{3+}$  ( ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$ ),  $\text{Ho}^{3+}$  ( ${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_6$  і  ${}^5I_8 \rightarrow {}^3H_6$ ),  $\text{Er}^{3+}$  ( ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$  і  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ ) та  $\text{Tm}^{3+}$  ( ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ ) від співвідношення реагентів та кислотності розчину. З метою визначення області рН, найбільш сприятливої для утворення *трис*-комплексів, записували електронні спектри поглинання (ЕСП) серії розчинів з  $C_{\text{Ln(III)}} = 0,02$  моль/л і  $C_{\text{меасас}} = 0,08$  моль/л та різними значеннями водневого показника (рис. 7).

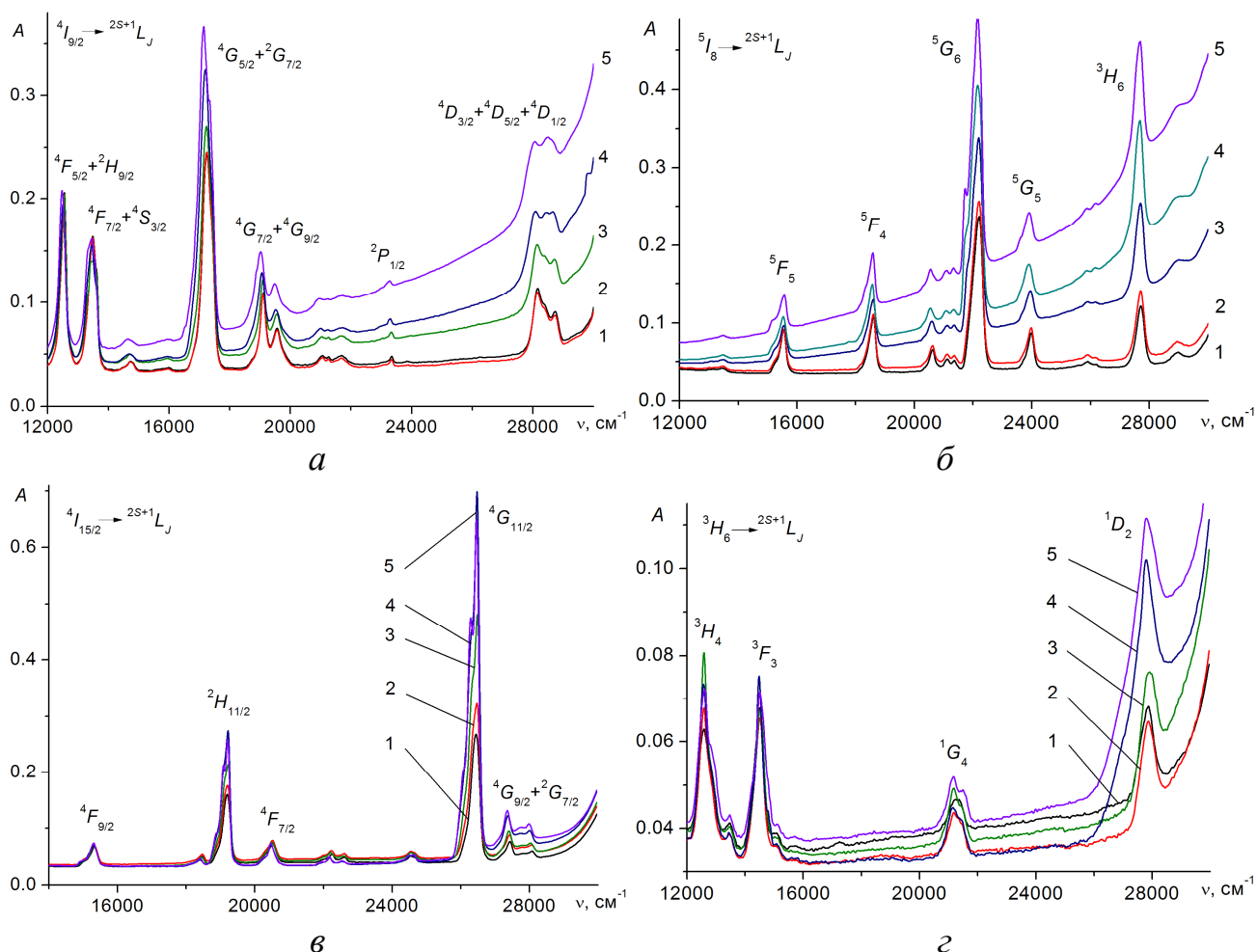


Рисунок 7 – ЕСП систем Ln(III):меасас = 1:4 (а – Nd(III), рН<sub>В</sub> = 3,21 (1), 4,17 (2), 5,34 (3), 6,74 (4), 7,20 (5); б – Ho(III), рН<sub>В</sub> = 3,29 (1), 4,02 (2), 5,21 (3), 6,59 (4), 7,43 (5); в – Er(III), рН<sub>В</sub> = 3,18 (1), 4,50 (2), 5,44 (3), 6,70 (4), 8,03 (5); г – Tm(III), рН<sub>В</sub> = 2,92 (1), 4,38 (2), 5,49 (3), 6,62 (4), 7,83 (5); C<sub>Ln(III)</sub> = 0,02 моль/л).

При підвищенні рН в ЕСП систем Ln(III) – меасас спостерігається зміщення максимумів смуг всіх  $4f$ -переходів, а також зростання інтенсивності псевдоквадрупольних (надчутливих) переходів іонів Ln(III), що вказує на утворення в розчинах комплексів Ln(меасас)<sub>*n*</sub>. За даними ЕСП для кожного лантаніду побудовано залежності сил осциляторів  $P_{\text{НЧП}}$  від рН<sub>В</sub> (рис. 8, а), аналіз яких показує, що комплексоутворення іонів Ln(III) з меасас розпочинається при рН<sub>В</sub> > 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<sub>В</sub>. 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) – меасас, побудованими на основі рН-потенціометричних даних (рис. 4, з–е).

Склад комплексів Ln(меасас)<sub>*n*</sub> визначено за методом молярних відношень при постійній концентрації Ln(III) і змінній концентрації ліганду при рН<sub>В</sub> = 8, за якого для всіх досліджених металів спостерігається максимальне світлопоглинання. Стехіометричне співвідношення метал:ліганд, знайдене таким чином, дорівнює 1:3 (рис. 8, б), що узгоджується з результатами рН-потенціометричного титрування.

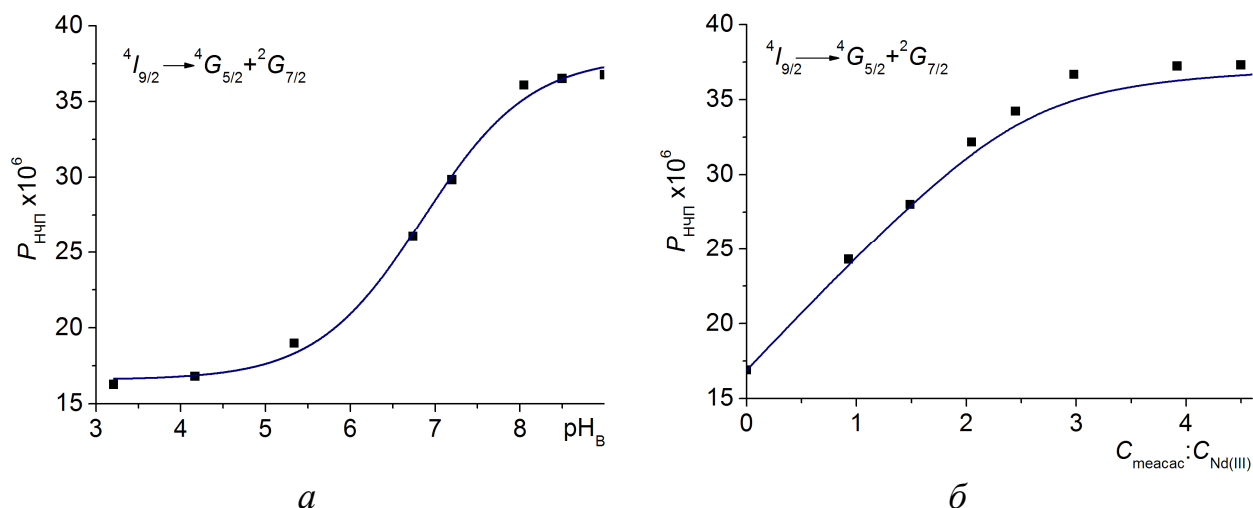


Рисунок 8 – Залежність інтенсивності смуг НЧП у системі Nd(III) – меасас: *a* – від  $\text{pH}_B$  ( $C_{\text{Nd(III)}} = 0,02$  моль/л,  $C_{\text{меасас}} = 0,08$  моль/л); *б* – від співвідношення загальних концентрацій ліганду і металу ( $C_{\text{Nd(III)}} = 0,02$  моль/л,  $\text{pH}_B = 8$ ).

В ЕСП *трис*-комплексів з усіма дослідженими лігандами, окрім зростання сил осциляторів НЧП (рис. 9), спостерігається також нефелоксетичне зміщення смуг  $4f$ -переходів у порівнянні з їх положенням у спектрах відповідних аква-іонів. Значення нефелоксетичного відношення  $\beta$  і параметру ковалентності  $\delta$  (табл. 3) зростають у ряду  $\text{асас} < \text{меасас} < \text{етасас}$  зі зростанням поляризованості  $\beta$ -дикарбонільних аніонів, що узгоджується з сучасними уявленнями на природу нефелоксетичного ефекту, згідно з якими це явище зумовлено поляризуючою дією ліганду на  $4f$ -електрони іона Ln(III).

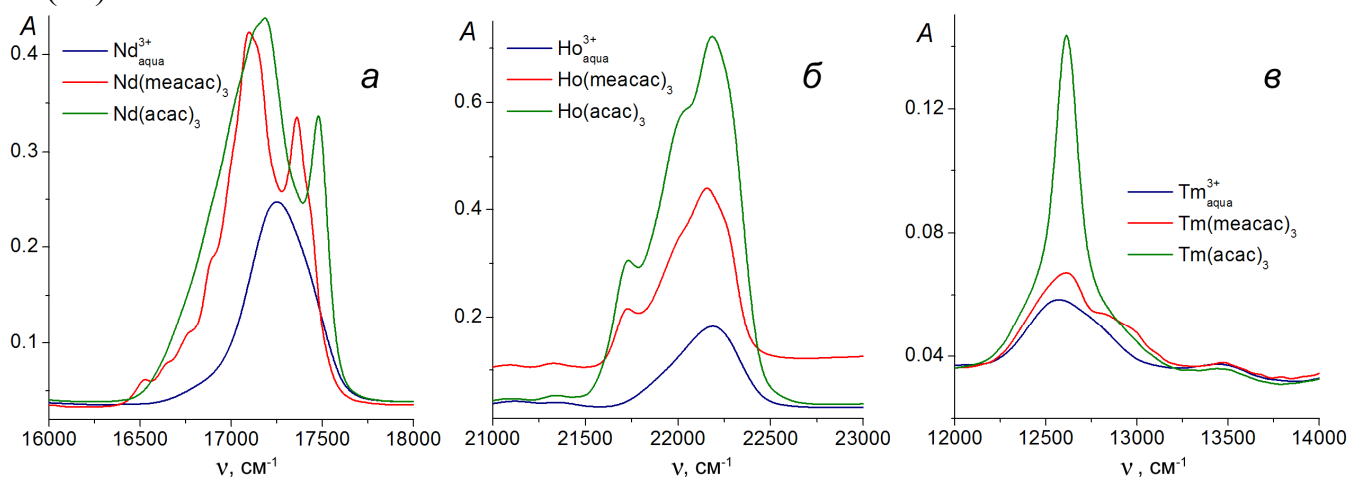


Рисунок 9 – Фрагменти ЕСП аква-іонів Ln(III), комплексів  $\text{Ln}(\text{меасас})_3$  і  $\text{Ln}(\text{асас})_3$ : *a* – Nd(III), перехід  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$ ; *б* – Ho(III), перехід  ${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_6$ ; *в* – Tm(III), перехід  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ ;  $C_{\text{Ln(III)}} = 0,02$  моль/л.

Таблиця 3 – Розраховані значення нефелоксетичного відношення  $\beta$  і параметру ковалентності  $\delta$  для *трис*-комплексів Ln(III)

Ln(III)	$\beta$			$\delta, \%$		
	Ln(acac) <sub>3</sub>	Ln(meacac) <sub>3</sub>	Ln(etacac) <sub>3</sub>	Ln(acac) <sub>3</sub>	Ln(meacac) <sub>3</sub>	Ln(etacac) <sub>3</sub>
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 *трис*-комплексів Nd(III) значення координаційного числа (КЧ) центрального іона було визначено на підставі енергії переходу  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$  за допомогою відповідних кореляційних діаграм, наявних у літературі. Максимум смуги переходу  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$  в ЕСП спостерігається при  $23230 \text{ см}^{-1}$  для Nd(acac)<sub>3</sub> і при  $23190 \text{ см}^{-1}$  для Nd(meacac)<sub>3</sub> та Nd(etacac)<sub>3</sub>, що вказує на КЧ = 8. Таким чином, 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).

Для Nd(meacac)<sub>3</sub> і Nd(etacac)<sub>3</sub> картина розщеплення смуг *4f*-переходів в ЕСП високої роздільної здатності (рис. 10) ідентична, що свідчить про однакове координаційне оточення іона неодиму в цих комплексах. В ЕСП Nd(acac)<sub>3</sub> загальний вигляд спектру змінюється: спостерігається менша кількість компонент розщеплення порівняно зі спектрами β-кетоестератів Nd(III), що вказує на вищу симетрію ацетилацетонатного комплексу. В той же час, для всіх досліджених β-дикарбонільних комплексів Nd(III) притаманна некубічна симетрія.

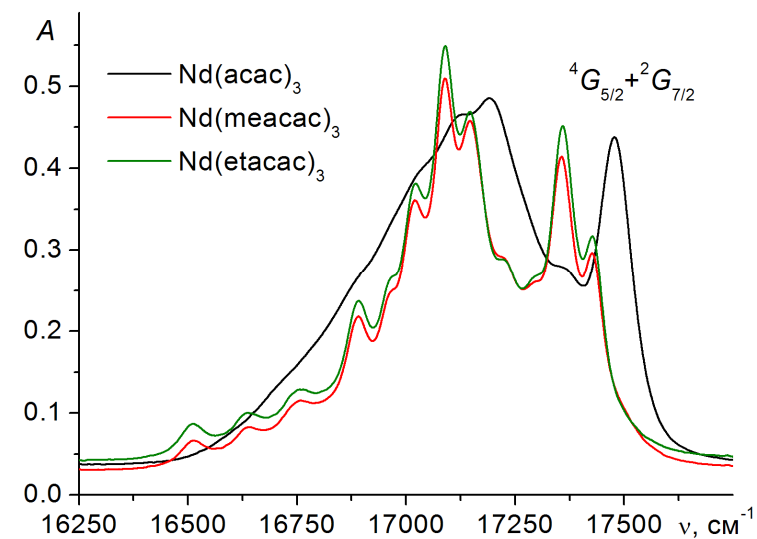


Рисунок 10 – Фрагмент ЕСП високої роздільної здатності *трис*-комплексів Nd(III).

У випадку комплексів Ln(III) з alacac максимальне значення функції утворення не перевищує ~1,8, що свідчить про утворення лише катіонних *моно*- і *біс*-комплексів. Існування у водно-діоксанових розчинах *трис*-комплексів Ln(III) з alacac не зафіксовано. Стійкість Ln(alacac)<sup>2+</sup> і Ln(alacac)<sub>2</sub><sup>+</sup> (табл. 4) 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 і мінімумом на Gd(III), що пояснюється наявністю енергії стабілізації кристалічним полем.

**П'ятий розділ** присвячено дослідженню взаємного впливу металу та ліганду на будову та властивості координаційних сполук Ln(III) з β-кетоестерами та *trhpd* у твердому стані.

Вивчення процесів термодеструкції β-кетоестератів проводили на прикладі гідроксокомплексів LaL<sub>2</sub>OH·H<sub>2</sub>O (L = meacac, etacac, alacac) та змішанолігандних комплексів La(meacac)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>·2CH<sub>3</sub>OH і La(meacac)<sub>2</sub>(ac)·CH<sub>3</sub>OH методом

Таблиця 4 – Логарифми констант утворення  $\lg k_n$  комплексів Ln(III) з alacac ( $\mu = 0,1$  моль/л (KCl),  $t = 22 \pm 1$  °C, похибка визначення  $\pm 0,05$ )

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

термогравіметричного аналізу з мас-спектрометричним детектуванням газоподібних продуктів розкладу (TGA-MS). Дегідратація гідрсокомплексів La(III) відбувається в інтервалі температур 110–190 °С і супроводжується видаленням однієї координованої молекули води. При цьому в мас-спектрах продуктів розкладу домінують сигнали іонів з  $m/z = 18$  ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ) і 17 ( $\text{OH}^+$ ). Піроліз змішанолігандних комплексів розпочинається у діапазоні температур 60–100 °С з відщеплення метанолу: однієї молекули у випадку  $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  і двох – у випадку  $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ . При цьому в мас-спектрах спостерігаються сигнали продуктів фрагментації  $\text{CH}_3\text{OH}$ :  $\text{CH}_2\text{OH}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{O}^+$ ,  $\text{CHO}^+$  і  $\text{CH}_3^+$ . У випадку нітратного комплексу 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 органічної частини комплексів. Основними газоподібними продуктами піролізу є низькомолекулярні кисневмісні органічні сполуки,  $\text{CO}_2$  та вода (табл. 5).

Таблиця 5 – Сольватний склад та термічна стійкість  $\beta$ -кетоестератів La(III)

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

При температурах  $\sim 500$  °С всі досліджені комплекси La(III) повністю розкладаються з утворенням  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , що встановлено за ІЧ-спектрами твердих залишків піролізу, які подібні до описаних у літературі спектрів оксокарбонатів рідкісноземельних елементів. При подальшому нагріванні зразків до 850 °С відбувається поступовий розклад  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  до  $\text{La}_2\text{O}_3$  з виділенням  $\text{CO}_2$ .

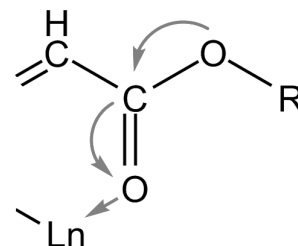
Гідратний склад та термічну стійкість координаційних сполук  $\text{Ln}(\text{mphpd})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  досліджували методом диференціального термічного аналізу. Дегідратація комплексів відбувається в інтервалі температур 80–150 °С і супроводжується слабким ендоефектом при 120–130 °С. Втрата маси, що при цьому спостерігається, відповідає відщепленню двох координованих молекул води. При температурах вище 150 °С розпочинається розклад органічної частини молекул комплексів, який супроводжується рядом ендо- та екзоефектів, що зумовлені поступовим відщепленням фрагментів органічного ліганду та структурними перебудовами в твердому продукті розкладу відповідно.



Вплив іона  $\text{Ln(III)}$  на будову комплексів досліджували методом ІЧ-спектроскопії на прикладі гідроксокомплексів  $\text{La(III)}$ ,  $\text{Gd(III)}$  і  $\text{Lu(III)}$  з  $\text{meacac}$ ,  $\text{etacac}$  і  $\text{alacac}$ . Оскільки у літературі відсутня детальна інформація щодо теоретичного аналізу коливальних спектрів координаційних сполук рідкісноземельних елементів з  $\beta$ -кетоестерами, для віднесення смуг, зумовлених коливаннями лігандів, у наближенні  $\text{PBE0/ECRP46(60)MWB+DZV(d,p)}$  проведено нормально-координатний аналіз модельних *моно*-лігандних комплексів  $\text{LnL(OH)}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La, Lu}$ ;  $\text{L} = \text{acac, meacac, etacac, alacac}$ ).

В ІЧ-спектрах усіх  $\beta$ -кетоестератних комплексів у діапазоні  $1500\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$  спостерігаються дві інтенсивні смуги, які відповідають валентним коливанням  $\nu_s(\text{C}=\text{O})$  та  $\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$  і свідчать про бідентатно-циклічну координацію лігандів. Обидві зазначені смуги розщеплені, що може бути зумовлено структурною нерівноцінністю окремих хелатних кілець. Барицентри смуг  $\nu_s(\text{C}=\text{O})$  і  $\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$  зміщено у високочастотну область на  $80\text{--}100\text{ cm}^{-1}$  у порівнянні з ІЧ-спектрами відповідних ацетилацетонатів лантанідів, що вказує на меншу величину спряження у  $\beta$ -кетоестератних хелатах.

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



В ІЧ-спектрах комплексів з  $\text{meacac}$  при  $\sim 970\text{ cm}^{-1}$  спостерігається деформаційне коливання  $\text{Ln-O-H}$ , характерне для гідроксокомплексів металів. Його частота зростає на  $10\text{ cm}^{-1}$  при збільшенні маси іона  $\text{Ln(III)}$  в ряду  $\text{La} < \text{Gd} < \text{Lu}$ . У спектрах гідроксокомплексів  $\text{etacac}$  та  $\text{alacac}$  це коливання маскується більш інтенсивними смугами  $\nu(\text{C-O})$   $\beta$ -кетоестератних лігандів.

В ІЧ-спектрах  $\text{La(meacac)}_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  та  $\text{La(meacac)}_2(\text{ac}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  відсутня смуга  $\delta(\text{La-O-H})$ , а натомість присутні смуги характеристичних валентних коливань координованих аніонів  $\text{NO}_3^-$  ( $1000\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ ) і  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ( $1450\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ ). Різниця частот коливань  $\nu(\text{NO}) - \nu_{as}(\text{NO}_2) = 188\text{ cm}^{-1}$  і  $\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-) = 91\text{ cm}^{-1}$  свідчить про хелатно-містковий спосіб координації нітрат- і ацетат-іонів. Це дозволяє зробити висновок про те, що розглянуті комплекси мають димерну (або олігомерну) будову і складаються з катіонних фрагментів  $[\text{La(meacac)}_2]^+$ , сполучених містковими аніонами  $\text{NO}_3^-$  або  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

В ІЧ-спектрах координаційних сполук  $\text{Ln(mphpd)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  найбільш інтенсивними є дві смуги поглинання у діапазоні  $1350\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ , зумовлені валентними коливаннями спряжених зв'язків  $\text{C}=\text{O}$  і  $\text{C}=\text{C}$  хелатного фрагменту.



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.

У спектрах дифузного відбиття (СДВ) гідроксокомплексів  $\text{La(III)}$  і  $\text{Lu(III)}$  з теасас і етасас присутня широка безструктурна смуга з  $\lambda_{\text{max}} \approx 255 \text{ нм}$ , яку віднесено до  $K$ -хромофору спряженої системи  $[\text{OCCCO}]$  хелатного фрагменту  $\beta$ -кетоестератного ліганду. При переході від  $\text{La(III)}$  до  $\text{Lu(III)}$  положення максимуму цієї смуги гіпсохромно зміщується на 4–5 нм, що можна пояснити збільшенням поляризуючої дії катіона  $\text{Ln(III)}$ . СДВ змішанолігандного комплексу  $\text{La(теасас)}_2(\text{ас})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  подібний до спектру  $\text{La(теасас)}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , оскільки ацетат-іон не поглинає світло з  $\lambda > 230 \text{ нм}$ . В СДВ  $\text{La(теасас)}_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  додатково спостерігається чітко виражене плече при 297 нм, зумовлене  $n \rightarrow \pi^*$  переходом нітрат-іона. Для обох змішанолігандних комплексів максимум смуги  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу координованого метилацетоацетату зміщується відносно його положення у спектрі  $\text{La(теасас)}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ : у випадку  $\text{La(теасас)}_2(\text{ас})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  має місце незначне батохромне зміщення на 1 нм ( $\lambda_{\text{max}} = 257 \text{ нм}$ ), а для нітратного комплексу спостерігається гіпсохромне зміщення на 5 нм ( $\lambda_{\text{max}} = 251 \text{ нм}$ ).

Для визначення енергії збуджених станів  $\beta$ -кетоестератних лігандів було записано спектри люмінесценції гідроксо- і змішанолігандних комплексів  $\text{La(III)}$ . Спектри флуоресценції (рис. 11, а) складаються з широкої несиметричної смуги в діапазоні 375–650 нм, зумовленої переходом  $S_1 \rightarrow S_0$ . На підставі положення максимумів смуг можливо у першому наближенні оцінити вертикальну енергію  $\Delta E$  відповідного випромінювального переходу. Для гідроксокомплексів теасас і етасас максимум смуги молекулярної флуоресценції знаходиться при  $\lambda_{\text{max}} = 431 \text{ нм}$ , тобто для обох  $\beta$ -кетоестератних лігандів незалежно від вуглеводневого радикалу алкоксильної групи  $\Delta E(S_1 \rightarrow S_0) = 23200 \text{ см}^{-1}$ .

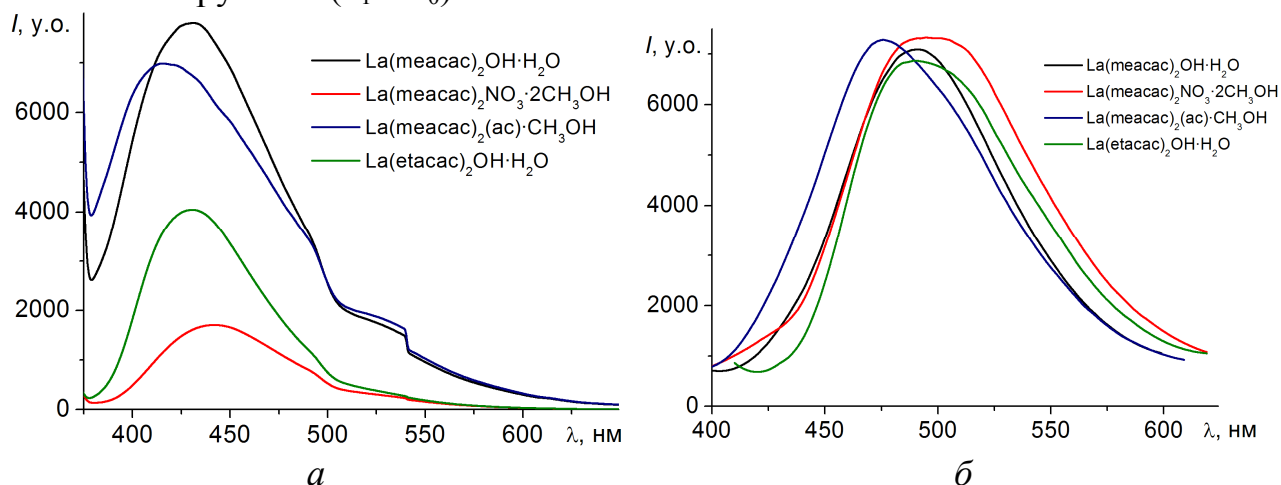


Рисунок 11 – Спектри люмінесценції  $\beta$ -кетоестератів  $\text{La(III)}$ : а – флуоресценція ( $\lambda_{36} = 360 \text{ нм}$ ,  $T = 298 \text{ К}$ ), б – фосфоресценція ( $\lambda_{36} = 350\text{--}370 \text{ нм}$ ,  $T = 77 \text{ К}$ ).

У спектрах флуоресценції змішанолігандних комплексів  $\text{La(III)}$  з теасас та нітрат- або ацетат-іонами максимум смуги зміщується у порівнянні зі спектром гідроксокомплексу, причому напрям та величина зміщення залежить від протиіона (табл. 6): у випадку  $\text{La(теасас)}_2(\text{ас})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  спостерігається гіпсохромне зміщення на 16 нм, а у випадку  $\text{La(теасас)}_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  – батохромне зміщення на 11 нм.

Таблиця 6 – Положення максимуму смуги випромінювання у спектрах люмінесценції  $\beta$ -кетоестератів La(III)

Комплекс	Флуоресценція		Фосфоресценція	
	$\lambda_{\max}$ , нм	$\nu_{\max}$ , $\text{см}^{-1}$	$\lambda_{\max}$ , нм	$\nu_{\max}$ , $\text{см}^{-1}$
La(meacac) <sub>2</sub> OH·H <sub>2</sub> O	431	23200	491	20370
La(meacac) <sub>2</sub> (ac)·CH <sub>3</sub> OH	415	24100	476	21010
La(meacac) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> ·2CH <sub>3</sub> OH	442	22620	495	20200
La(etacac) <sub>2</sub> OH·H <sub>2</sub> O	431	23200	490	20410

У спектрах фосфоресценції  $\beta$ -кетоестератів La(III) (рис. 11, б) присутня одна смуга в області 420–600 нм, яка відповідає переходу  $T_1 \rightarrow S_0$ . Вплив другого ліганду на положення смуги випромінювання у спектрах молекулярної фосфоресценції комплексів La(meacac)<sub>2</sub>L аналогічний до того, що спостерігається у спектрах флуоресценції (табл. 6). Для гідроксокомплексів La(III) з meacac і etacac довжина хвилі максимуму смуги фосфоресценції практично співпадає ( $\lambda_{\max} \approx 490$  нм), що відповідає вертикальній енергії  $\Delta E(T_1 \rightarrow S_0) \approx 20400 \text{ см}^{-1}$ . Цей результат вказує на те, що будова вуглеводневого ланцюга алкоксильної групи  $\beta$ -кетоестератного ліганду практично не впливає на величину енергії збудженого триплетного стану, локалізованого на органічному ліганді. Згідно з літературними даними, енергія  $T_1$ -рівня trphpd на  $500 \text{ см}^{-1}$  менша і дорівнює  $\sim 19900 \text{ см}^{-1}$ . Таким чином, при переході від ненасиченого ароматичного  $\beta$ -дикетонату до аліфатичних насичених  $\beta$ -кетоестератів лантанідів спостерігається зростання енергії  $T_1$ -стану ліганду.

4f-Люмінесцентні властивості синтезованих комплексів досліджували на прикладі сполук Pr(III), Tm(III), Nd(III) і Yb(III), спектри яких наведено на рис. 12.

Резонансний  $^1G_4$ -рівень іона тулію ( $21300 \text{ см}^{-1}$ ) за енергією знаходиться на  $900 \text{ см}^{-1}$  вище, ніж триплетний рівень  $\beta$ -кетоестератних аніонів ( $20400 \text{ см}^{-1}$ ), що унеможливорює ефективне перенесення енергії електронного збудження з органічного ліганду на іон металу. Внаслідок цього спектр люмінесценції комплексу Tm(etacac)<sub>2</sub>OH·H<sub>2</sub>O (рис. 12, а) представляє собою суперпозицію широкої смуги лігандної флуоресценції з  $\lambda_{\max} = 433$  нм і вузької та менш інтенсивної смуги переходу  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  іона Tm(III) з  $\lambda_{\max} = 481$  нм. 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 комплексу має моноекспоненційний характер, що вказує на наявність в ньому одного випромінюючого центру.

В координаційних сполуках празеодиму випромінювання може відбуватися з двох резонансних рівнів:  $^3P_0$  ( $20750 \text{ см}^{-1}$ ) і  $^1D_2$  ( $16850 \text{ см}^{-1}$ ), однак енергія  $T_1$ -стану trphpd ( $19900 \text{ см}^{-1}$ ) менша, ніж енергія  $^3P_0$ -рівня, тому найінтенсивнішою у спектрі люмінесценції Pr(trphpd)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (рис. 12, б) є смуга переходу  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  ( $\lambda_{\max} = 607,5$  нм), а інтенсивність переходів  $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$  ( $\lambda_{\max} = 645,5$  нм) і  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$  ( $\lambda_{\max} \approx 492$  нм) значно менша.

У спектрі люмінесценції комплексу Nd(etacac)<sub>2</sub>OH·H<sub>2</sub>O (рис. 12, в) 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 ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ).

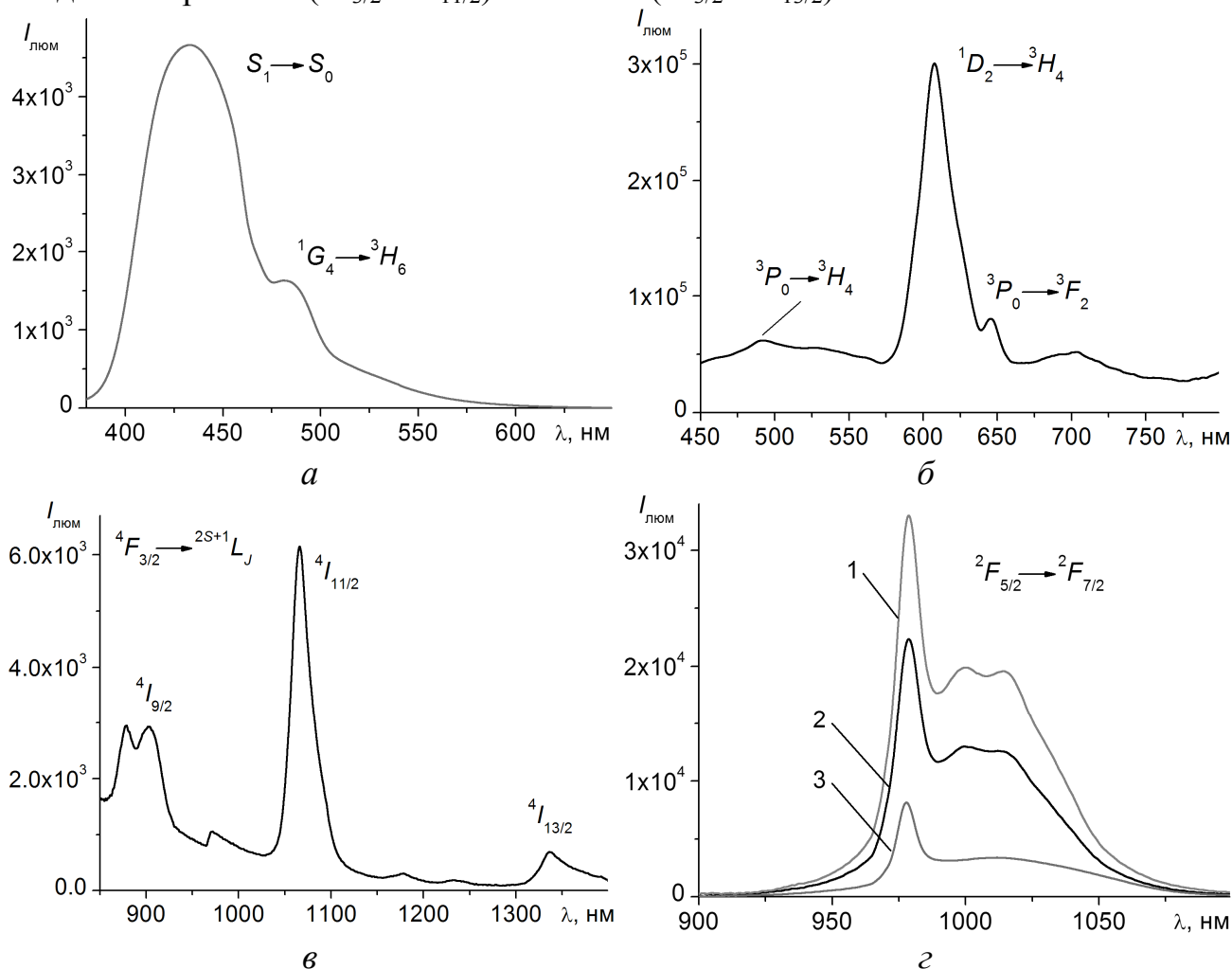


Рисунок 12 – Спектри люмінесценції комплексів у твердому стані при 298 К: *a* –  $\text{Tm}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\lambda_{36.} = 360$  нм); *б* –  $\text{Pr}(\text{mrhpdp})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\lambda_{36.} = 364$  нм); *в* –  $\text{Nd}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\lambda_{36.} = 358$  нм); *г* –  $\text{Yb}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{Yb}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (2),  $\lambda_{36.} = 308$  нм,  $\text{Yb}(\text{mrhpdp})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3),  $\lambda_{36.} = 358$  нм.

У спектрах люмінесценції координаційних сполук  $\text{Yb}(\text{III})$  з  $\beta$ -кетоестерами та  $\text{mrhpdp}$  (рис. 12, *г*) у діапазоні 925–1075 нм присутня смуга переходу  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  з максимумом при 979 (комплекси з  $\text{meacac}$  і  $\text{etacac}$ ) або 978 нм ( $\text{Yb}(\text{mrhpdp})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Знайдені величини квантового виходу зменшуються в ряду  $\text{Yb}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O} > \text{Yb}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O} > \text{Yb}(\text{mrhpdp})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і становлять 0,103 %, 0,069 % і 0,022 % відповідно, що вказує на більш жорстку структуру  $\beta$ -кетоестератів у порівнянні з  $\beta$ -дикетонатами.

## ВИСНОВКИ

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

1. Досліджено комплексоутворення іонів Ln(III) з алифатичними 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  $\text{LnL}_n$  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 алифатичними 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 Ln(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),  $\text{CO}_2$  та вода, а кінцевими твердими продуктами розкладу в залежності від температури є оксокарбонат  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  ( $t \approx 500$  °C) або оксид  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $t \approx 850$  °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 [OCCCO] комплексів Ln(III) з β-кетоестерами менший, ніж у відповідних ацетилацетонатах, при цьому при збільшенні порядкового номера Ln(III) спостерігається зменшення величини спряження в хелатних фрагментах β-кетоестератів та її зростання в естерній групі лігандів внаслідок посилення полярируючої дії центрального іона при зменшенні його радіуса.

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

- для Yb(III) інтенсивність люмінесценції вища в комплексах з β-кетоестерами;
- в комплексах Tm(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 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. хім. 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, 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. (*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. хім. 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)  $\beta$ -diketonates as a precursors of NIR-emitting materials / A.M. Mishchenko, O.S. Berezhnytska, O.K. Trunova // Abstracts of 9<sup>th</sup> 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  $\beta$ -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 11<sup>th</sup>

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. **Мищенко 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 О-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).

### АНОТАЦІЯ

**Мищенко А.М.** Вплив природи замісників та електронної будови металу на склад, стійкість та властивості β-дикарбонільних комплексів лантанідів.

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).

Методом рН-потенціометрії та електронної спектроскопії поглинання досліджено комплексоутворення іонів Ln(III) з ацетилацетоном, метил-, етил- і алілацетоацетатом (31 система метал–ліганд, 21 з яких досліджено вперше) у водно-органічних розчинниках. Встановлено склад, стійкість, області існування та спектральні характеристики комплексів різного лігандного складу. 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. 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 синтезовано 19 комплексів Ln(III) з аліфатичними β-кетоестерами загальної формули  $\text{LnL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O} / \text{La}(\text{meacac})_2\text{X}\cdot n\text{CH}_3\text{OH}$  (L = meacac, etacac, alacac; X = NO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COO; n = 1, 2) та 3 комплекси з метакрилацетофеноном  $\text{Ln}(\text{mphpd})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Ln = Pr, Ho, 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 досліджено термодеструкцію комплексів La(III) з аліфатичними β-кетоестерами в інтервалі температур 25–900 °С в атмосфері гелію, встановлено основні газоподібні (низькомолекулярні альдегіди, кетони, спирти,

вуглекислий газ, вода) та тверді (оксокарбонат або оксид лантану) продукти піролізу.

У наближенні PBE0/ECRP46(60)MWB+DZV(d,p) вперше проведено нормально-координатний аналіз *моно*-комплексів La(III) і Lu(III) з метил-, етил- і алілацетоацетатом, на підставі якого виконано віднесення смуг коливань лігандів у експериментальних ІЧ-спектрах  $\beta$ -кетоестератів Ln(III) в діапазоні 400–1700  $\text{cm}^{-1}$ . Показано, що величина спряження в хелатних циклах комплексів Ln(III) з  $\beta$ -кетоестерами менша, ніж в аналогічних  $\beta$ -дикетонатах. Встановлено, що в  $\beta$ -кетоестератах Ln(III) при збільшенні порядкового номера металу спостерігається зростання величини  $\pi$ -електронної делокалізації в естерній C(O)O-групі лігандів внаслідок посилення поляризуючої дії центрального іона.

**Ключові слова:** комплекси лантанідів,  $\beta$ -кетоестери, константи утворення, надчутливі переходи, люмінесценція, ІЧ-спектри, термічний аналіз.

## АННОТАЦІЯ

**Мищенко А.М. Влияние природы заместителей и электронного строения металла на состав, устойчивость и свойства  $\beta$ -дикарбонильных комплексов лантанидов.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, 2018.

Диссертация посвящена синтезу и исследованию комплексов лантанидов с  $\beta$ -кетозэфирами и  $\beta$ -дикетонами и установлению корреляций между составом, устойчивостью и свойствами полученных соединений в зависимости от природы заместителей в  $\beta$ -дикарбонильном лиганде и электронного строения ионов Ln(III).

Методом рН-потенциометрии и электронной спектроскопии поглощения исследовано комплексообразование ионов Ln(III) с ацетилацетоном, метил-, этил- и аллилацетоацетатом (31 система металл–лиганд, 21 из которых исследована впервые) в водно-органических растворителях. Определены состав, устойчивость, области существования и спектральные характеристики комплексов разного лигандного состава. Показано, что  $\beta$ -кетозэстераты Ln(III) более устойчивы по сравнению с соответствующими ацетилацетонатами, что обусловлено большим вкладом ковалентной составляющей в связь металл–лиганд за счет большей поляризуемости  $\beta$ -кетозэстератных анионов. Определены стандартные теплоты реакций образования *моно*- и *бис*-комплексів La(III), Nd(III), Gd(III), Ho(III) и Lu(III) с метилацетоацетатом в растворе.

В твердом состоянии синтезированы 19 комплексов Ln(III) с алифатическими  $\beta$ -кетозэфирами общей формулы  $\text{LnL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O} / \text{La}(\text{meacac})_2\text{X}\cdot n\text{CH}_3\text{OH}$  ( $\text{L} = \text{meacac}$ ,  $\text{etacac}$ ,  $\text{alacac}$ ;  $\text{X} = \text{NO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}$ ;  $n = 1, 2$ ) и 3 комплекса с метакрилацетофеноном  $\text{Ln}(\text{mphpd})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Yb}$ ), 15 из которых получены впервые. Методами химического и термического анализа, ИК-спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения и люминесцентной спектроскопии установлены их состав, строение, термические и спектрально-люминесцентные свойства.



Методом TGA-MS исследована термодеструкция комплексов La(III) с алифатическими  $\beta$ -кетоефирами в интервале температур 25–900 °С в атмосфере гелия, определены основные газообразные (низкомолекулярные альдегиды, кетоны, спирты, углекислый газ, вода) и твердые (оксокарбонат или оксид лантана) продукты пиролиза.

В приближении PBE0/ECР46(60)MWB+DZV(d,p) впервые проведен нормально-координатный анализ *моно*-комплексов La(III) и Lu(III) с метил-, этил- и аллилацетоацетатом, на основании которого произведено отнесение полос колебаний лигандов в экспериментальных ИК-спектрах  $\beta$ -кетоестератов Ln(III) в диапазоне 400–1700 см<sup>-1</sup>. Показано, что величина сопряжения в хелатных циклах комплексов Ln(III) с  $\beta$ -кетоефирами меньше, чем в аналогичных  $\beta$ -дикетонатах. Установлено, что в  $\beta$ -кетоестератах Ln(III) при увеличении порядкового номера металла наблюдается возрастание величины  $\pi$ -электронной делокализации в эфирной C(O)O-группе лигандов вследствие усиления поляризующего действия центрального иона.

**Ключевые слова:** комплексы лантанидов,  $\beta$ -кетоефиры, константы образования, сверхчувствительные переходы, люминесценция, ИК-спектры, термический анализ.

## SUMMARY

***Mishchenko A.M. Effect of substituents and electronic structure of metal on composition, stability and properties of the lanthanide  $\beta$ -dicarbonyl complexes.***

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  $\beta$ -ketoesters and  $\beta$ -diketones and determination of correlations between composition, stability and properties of obtained compounds depending on the nature of substituents in the  $\beta$ -dicarbonyl ligand and the electronic structure of the Ln(III) ions.

The complexation of the Ln(III) ions with acetylacetone, methyl, ethyl and allyl acetoacetate in the mixed water-organic solvents (31 metal–ligand systems, among which 21 were considered for the first time) was studied by pH-potentiometry and absorption spectroscopy. Composition, stability, existence ranges and spectral characteristics of complexes with different ligand composition were determined. It was shown that the Ln(III)  $\beta$ -ketoesterates are more stable in comparison with corresponding acetylacetonates because of greater value of covalent contribution in the metal–ligand bond due to higher polarizability of the  $\beta$ -ketoesterate ligands. The standard heats of formation reactions of *mono*- and *bis*-complexes of La(III), Nd(III), Gd(III), Ho(III) and Lu(III) with methyl acetoacetate in solution are evaluated.

In the solid state 19 Ln(III) complexes with aliphatic  $\beta$ -ketoesters of general formula LnL<sub>2</sub>OH·H<sub>2</sub>O / La(meacac)<sub>2</sub>X·nCH<sub>3</sub>OH (L = meacac, etacac, alacac; X = NO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COO; n = 1, 2) and 3 complexes with methacrylacetophenone Ln(mphpd)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (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 the La(III) complexes with aliphatic  $\beta$ -ketoesters was studied by TGA-MS in the temperature range of 25–900 °C in the helium dynamic atmosphere. Main gaseous (low-molecular aldehydes, ketones, alcohols, carbon dioxide, water) and solid (lanthanum oxycarbonate or oxide) products of pyrolysis were identified.

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)  $\beta$ -ketoesterates in the 400–1700  $\text{cm}^{-1}$  region was made. It was shown that the degree of conjugation in the chelate rings of the Ln(III) complexes with  $\beta$ -ketoesters is lower in comparison with corresponding  $\beta$ -diketones. It was found that the value of  $\pi$ -electronic delocalization in the ligand esteric C(O)O group of the Ln(III)  $\beta$ -ketoesterates increases in the lanthanide series due to increase of polarization ability of the Ln(III) ion.

**Keywords:** lanthanide complexes,  $\beta$ -ketoesters, formation constants, hypersensitive transitions, luminescence, IR spectra, thermal analysis.