

УДК: 546.65.386

© 1991 г.

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (III)

Мартыненко Л. И.

Обсуждаются причины неподчинения хелатных комплексных соединений редкоземельных элементов закономерности тетрадного «дубль-вэ» эффекта. В основу рассмотрения положена концепция ионной связи металл–лиганд в комплексных соединениях РЗЭ. С этой точки зрения обсуждается взаимное влияние лигандов в низших, высших, полиядерных и разнолигандных комплексах, образованных лигандами низкой, средней и высокой дентатности. Вопросы межмолекулярного взаимодействия комплексов разного строения рассмотрены в связи с задачами варьирования летучести хелатов и их селективности в процессах сублимации и осаждения. Доказывается, что причиной нерегулярного изменения свойств комплексных соединений РЗЭ в зависимости от величины ионного радиуса РЗЭ является их структурная перестройка, происходящая на различных участках ряда РЗЭ для лигандов разного строения.

Библиография – 38 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1969
II. «Тетрадный» эффект и природа химической связи в координационных соединениях редкоземельных элементов	1970
III. Доказательства наличия ковалентного вклада в химическую связь РЗЭ(III)–лиганд	1974
IV. Взаимное влияние лигандов и центральных ионов в однороднолигандных и полиядерных комплексах РЗЭ(III)	1981
V. Взаимное влияние лигандов в разнороднолигандных комплексах РЗЭ	1984
VI. Межмолекулярное взаимодействие в комплексах РЗЭ с полидентатными органическими лигандами	1990
VII. Причины различного характера изменения свойств хелатов в ряду РЗЭ	199
VIII. Заключение	1995

7

I. ВВЕДЕНИЕ

В обзорах [1, 2], опубликованных ранее, подчеркивалось, что спецификой комплексных соединений редкоземельных элементов (Sc, Y, La, Ce–Lu) является преимущественно ионный характер связи между центральным ионом РЗЭ(III) и лигандом. Важнейшее следствие ионной природы связи – высокое и переменное координационное число РЗЭ [3]. За последнее десятилетие были получены новые доказательства правильности такого подхода к анализу природы связи в комплексных соединениях РЗЭ: реальной является ионная связь с некоторым ковалентным вкладом. Однако активное обсуждение вопроса о размерах ковалентного вклада в химическую связь металл–лиганд в такого рода соединениях пока не привело исследователей к единому решению. Поэтому мы в настоящем обзоре обращаем особое внимание именно на данный аспект координационной химии РЗЭ.

Проблемы комплексообразования РЗЭ(III) рассматриваются на примере комплексных соединений с органическими лигандами различных классов (ниже приведены обозначения этих лигандов):

а) Аминокарбоновые кислоты:

H₄EDTA — этилендиаминтетрауксусная кислота
H₅DTPA — диэтилентриаминпентауксусная кислота
H₂EDDA — этилендиаминдиуксусная кислота
H₃NTA — нитрилотриуксусная кислота
H₂IMDA — иминодиуксусная кислота
Hal — α -аланин
HGl — аминоуксусная кислота (глицин)

б) Карбоновые и оксикарбоновые кислоты:

HA — ацетилацетон
HDPM — дипивалоилметан
HPiv — пивалевая кислота

в) β -Дикетоны:

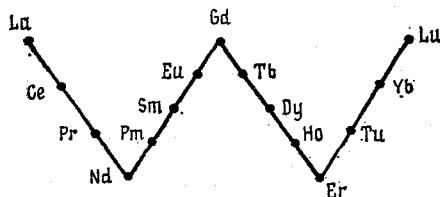
HA — ацетилацетон
HDPM — дипивалоилметан
HPTFA — пивалоилтрифторацетон
HAcim — ацетилацетонимин

г) Нейтральные лиганда с азотными и кислородными донорными атомами:

phen — *o*-фенантролин
dipy — α,α' -дипиридин
Py — пиридин
DMSO — диметилсульфоксид
MESO — метилэтилсульфоксид
DMFA — диметилформамид
THF — тетрагидрофuran
GMPTA — гексаметиленфосфортриамид
TPPO — трифенилфосфиноксид
TBP — трибутилфосфат
3(4)-Pic — 3(4)-пиколин

II. «ТЕТРАДНЫЙ» ЭФФЕКТ И ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Напомним, что тетрадный эффект состоит в периодическом изменении свойств соединений в 15-членном ряду La, Ce—Lu [4, 5], что позволяет разбить этот ряд на 4 «тетрады», отвечающие четырем прямым отрезкам в букве «W»:



Авторы многих опубликованных за последние годы исследований по химии соединений РЗЭ, в том числе комплексных, стремятся подтвердить во что бы то ни стало наличие тетрадного эффекта (или, что то же

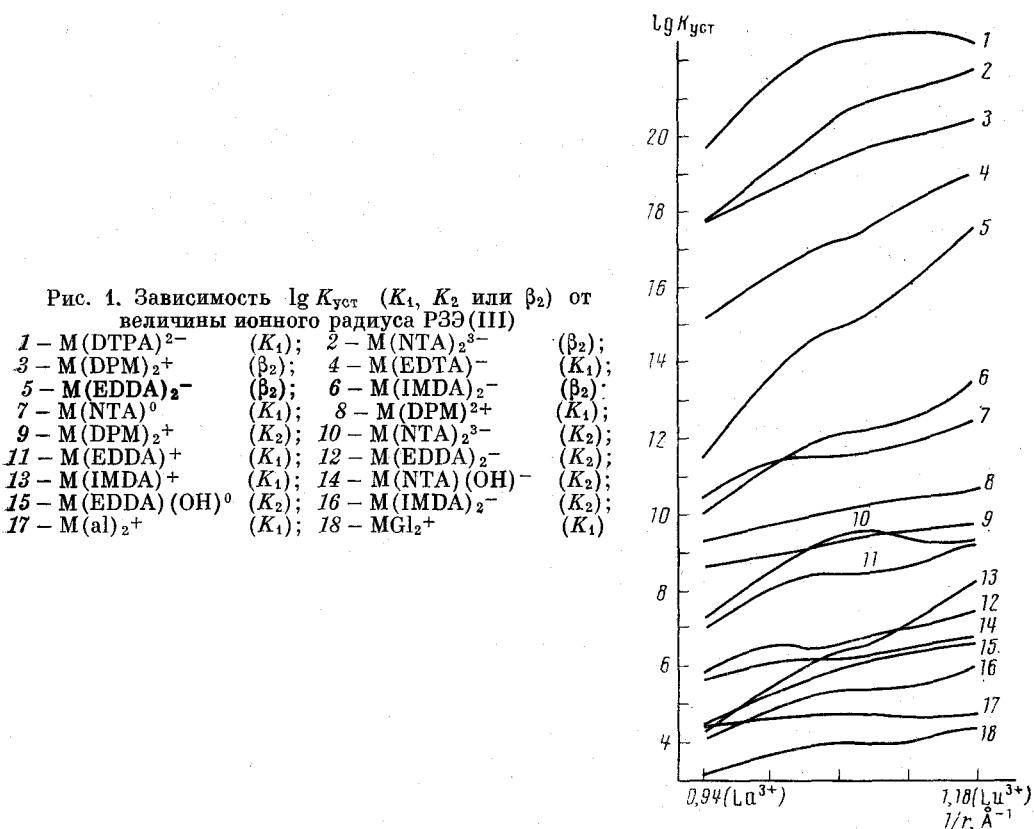


Рис. 1. Зависимость $\lg K_{уст}$ (K_1 , K_2 или β_2) от величины ионного радиуса РЗЭ(III)

1 – M(DTPA) ²⁻	(K_1);	2 – M(NTA) ₂ ³⁻	(β_2);
3 – M(DPM) ₂ ⁺	(β_2);	4 – M(EDTA) ⁻	(K_1);
5 – M(EDDA) ₂ ⁻	(β_2);	6 – M(IMDA) ₂ ⁻	(β_2);
7 – M(NTA) ⁰	(K_1);	8 – M(DPM) ²⁺	(K_1);
9 – M(DPM) ₂ ⁺	(K_2);	10 – M(NTA) ₂ ³⁻	(K_2);
11 – M(EDDA) ⁺	(K_1);	12 – M(IMDA) ₂ ⁻	(K_2);
13 – M(IMDA) ⁺	(K_1);	14 – M(NTA)(OH) ⁻	(K_2);
15 – M(EDDA)(OH) ⁰	(K_2);	16 – M(IMDA) ₂ ⁻	(K_2);
17 – M(al) ₂ ⁺	(K_1);	18 – Mg ₂ ⁺	(K_1)

самое, «дубль-вэ» (W)-эффекта, «дубль—дубль»-эффекта), полагая, что его обнаружение прямо указывает на достоверность полученных новых результатов. Вместе с тем такая позиция неправомерна, поскольку изменение в ряду РЗЭ свойств комплексных соединений, особенно, если их строение сложно, отнюдь не всегда имеет W-образный характер. В [6, с. 185] читаем: ...«имеется лишь несколько лигандов, для которых «правильности» наблюдаются во всем ряду РЗЭ, и имеется много лигандов, для которых такие правильности наблюдаются хотя бы для части ряда».

Необходимо отметить, кроме того, что даже если W-образная зависимость в координатах «свойство—атомный номер РЗЭ» проявляется, то в других координатах, например «свойство — ионный радиус РЗЭ(III)», зависимость носит не W-образный, а монотонный характер.

Для примера рассмотрим зависимость $\lg K_{уст}$ комплексонатов РЗЭ, образованных полиамино-поликарбоновыми кислотами, от величины, обратной ионному радиусу РЗЭ(III). Как видно из рис. 1 [7, 8], в этом случае W-закономерность не проявляется, кривые чаще всего имеют монотонный характер, а иногда, например в случае лиганда EDTA, зависимость $\lg K_{уст}$ от $1/r$ является практически прямолинейной.

Последнее обстоятельство имеет, на наш взгляд, принципиальное значение и указывает, прежде всего, на преобладающее ионный характер связи в комплексных соединениях РЗЭ, поскольку именно сила кулоновского взаимодействия, определяющая прочность комплексных соединений (КС), обратно пропорциональна расстоянию (его квадрату) между взаимодействующими центрами положительного (катион РЗЭ) и отрицательного (лиганд) заряда, зависящему от r .

На рис. 2 [6] показана зависимость свойств комплексных соединений РЗЭ не от $1/r$, а от атомного номера РЗЭ. Обращает на себя внимание

симбатный W-ход средних значений свободной энергии комплексообразования ($\Delta\bar{G}$) и ионных радиусов. Это свидетельствует о том, что именно величина ионного радиуса является основным фактором, определяющим свойства соединений РЗЭ, в том числе величину $\Delta\bar{G}$ комплексообразования. Так как обе величины изменяются в ряду РЗЭ W-образно, очевидно, что зависимость $\Delta\bar{G}$ от r будет отличаться от W-образной. Фактически тот же вывод был сделан в монографии [6]. Поскольку все описываемые свойства, по мнению авторов [6], отражают лантаноидное¹ сжатие, то, следовательно, это сжатие не является плавной функцией Z (атомного номера).

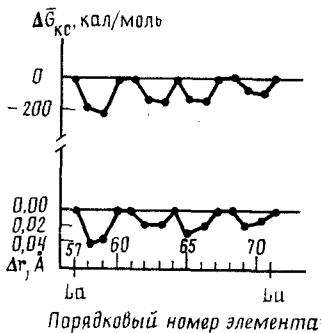


Рис. 2. Зависимость средних значений свободной энергии комплексообразования $\Delta\bar{G}_{\text{кс}} = \Delta G_{\text{эксп}} - \Delta G_{\text{интер}}$ (а) и ионных радиусов РЗЭ $\Delta r = r_{\text{эксп}} - r_{\text{интер}}$ (б) от атомного номера элемента [6]

Таким образом, можно принять, что основная причина W-эффекта — определяющее влияние изменений радиуса (атомов, ионов) в ряду РЗЭ на свойства соединений. Следовательно, W-образно в зависимости от атомного номера изменяются те свойства, которые зависят от величины ионного радиуса РЗЭ(III), т. е. имеют ионную природу.

Превращение W-образной зависимости в монотонную (иногда прямолинейную) при замене координаты «атомный номер» на координату «ионный радиус» (рис. 1) свидетельствует именно о преобладании ионного вклада в химическую связь в комплексных соединениях РЗЭ. Более того, отклонение от прямолинейной (в идеале) зависимости в координатах «свойство—радиус» можно квалифицировать как следствие наложения других факторов — прежде всего, влияния стереохимических затруднений, ковалентного вклада, изменения структуры соединений в ряду РЗЭ.

В этом смысле построение графиков зависимости какого-либо свойства соединений РЗЭ в координатах «свойство — атомный номер» малоинформативно, поскольку при этом все эффекты «забывает» зависимость рассматриваемого свойства от ионного радиуса. Если же построение графика ведется в координатах «свойство — ионный радиус», то фиксируются, прежде всего, те факторы, которые специфичны для данной системы, а не для ряда РЗЭ вообще. Так, нерегулярности на кривых $\lg K_{\text{уст}} = f(1/r)$ (рис. 1) указывают [7, 8], в каком месте ряда РЗЭ происходят изменения в строении комплексов РЗЭ и как влияет ковалентный вклад на прочность комплексов, если их строение в основном определяется ионным вкладом.

Зависимость свойств комплексных соединений РЗЭ, например их устойчивости, от ионного радиуса имеет хорошо интерпретируемый физический смысл, который сводится к тому, что уменьшение ионного радиуса центрального иона-комплексообразователя делает более прочной связь металла-лиганд в комплексном соединении. Этот вывод вытекает из про-

¹ Правильно «лантаноидное», а не «лантаноидное» сжатие [9, с. 10] (Прим. автора).

стой поляризационной теории Фаянса (см., например, [9, с. 25–40]), согласно которой поляризующее действие, оказываемое на лиганда катионами РЗЭ(III), имеющими жесткую наружную электронную оболочку «благородногазового» строения ($5s^25p^6$), увеличивается от La^{3+} к Lu^{3+} (и от La^{3+} к Sc^{3+}) благодаря возрастанию плотности положительного заряда на этих катионах. В результате неизбежно «сближение» центрального иона и лиганда, приводящее к усилению электростатического взаимодействия металл–лиганд и одновременно к возрастанию ковалентного вклада в химическую связь (особенно, если лиганд или его отдельные функциональные группы обладают способностью поляризоваться).

Заметим, что ионы РЗЭ(III), имея оболочку благородного газа, могут предоставить лигандам для образования донорно-акцепторной связи ковалентного типа только энергетически невыгодные вакантные $5d$ -, $6s$ - и $6p$ -орбитали и неполностью занятые $4f$ -орбитали, находящиеся в значительной мере под экраном $5s^25p^6$ -электронов. Небольшая доля участия $4f$ -орбиталей в образовании комплексных соединений хорошо установлена. Доказательством служат, например, малые сдвиги полос поглощения в электронных спектрах РЗЭ даже при образовании очень прочных комплексных соединений с полидентатными лигандаами [8, с. 5–23, 65–76], а также низкая устойчивость комплексов РЗЭ(III) с монодентатными лигандаами (в том числе, с лигандаами самого сильного поля, такими как CN^- , CO и др.). Только хелатный эффект, возникающий при образовании комплексов РЗЭ с полидентатными лигандаами, «спасает положение» и существенно повышает устойчивость комплексов РЗЭ(III): например, константы устойчивости комплексонатов $\text{Nd}(\text{III})$ с EDTA^{4-} и DTPA^{5-} составляют соответственно 10^{16} и 10^{22} .

Вместе с тем, из-за того, что сопротивление между ионным и ковалентным вкладами в химическую связь РЗЭ(III) – лиганд часто определяют неточно, выбор координат при рассмотрении зависимости свойств комплексов от положения центрального атома в ряду РЗЭ во многих работах проводится необоснованно.

Например, из [10, с. 205] мы узнаем, что «дополнительные эффекты стабилизации в результате влияния поля лигандов и спин-орбитального взаимодействия определяются числом f -электронов, поэтому правильной корреляцией для выявления *всех* эффектов, определяющих энергию связи, является зависимость от числа f -электронов, т. е. от атомного номера РЗЭ». Возникает вопрос: если $4f$ -электроны влияют именно на «*дополнительные*» эффекты стабилизации комплекса (с чем можно согласиться), то почему правильной будет корреляция прочности *всей химической связи* от числа f -электронов, а не от параметров, определяющих основной (ионный) вклад в химическую связь? На наш взгляд, здесь допускается ошибка, что говорит о необходимости внимательного обсуждения природы химической связи в комплексах РЗЭ с учетом вновь полученных данных.

Неколичественность простого поляризационного подхода, основанного на правилах Фаянса (или на современном, однако тоже неколичественном, правиле Пирсона о жестких и мягких кислотах и основаниях [11]), обычно не мешает получению правильного прогноза основных тенденций изменения свойств в том или ином ряду химических соединений, если этот ряд выбран верно. На наш взгляд, ряд РЗЭ – идеальный объект, подтверждающий плодотворность такого подхода. В связи с этим концепция,ложенная нами в основу дальнейшего рассмотрения свойств и строения комплексных соединений РЗЭ, может быть сформулирована следующим образом:

1. Комплексные соединения заданного состава в ряду La , Ce – Lu и La – Y – Sc построены, в основном, за счет ионного взаимодействия катио-

нов РЗЭ(III) и лигандов, причем прочность ионной связи увеличивается в этих рядах по мере уменьшения радиуса РЗЭ(III).

2. Ковалентный вклад в химическую связь РЗЭ(III) — лиганд в соответствии с правилами Фаянса увеличивается с ростом поляризующего действия катионов РЗЭ(III), т. е. от La^{3+} к Lu^{3+} и от La^{3+} к Sc^{3+} .

3. Наличие W-эффекта, проявляющегося при рассмотрении зависимости каких-либо свойств соединений РЗЭ от атомного номера РЗЭ, доказывает преимущественно ионную природу химической связи в этих соединениях. Неподчинение большинства комплексов РЗЭ(III) W-закономерности указывает на существование эффектов, усложняющих простую ионную модель комплекса: это больший или меньший ковалентный вклад, изменение строения комплекса данного состава на том или ином участке ряда РЗЭ, действие стерических затруднений, ослабляющих химическую связь и др.

III. ДОКАЗАТЕЛЬСТВА НАЛИЧИЯ КОВАЛЕНТНОГО ВКЛАДА В ХИМИЧЕСКУЮ СВЯЗЬ РЗЭ(III) — ЛИГАНД

Преимущественно ионный характер химической связи в комплексных соединениях РЗЭ сомнений не вызывает. Однако важное значение имеет оценка глубины ковалентного взаимодействия катиона РЗЭ(III) с лигандами. Простая поляризационная модель Фаянса прогнозирует, как уже указывалось, рост ковалентного (и ионного одновременно) вклада в химическую связь металл—лиганд по мере уменьшения ионного радиуса РЗЭ. Вместе с тем имеется ряд публикаций, где напротив, соединения легких лантанидов, т. е. РЗЭ с максимальным радиусом, рассматриваютя как имеющие наибольший ковалентный вклад.

Так, Тананаев и сотр. [6, с. 186] указывают, что «сжатие f -орбиталей происходит быстрее в первой половине ряда элементов и замедляется во второй в связи с уменьшением обменных взаимодействий (из-за уменьшения числа неспаренных электронов) в ряду f^7-f^{14} ». Отсюда делается вывод, что f -орбитали активнее участвуют в образовании химических связей в первой половине ряда РЗЭ, а во второй половине ряда они мало активны.

Такой вывод авторы [6] подтверждают данными о более быстром уменьшении средних молярных объемов элементарных ячеек в первой половине ряда РЗЭ, нежели во второй. По нашему мнению, этот вывод неточен, поскольку очевидно, что быстрое «заглубление» f -орбиталей в начале ряда РЗЭ определяет быстрое уменьшение молярных объемов потому, что быстро уменьшается ионный радиус, а размер ковалентного вклада в химическую связь такой ход рассуждений не учитывает.

К такому же неточному, на наш взгляд, выводу приходит и Н. А. Костромина [10]. Сопоставление величин энталпийного и энтропийного вкладов в термодинамическую характеристику стабильности комплексных соединений f - и d -элементов [10, с. 195 и далее] приводит автора к заключению о большем энталпийном вкладе в энергию образования комплексов d -элементов и большем энтропийном вкладе в энергию образования комплексов f -элементов с примерно той же константой устойчивости. Затем, проведя многоступенчатые расчеты, где используются данные различных по точности методов исследования — электронной спектроскопии, термохимии, рН-метрии — автор приходит к выводу, что ...«для элементов цериевой подгруппы ковалентная составляющая дает существенный вклад в энергию связи комплекса» [10, с. 216]. Для РЗЭ иттриевой подгруппы такой расчет не проводился, но весь ход рассуждений Костроминой [10] подводит читателя к мысли, что ковалентный вклад в

химическую связь тяжелых РЭ с полидентатными лигандами относительно невелик.

Мы уже говорили о том, что простой поляризационный подход прогнозирует закономерность, обратную той, которая принята авторами монографий [6] и [10]. Новые экспериментальные данные, как будет показано ниже, подтверждают правильность «поляризационного» прогноза.

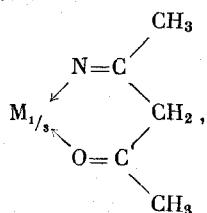
Можно назвать большое число физико-химических методов, способных фиксировать ковалентный вклад в химическую связь РЭ(III)–лиганд. Мы остановимся на результатах, полученных методом фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС), ИК-спектроскопии и в кинетических исследованиях.

1. Фотоэлектронная спектроскопия

Основы метода ФЭС изложены в работах [12, 13]. Исследование β -дикетонатов РЭ, выполненное В. И. Вовной с соавт. [14], показало уменьшение ковалентности связи металл–лиганд по мере роста радиуса центрального иона в следующем ряду *трис*-ацетилацетонатов: $\text{ScA}_3 > \text{LuA}_3 > \text{YA}_3$. При этом отмечается, что рост радиуса центрального атома в *трис*-ацетилацетонатах *d*-элементов подгруппы железа (Fe(III)–Ru(III)–Os(III)) вызывает обратный эффект – увеличение ковалентного вклада. Заметим, что такая закономерность находится в полном соответствии с правилами Фаянса, согласно которым ионы с благородногазовой электронной оболочкой, например РЭ(III), увеличивают свое поляризующее действие с уменьшением радиуса, а ионы с недостроенной (как в подгруппе Fe) или полностью завершенной 18-электронной оболочкой поляризуют (и поляризуются) тем сильнее, чем больше их радиус. Поскольку ковалентная связь может рассматриваться как результат поляризационного возмущения центральным ионом соответствующих лигандов, приведенные выше ряды совпадают с предсказанными простой поляризационной теорией.

Такой же, как для *трис*-ацетилацетонатов РЭ(III), результат был получен методом ФЭС для *трис*-дипивалоилметанатов РЭ(III) состава $M(\text{DPM})_3$. Фотоэлектронные спектры $M(\text{DPM})_3$ указывают на большую донорную силу дипивалоилметана, по сравнению с ацетилацетоном: в случае $M(\text{DPM})_3$ в валентной зоне фиксируются дополнительные связывающие молекулярные орбитали, а верхние MO «выталкиваются» из валентной зоны. Как и для ряда *трис*-ацетилацетонатов РЭ(III), в ряду *трис*-дипивалоилметанатов РЭ(III) в ФЭ-спектрах наблюдается смещение сигналов на 0,2–0,3 эВ в сторону высоких значений потенциалов ионизации вследствие возрастания ковалентности связей и изменения геометрии $M(\text{DPM})_3$ с уменьшением ионного радиуса РЭ(III) [14, с. 149]. Наименьший ковалентный вклад в химическую связь металл–лиганд среди изученных дипивалоилметанатов РЭ(III) зафиксирован для $\text{Pr}(\text{DPM})_3$, в спектре которого расщепление MO (признак ковалентности) не обнаружено.

Существенный интерес представляет также сопоставление ФЭС ацетилацетонатов и ацетилацетониминатов РЭ. Как показано в работе [15], где впервые удалось получить ацетилацетониминаты РЭ состава $M(\text{Acim})_3$ с хелатными циклами



замещение одного из атомов кислорода шестичленных хелатных циклов в $M A_3$ на атом азота в $M(Acim)_3$ вызывает изменения в ФЭ-спектрах, указывающие на относительно большой ковалентный вклад в химическую связь M^{3+} с $Acim^-$. Из рис. 3 [15, с. 87] видно, что, действительно, расщепление сигналов в ФЭС комплекса $Lu(Acim)_3$ значительно превышает таковое в спектре LuA_3 .

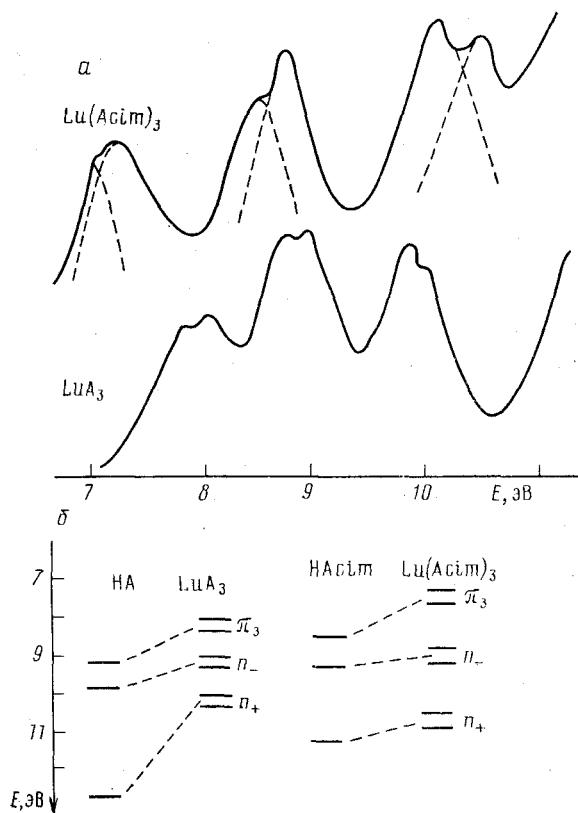


Рис. 3. Фотоэлектронные спектры ацетилацетоната и ацетилацетонимината лютения (а); сравнение энергии орбиталей «свободных» лигандов (НА; НAcim) и тех же лигандов в комплексах Lu (по данным ФЭС) (б) [15]

Этот факт хорошо согласуется с общими положениями поляризационной теории, согласно которой атомы азота (один из двух донорных атомов в лиганде $Acim^-$) сильнее поляризуются и, следовательно, образуют более прочную ковалентную связь, чем атомы кислорода (в лиганде A^-) при прочих равных условиях. Отметим, однако, что термодинамическая, а поэтуому и химическая устойчивость соединений типа $M(Acim)_3$ меньше, чем соединений MA_3 . Так, ацетилацетониминаты РЗЭ неустойчивы на воздухе, быстро гидролизуются, теряют летучесть. К тому же, для РЗЭ цериевой подгруппы ацетилацетониминаты трудно выделить в индивидуальном состоянии [15]. По-видимому, больший ковалентный вклад (из-за замены донорного атома О на N) в химическую связь в $M(Acim)_3$ сопровождается ослаблением кулоновского взаимодействия металл — лиганд, которое, как уже говорилось, является основным компонентом химической связи во всех комплексных соединениях РЗЭ (III).

Метод ФЭС, как видно из предыдущего, дает прямое доказательство наличия ковалентного вклада в химическую связь центральных ионов РЭ(III) с лигандами, а также показывает усиление этого вклада по мере уменьшения ионного радиуса в ряду РЭ. На наш взгляд, эти данные имеют принципиальное значение для развития координационной химии РЭ.

2. ИК-Спектроскопическое исследование комплексных соединений РЭ

В литературе имеется большая информация об ИК-спектрах комплексных соединений РЭ. К сожалению, полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям связей М—О, М—N, расположены в низкочастотной области ИК-спектра ($<400 \text{ см}^{-1}$) и, как правило, недостаточно характеристичны из-за взаимодействия этих колебаний со скелетными колебаниями полидентатного органического лиганда. Эти полосы имеют размытые контуры, их отнесение и анализ затруднены. Поэтому обычно тип связи металл—лиганд оценивают по тому, как влияет на положение полос поглощения в спектре «свободного» лиганда образование координационной связи с катионом M^{n+} [8, с. 76–102]. Как показали многочисленные исследования, в спектрах комплексных соединений РЭ(III) с кислород- и азот-донорными лигандами, например с комплексонами, полосы поглощения валентных колебаний лиганда, принадлежащие связи С—O, как правило, не смещаются по сравнению с их положением в спектре «свободного» лиганда (например, в спектре натриевых солей комплексонов, которые обычно [8] принимают за модель комплексоната с ионными связями). Это указывает на ионный тип связи РЭ(III)—атом кислорода лиганда. Напротив, полосы поглощения, отвечающие колебаниям связей N—H и C—H в лиганде, в спектрах хелатов, имеющих связь РЭ(III)—атом азота, испытывают смещение, что доказывает образование частично ковалентной связи центрального иона с донорным атомом азота. По-видимому, атом азота, обладающий большей «мягкостью», чем жесткий сильно электроотрицательный донорный атом кислорода, испытывает под действием РЭ(III) поляризационное смещение электронной плотности, распространяющееся по связям в лиганде, сопряженным со связью РЭ(III)—атом азота. Важность ИК-спектроскопического анализа строения комплексонатов подтверждается, например, данными табл. 1, где показано, что полосы $\nu(C-N)$ и $\nu(N-H)$ комплексоната РЭ(III), образованного иминодиуксусной кислотой, принадлежащие иминодиацетатному лиганду, смещаются по сравнению с их положением в спектре «ионного» иминодиацетата натрия сильнее всего в спектрах монокомплексонатов РЭ, слабее в спектре бис-иминодиацетата и совсем слабо в спектре трис-иминодиацетата, где поляризующее действие центрального иона РЭ(III) «поглощается» уже тремя иминодиацетатными лигандами и поэтому является слабым [16].

Таким образом, ИК-спектроскопический метод не только указывает на частично ковалентный характер связи металл—лиганд, но и позволяет характеризовать относительную прочность этой связи в рядах генетически связанных соединений.

Проиллюстрируем возможности ИК-спектроскопии на примере β -дикетонатов РЭ(III). Как видно из табл. 2, смещение полосы валентных колебаний $\nu(C=O)$ в область низких частот в спектрах трис-ацетилацетонатов РЭ(III) максимально для безводных соединений состава MA_3 .

Низкочастотное положение полосы $\nu(C=O)$ свидетельствует о том, что связь C=O наиболее существенно ослаблена комплексообразованием, когда в координационную сферу РЭ(III) входят только ацетилацетонат-ионы. Введение во внутреннюю сферу дополнительных нейтральных ли-

Таблица 1

ИК-Спектры иминодиацетатов РЗЭ [16]

Соединение	$\nu(\text{N}-\text{H})$, cm^{-1}	$\Delta\nu^*(\text{N}-\text{H})$, cm^{-1}	$\nu(\text{N}-\text{C})$, cm^{-1}	$\Delta\nu^*(\text{N}-\text{C})$, cm^{-1}
Na ₂ Z	3340	—	1140, 1145	—
NdZCl	3250	90	1120	22
ErZCl	3255	85	1118	24
Nd ₂ Z ₃	3270	70	1125	17
Er ₂ Z ₃	3275	65	1125	17
KNdZ ₂	3280	60	1128	14
KErZ ₂	3280	60	1127	15
K ₃ NdZ ₃	3290	50	1122, 1148 1132	9
K ₃ ErZ ₃	3290	50	1111, 1130 1145	12

Примечание. Иминодиуксусная кислота (IMDA, H₂Z) имеет строение

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COO}^- \\ | \\ \text{H}-\text{N} \\ | \\ \text{H}^+ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$$

* $\Delta\nu = \nu(\text{комплексного соединения РЗЭ(III)}) - \nu(\text{Na}_2\text{Z})$.

Таблица 2

ИК-Спектры ацетилацетонатов и ацетилацетониминатов РЗЭ(III)
[15, 17, 18]

Соединение	$\nu(\text{C}=\text{O})$, cm^{-1}	$\nu(\text{N}-\text{H})$, cm^{-1}
(Tb-Lu) A ₃ ·HAcim	1600	3380, 3220
(La-Gd) A ₃ ·2HAcim	1605	3340, 3180
(La-Lu) A ₃ ·H ₂ O	1615	—
(La-Lu) A ₃ ·3H ₂ O	1600	—
(Gd-Lu, Y, Sc) A ₃	1585	—
HAcim	1625	3350, 3180
(Tu, Yb, Lu, Sc) (Acim) ₃	1595	3265
(Dy, Er) (Acim) ₃	1595	3275
Gd(Acim) ₃	1595	3290
(Pr-Yb) A ₃ ·DMSO	1600	—
(Pr-Yb) A ₃ ·phen	1625	—

гандов, таких, как H₂O, Phen, DMSO и др., приводит к ослаблению координации основного лиганда — ацетилацетонат-иона, что сопровождается упрочнением связи C=O и повышением значений $\nu(\text{C}=\text{O})$. В той же таблице показано, что хелатная координация ионом РЗЭ(III) ацетилацетонимината сильно ослабляет связь N-H в лиганде, причем наибольшее ослабление связи N-H происходит в хелатах M(Acim)₃, катионы M³⁺ которых имеют наименьший ионный радиус, т. е. являются самыми сильными «поляризаторами».

Интересно, что чувствительность к величине поляризующего действия РЗЭ(III) и в этом случае (так же как у комплексонатов РЗЭ) является существенно большей для связи M³⁺-N, чем для связи M³⁺-O.

Структурные данные подтверждают правильность заключений о строении хелатов РЗЭ, сделанных на основании ИК-спектров. Например, в ацетилацетонате YbA₃ [17], для которого $\nu(\text{C}=\text{O})=1585 \text{ cm}^{-1}$, среднее расстояние Yb³⁺-O равно 2,211(8) Å, т. е. несколько меньше, чем в Yb(Acim)₃ (2,233 Å) и в YbA₃·3H₂O (2,23 Å) [19], что согласуется с величинами $\nu(\text{C}=\text{O})=1595 \text{ cm}^{-1}$ (табл. 2).

3. Кинетическое исследование

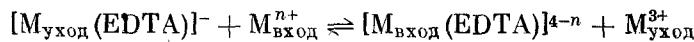
Хорошо известно, что кинетически лабильными в условиях, это допускающих (растворы, расплавы, пары), являются системы с ионными соединениями, а системы с ковалентными веществами (органические соединения, комплексы платины), как правило, кинетически заторможены, иногда настолько, что равновесие в таких системах вообще не достигается. По этой причине, например, комплексные соединения платины не могут быть охарактеризованы величинами констант устойчивости. Поэтому упрощенно можно говорить, что быстрые обменные реакции — признак ионной связи, а медленно текущие процессы — ковалентной.

Однако простая и прямая зависимость между кинетическими параметрами обменных процессов в системах с комплексными соединениями и типом химической связи металл—лиганд в них, определяющим термодинамические и структурные характеристики, обычно отсутствует. Причиной, осложняющей сравнение кинетических, термодинамических и структурных параметров, чаще всего является неодинаковый механизм протекания сопоставляемых реакций. Вместе с тем, если найти объекты, реакции которых описываются одинаковыми кинетическими уравнениями, такое рассмотрение может стать правомерным.

Нами было специально поставлено исследование кинетических параметров растворов комплексонатов РЭ и доказано, что обмен центральными ионами в системах с легкими и тяжелыми лантанидами протекает по одному и тому же механизму (одинаковые кинетические уравнения), но с различной скоростью. Такое заключение дает основание для вывода, что кинетическая заторможенность, свойственная комплексонатам тяжелых лантанидов (РЭ иттриевой подгруппы), связана с большим ковалентным вкладом в химическую связь металл—лиганд в этих хелатах, по сравнению с такими же хелатами легких лантанидов (РЭ цериевой подгруппы).

В табл. 3 представлены результаты изучения обмена центральными ионами в водных растворах, содержащих катионы РЭ(III) и комплексон — этилендиаминететрауксусную кислоту (H_4EDTA).

Было установлено [20], что обмен



осуществляется в соответствии со следующим кинетическим уравнением:

$$V = V_I + V_{II} = k' [H^+] [M_{\text{ход}}(\text{EDTA})]^- + \\ + k'' [M_{\text{ход}}(\text{EDTA})]^- [M_{\text{ход}}^{n+}],$$

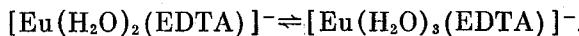
где $M_{\text{ход}}^{3+}$ и $M_{\text{вход}}^{n+}$ — соответственно уходящий и входящий катионы, k' и k'' — константы скорости обменных взаимодействий, протекающих по диссоциативному и ассоциативному механизмам. Скорость диссоциативного процесса (V_I), как показано в [20], лимитируется разрывом связи уходящий катион—ацето-группа EDTA^{4-} в промежуточном протонированном комплексонате, а скорость ассоциативного процесса (V_{II}) — разрывом связи уходящий катион—атом азота комплексона в промежуточном биядерном комплексе. Как видно из табл. 3, скорость V_I не зависит от природы входящего катиона РЭ(III), но убывает по мере смещения «уходящих» катионов в сторону тяжелых лантанидов. Скорость V_{II} также минимальна в системах с комплексонатами тяжелых лантанидов, обладающих минимальной величиной ионного радиуса и, таким образом, дающих наибольший шанс для возникновения ковалентной связи вследствие своего большого поляризующего действия.

Таблица 3

Скорость обмена центральными ионами в водных растворах этилендиаминтетраацетатов [20]

$M_{\text{выход}}^{3+}$	$M_{\text{вход}}^{n+}$	$k' \cdot 10^{-2}$, л/(моль·с)	$k'' \cdot 10^{-2}$, л/(моль·с)
Nd ³⁺	Yb ³⁺	4,67±0,33	18,0±0,20
Nd ³⁺	Tu ³⁺	4,50±0,50	17,6±0,17
Nd ³⁺	Er ³⁺	4,17±0,51	15,6±0,10
Nd ³⁺	Gd ³⁺	4,33±0,17	14,0±0,36
Nd ³⁺	Eu ³⁺	4,00±0,50	13,3±0,20
Nd ³⁺	Pr ³⁺	4,67±0,20	12,3±0,34
La ³⁺	Cu ²⁺	20,2±0,2	$(2,2\pm0,1) \cdot 10^2$
Pr ³⁺	Cu ²⁺	6,6±0,1	$(0,92\pm0,09) \cdot 10^2$
Nd ³⁺	Cu ²⁺	4,8±0,1	$(0,67\pm0,04) \cdot 10^2$
Eu ³⁺	Cu ²⁺	2,3±0,3	$(0,22\pm0,01) \cdot 10^2$
Gd ³⁺	Cu ²⁺	1,6±0,1	$(0,13\pm0,03) \cdot 10^2$
Tb ³⁺	Cu ²⁺	0,82±0,04	3,17±0,02
Er ³⁺	Cu ²⁺	$(5,5\pm0,1) \cdot 10^{-2}$	0,83±0,03
Yb ³⁺	Cu ²⁺	$(1,56\pm0,05) \cdot 10^{-2}$	0,33±0,01

На рис. 4 показано, что наклон кривых зависимости констант скорости от ионного радиуса уходящего РЭЭ(III) изменяется в середине ряда РЭЭ. Это можно связать [20] с изменением степени внутрисферной гидратации комплексонатов по ряду РЭЭ. Если для тяжелых РЭЭ типичны внутрисферные дигидраты $[M(H_2O)_2(EDTA)]^-$, то для РЭЭ середины ряда образование ди- и тригидратов равновероятно. Так, для системы с европием(III) изучено равновесие



причем показано [21], что внутрисферный дигидрат отличается меньшей реакционной способностью, чем сосуществующий с ним тригидрат $[Eu(H_2O)_3(EDTA)]^-$. Как показывают структурные данные, для легких РЭЭ наиболее характерны внутрисферные тригидраты $[M(H_2O)_3 \cdot (EDTA)]^-$; это установлено, в частности, для этилендиаминтетраацетатов неодима и европия.

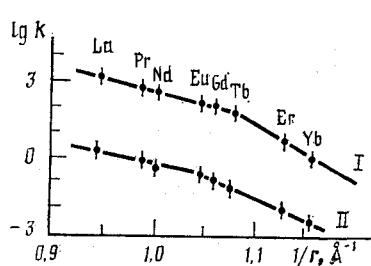


Рис. 4

Рис. 4. Изменение констант скорости обмена центральными ионами в растворе комплексных этилендиаминтетраацетатов по ряду РЭЭ(III) [20]. I — $\lg k'$, II — $\lg k''$

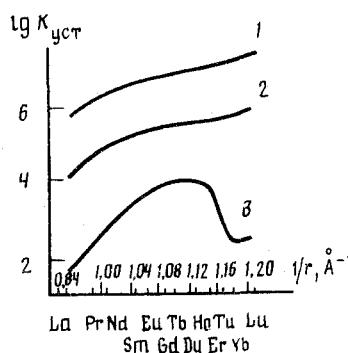


Рис. 5

Рис. 5. Изменение устойчивости моно- (1), бис- (2) и трис-комплексонатов (3) в ряду РЭЭ на примере соединений РЭЭ с иминодиуксусной кислотой [24]

Из структурных данных следует [8, с. 10], что уменьшение числа молекул внутрисферной гидратной воды в координационной сфере этилендиаминтетраацетатов РЗЭ(III) приводит к «сближению» центрального иона и лиганда. В частности, средняя величина длины связи РЗЭ(III) — кислород (EDTA^{4-}) и РЗЭ(III) — азот (EDTA^{4-}) в комплексонате $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EDTA})]^-$ существенно меньше (2,27 и 2,56 Å), чем в $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{EDTA})]^-$ (2,53 и 2,83 Å) [22, 23]. Такое сокращение длин связей неизбежно должно вызвать усиление поляризационных взаимодействий металл—лиганд, что приведет к увеличению ковалентного вклада в химическую связь и повлияет на скорость электрофильного и нуклеофильного замещения, а также на интенсивность изменения k' , k'' с уменьшением ионного радиуса РЗЭ(III), что мы и видим на рис. 4.

Таким образом, данные кинетического исследования, так же, как результаты анализа хелатов методами ФЭС и ИК-спектроскопии, подтверждают правильность вытекающего из простой поляризационной модели предположения об увеличении ковалентного вклада в связь металл—лиганд по мере уменьшения ионного радиуса РЗЭ(III) в рядах La—Ce—Lu и La—Y—Sc.

IV. ВЗАЙМОВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ И ЦЕНТРАЛЬНЫХ ИОНОВ В ОДНОРОДНОЛИГАНДНЫХ И ПОЛЯЙДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ РЗЭ(III)

Если в состав комплекса входят несколько однородных или разнородных лигандов, а также несколько катионов, проявляющих свойства комплексообразователей, все эти компоненты координационной сферы оказывают друг на друга влияние. Очевидно, что их взаимное влияние будет проявляться тем сильнее, чем подвижнее будет их связь в комплексе. В этом смысле вполне, на наш взгляд, оправдано предположение, что через ионную связь металл—лиганд в комплексных соединениях легче передается взаимное влияние компонентов координационной сферы, чем через ковалентную. Причиной являются дальнодействие и неправленность кулоновских сил в отличие от направленности и насыщенности (относительного короткодействия) сил ковалентного взаимодействия.

В наших работах [7, 8], а также исследованиях других авторов [6, 10], можно найти многочисленные подтверждения правильности только что данного прогноза сильного и быстро реализуемого взаимного влияния компонентов координационной сферы в комплексных соединениях РЗЭ(III). В частности, правильность такого подхода подтверждает закономерное уменьшение последовательных констант устойчивости комплексов РЗЭ, образующихся при вхождении в координационную сферу соответственно одного, двух, трех и большего числа однородных (см. табл. 1) или разнородных лигандов. В качестве примера на рис. 5 представлен ход изменения в ряду РЗЭ последовательных констант устойчивости средних моно-, бис- и трис-иминодиацетатов РЗЭ [8, 24]. Из рисунка видно, что наиболее прочно связан в КС первый лиганд (образование монокомплексоната). Энергия, приходящаяся на одну связь металл—лиганд, закономерно уменьшается при переходе к бис- и трис-комплексонату. Аномальный ход величин $\lg K_3$ в районе тяжелых РЗЭ связан с возникновением пространственных затруднений вследствие уменьшения ионного радиуса и сближения катионов и анионов в комплексном соединении. В целом же вхождение каждого последующего лиганда уменьшает константу устойчивости почти на 2 порядка. Этого и следовало ожидать, если принять ионную модель КС, согласно которой нейтрализация положительного заряда катиона РЗЭ(III) каждым отрицательно заряженным лигандом должна существенно ослаблять связь металл—лиганд в КС.

Ход последовательных констант устойчивости, показанный на рис. 5, является нормальным для КС ионной природы [8]. Однако сами по себе

эти данные не дают ответа на вопрос, равноценно ли положение лигандов в высших комплексах. Например, одинаково ли прочно связан каждый из иминодиацетатных остатков в *бис*- и *трис*-иминодиацетатах РЗЭ? Чтобы ответить на этот вопрос, можно использовать данные, полученные другими методами. Например, ИК-спектроскопическое исследование твердых комплексонатов РЗЭ, как уже упоминалось выше (см. табл. 1), указывает на последовательное ослабление связи РЗЭ(III) — азот при переходе от моно- к *бис*- и *трис*-иминодиацетатам, причем состояние двух остатков комплексона соотносительно в *бис*-комплексонатах и трех остатков в *трис*-комплексонатах — равноценно. Этот вывод совпадает с результатами спектроскопии ПМР [11], однако, усреднение состояния лигандов в высших комплексах РЗЭ этот метод фиксирует только в случае низкодентатных лигандов (к их числу принадлежит, в частности, иминодиуксусная кислота, имеющая дентатность, равную 3). В комплексах высокодентатных лигандов, например в *бис*-комплексонатах $[M(EDTA)_2]^{5-}$ с шестидентатной H_4EDTA , по данным ПМР, сохраняется высокая дентатность только одного из лигандов, а второй лишь частично использует свои донорные возможности. В монографии Костроминой Н. А. [11] этот факт

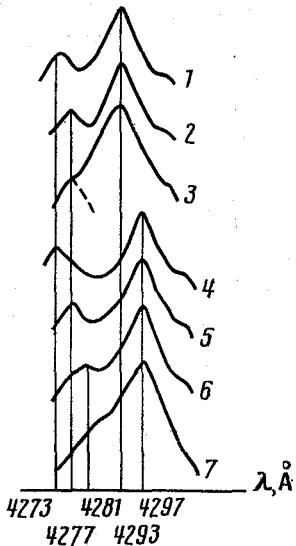


Рис. 6. Электронные спектры комплексонатов неодима с $EDTA^{4-}$ (1–3) и $DTPA^{5-}$ (4–7). [25]. Концентрация $[Nd_4(EDTA)_3] = 0,04$ (1); 0,14 (2); $[Nd_5(DTPA)_3] = 0,02$ (4); 0,15 (5); 0,40 моль/л (6); твердый комплекс (3, 7)

объясняется большей энергетической выгодностью сохранения конфигурации монокомплексоната $[M(EDTA)]^-$ в *бис*-комплексонате $\{[M(EDTA)](EDTA)\}^{5-}$, по сравнению с соединением, где часть хелатных циклов фрагмента $[M(EDTA)]^-$ разомкнута и оба остатка $EDTA^{4-}$ связаны одинаково, т. е. проявляют пониженную дентатность, равную четырем: $[(EDTA) \equiv M \equiv (EDTA)]^{5-}$. По-видимому, такое перераспределение донорных атомов приводит к «незамыканию» (размыканию) существующего в монокомплексонате этилендиаминового цикла, что резко снижает энтропию системы.

Интересно, что подобная же неравноценность структурных составляющих КС на основе полидентатных комплексонов — H_4EDTA и H_5DTPA — реализуется не только в высших комплексонатах (избыток лиганда), но и в полиядерных комплексонатах (избыток M^{3+}).

Как показано на рис. 6 [25], спектрография высокого разрешения [8, с. 65–76] фиксирует неравноценное положение двух атомов неодима в биядерных комплексонатах $[Nd_2(EDTA)]^{2+}$ и $[Nd_2(DTPA)]^+$. В разбавленных растворах один из двух молей Nd^{3+} , приходящихся на один моль

Таблица 4

Моделирование pH-метрического титрования растворов
2Nd³⁺-EDTA⁴⁻-КОН [26]

Номер модели	Модель	Сумма квадратов отклонений от эксперимента
0	H ⁺ ; Nd ³⁺ ; NdOH ²⁺ ; EDTA ⁴⁻ ; HEDTA ³⁻ ; H ₂ EDTA ²⁻ ; H ₃ EDTA; H ₄ EDTA; Nd(EDTA) ⁻	2,07
1	{0}+HNd(EDTA)	0,12
2	{1}+Nd ₂ (EDTA) ²⁺	0,07

Таблица 5

Устойчивость этилендиаминтетраацетатов Nd(III) и Yb(III)
по данным математического моделирования [26]

Соединение	ln β	lg K _{уст}	pK _a
[Nd(TDTA)] ⁻	36,02±0,08	15,66	—
H[Nd(EDTA)] ⁻	40,88±0,09	—	2,11
[Nd ₂ (EDTA)] ²⁺	38,46±0,16	1,06	—
[Yb(EDTA)] ⁻	43,01	18,70	—
H[Yb(EDTA)] ⁻	47,10±0,09	—	1,78
[Yb ₂ (EDTA)] ²⁺	44,04±0,52	0,45	—

Примечание. β — общая константа образования, K_{уст} — последовательная константа устойчивости, K_a — константа кислотной диссоциации.

комплексона, образует монокомплексонат [Nd(EDTA)]⁻ или [Nd(DTPA)]²⁻, с полосами поглощения соответственно 4292 и 4297 Å. Второй же моль Nd³⁺ сохраняет состояние аква-иона [Nd-aq]³⁺, которому соответствует полоса поглощения 4273 Å. Концентрирование этих растворов, способствующее образованию полиядерных комплексонатов [8, с. 15–18], приводит лишь к малому длинноволновому сдвигу полосы поглощения аква-иона (до 4277 и 4281 Å в системах с H₄EDTA и H₅DTPA соответственно). Эта величина сдвига отвечает координации ионом Nd³⁺ всего лишь одной или двух ацетогрупп комплексона. Таким образом, спектрография высокого разрешения позволяет «видеть» неравноценность двух ионов Nd³⁺ в двуядерных комплексонатах. Следовательно, здесь, так же, как и в высших комплексонатах, сохраняется разное состояние лигандов, и разное состояние ионов РЭ — усреднения их положения не происходит. По-видимому, в полиядерных комплексонатах на основе лигандов типа EDTA⁴⁻ и DTPA⁵⁻ состояние системы определяет энергетическая выгодность той структуры, которая реализуется в очень устойчивых монокомплексонатах. Такое «неусреднение» состояния центральных ионов и лигандов не противоречит тезису о ионной связи в комплексных соединениях РЭ. В самом деле метод ПМР [10], а также кинетические исследования [20] фиксируют быстрый обмен в таких системах, так что речь идет не о неравновесности полиядерных или полилигандных КС, предполагающей ковалентность связи металла–лиганд, а о том, какое распределение донорных групп и ионов РЭ является термодинамически наиболее выгодным.

В табл. 4, 5 [26] приведены результаты математического моделирования равновесий в растворах с этилендиаминтетраацетатом неодима(III) и иттербия(III) по экспериментальным pH-метрическим данным.

Из этих данных следует, что прочность полиядерных комплексонатов уменьшается от легких РЭ (неодим) к тяжелым (иттербий). При этом

обращает на себя внимание очень большая разница в значениях последовательных констант устойчивости, отвечающих связыванию соответственно одного и двух ионов РЗЭ(III) одним ионом EDTA⁴⁻. Для неодима(III) и иттербия(III) эта разница составляет более 14 и 18 порядков соответственно. Таким образом, термодинамическая выгодность отторжения части донорных групп комплексона от монокомплексоната при образовании полиядерных соединений мала. То же можно сказать и о неравноценности однородных лигандов в системе с высшими этилендиаминетраацетатами и другими полилигандными соединениями РЗЭ на основе высокодентатных лигандов [7]. Однако чем меньше стабильность монолигандного комплекса (она реализуется при малой дентатности комплексона), тем меньше различие в состоянии второго и последующего лигандов в координационной сфере РЗЭ и тем больше их взаимное влияние.

V. ВЗАЙМОВОЕ ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ В РАЗНОРОДНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСАХ РЗЭ

Если «главный» лиганд, т. е. лиганд, образующий наиболее прочную связь с центральным ионом РЗЭ(III) в разнороднолигандной координационной сфере, обладает высокой дентатностью и высокой донорной активностью, то, как правило, дополнительные, более «слабые» лиганды входят в состав комплекса с относительно малой константой устойчивости. Пусть дополнительный лиганд — это цитрат-ион, имеющий сравнительно низкую дентатность (равную 4). Тогда, на фоне комплексообразования с главным лигандом, например этилендиаминетраацетатом, ионы РЗЭ(III) все же образуют разнолигандные комплексы, но лишь невысокой устойчивости [7, 27]. Это хорошо согласуется и с низкой устойчивостью (имеется в виду последовательная $K_{\text{уст}}$) высших однороднолигандных комплексов РЗЭ с H₄EDTA. В то же время, если главный и дополнительный лиганды имеют сопоставимые дентатность и донорную силу (как, например, H₂IMDA и H₃Cit), состояние их в координационной сфере РЗЭ(III) различается несущественно и реализуется та картина, которая обсуждалась нами выше на примере образования однороднолигандных высших иминоациетатов РЗЭ(III) (см. табл. 1, рис. 5).

Разнолигандное комплексообразование в системах с сопоставимой силой основных (главных) и дополнительных лигандов изучено нами в связи с проблемой аддуктообразования *трис*- β -дикетонатов РЗЭ(III). Поскольку для РЗЭ(III) характерно высокое и переменное координационное число, а дентатность каждого β -дикетонатного аниона равна 2, то в мономерных *трис*- β -дикетонатах ионы РЗЭ(III) окружены только шестью донорными атомами (рис. 7) [28]. В общем случае этого явно недостаточно для заполнения координационной сферы РЗЭ(III). Поэтому *трис*- β -дикетонаты, в том числе *трис*-ацетилацетонаты РЗЭ(III) состава MA₃ и *трис*-дипивалоилметанаты состава M(DPM)₃, обычно полимеризуются [29]. Если же в системе присутствует дополнительный лиганд, способный войти во внутреннюю координационную сферу *трис*- β -дикетоната РЗЭ(III) и дополнить ее до устойчивого состояния с KЧ=7÷9, полимеризация не происходит, а образуются разнолигандные комплексы на основе *трис*- β -дикетонатов. Они получили название «аддукты», (т. е. «продукты присоединения»), хотя дополнительные лиганды являются внутрисферными, и в этом отношении имеют равные права с «главными» лигандами. На рис. 8 представлено строение аддукта *трис*-ацетилацетоната гадолиния с ацетилацетонимином (HAcim), имеющего состав GdA₃·4HAcim [30]. Из четырех молекул HAcim две координируются ионом Gd³⁺ монодентатно (через кислород) и дополняют его координационную сферу до KЧ=8, а две молекулы HAcim связаны внешнесферно посредством водородных связей.

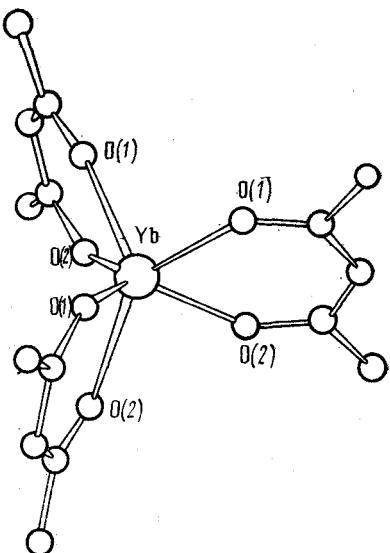


Рис. 7. Кристаллическая структура безводного *тристо-αцетилакетоната* иттербия [28]

Рис. 8. Структура аддукта $\text{GdA}_3 \cdot 4\text{HAcim}$ [30]

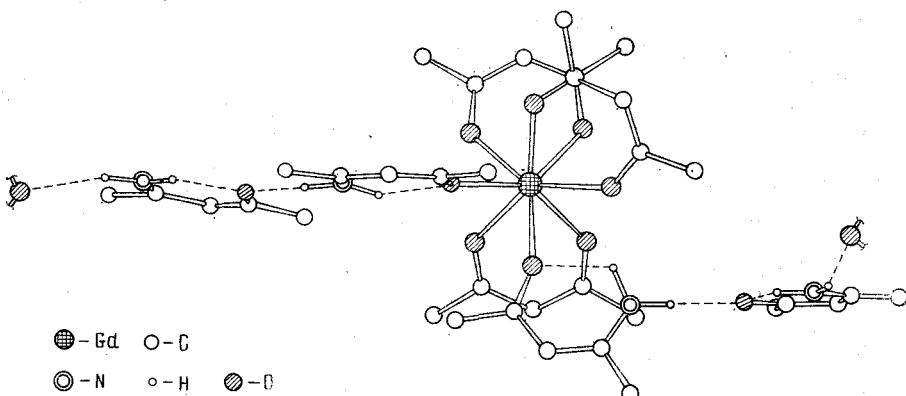


Рис. 8

Вхождение дополнительного нейтрального лиганда в координационную сферу *тристо-β-дикетоната* РЗЭ обычно удлиняет расстояние РЗЭ(III)-О вследствие частичной нейтрализации заряда центрального иона (ион-дипольное взаимодействие) и возникновения стерических препятствий, приводящих к конкурентному вытеснению донорных атомов основного лиганда из координационной сферы. При этом не происходит раскрывания хелатных циклов, образованных основным (главным) лигандом, даже, если дополнительный нейтральный лиганд бидентатен (α,α' -дипиридил (dipy), *o*-фенантролин (phen) и т. д.). Однако расстояние РЗЭ(III)-O в аддуктах (в том числе в гидратах) всегда несколько больше, чем в собственно мономерных *тристо-β-дикетонатах* (табл. 6).

По-видимому, эта разница в длинах связей была бы существенно больше, если бы для сравнения в системах с дипивалоилметанатами РЗЭ цериевой подгруппы использовались структурные данные для мономерных, а не димерных (как в табл. 6) *тристо-β-дикетонатов*: полимеризация оказывает на связь $M^{3+}-O$ действие, аналогичное аддуктообразованию — ослаб-

Таблица 6

**Влияние аддуктообразования на длину связи M—O в хелатных циклах
трис-β-дикетонатов РЗЭ(III) [17, 18]**

трис-β-Дикетонат	Длина связи M—O, Å	Аддукт	Длина связи M—O, Å
[Nd(DPM) ₃] ₂	2,32	[Nd(DPM) ₃ ·dipy] [Eu(DPM) ₃ ·Py ₂] [Eu(DPM) ₃ ·DMFA]	2,35 2,36
[Pr(DPM) ₃] ₂	2,41	[Pr(DPM) ₃ ·TPPO] [Dy(DPM) ₃ ·H ₂ O]	2,36 2,30
[Er(DPM) ₃] ₁	2,21	[Ho(DPM) ₃ ·(4-Pic) ₂] [Lu(DPM) ₃ ·(3-Pic) ₂]	2,27 2,24
[Lu(DPM) ₃] ₁	2,19	[NdA ₃ ·2H ₂ O]·H ₂ O [NdA ₃ ·H ₂ O·DMSO]·DMSO [PrA ₃ ·2H ₂ O]·H ₂ O [EuA ₃ ·phen] [GdA ₃ ·2HAcim]·2HAcim [YbA ₃ ·H ₂ O] [YbA ₃ ·HAcim]	2,44 2,43 2,44 2,40 2,38 2,233
[YbA ₃] ₁	2,211		2,23

ляет ее. Однако данные для мономеров имеются только для РЗЭ иттриевой подгруппы, где и полимеризация, и аддуктообразование стерически затруднены и соответственно влияние дополнительного лиганда на прочность и длину связи M³⁺—O меньше, чем в таких же системах с РЗЭ цериевой подгруппы. В случае ацетилацетонатов структурных данных для безводных трис-β-дикетонатов РЗЭ цериевой подгруппы нет, да и для тяжелых РЗЭ решена только одна, упомянутая выше структура YbA₃ [28].

Таким образом, взаимное влияние однородных и разнородных лигандов в координационной сфере РЗЭ(III) существенно, и определяется оно не каким-либо одним фактором, например природой центрального иона, а несколькими параметрами. Сюда нужно отнести, прежде всего, донорную силу и стерические характеристики лигандов, взаимодействующих во внутренней координационной сфере комплекса РЗЭ(III).

Насколько сложно прогнозировать результат взаимного влияния лигандов в разнолигандных комплексах РЗЭ, например в КС на основе β-дикетонов, показывает предпринятая нами попытка определить устойчивость так называемых аддуктов M(β-diket)₃·xQ методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Как видно из табл. 7, устойчивость аддуктов изменяется в ряду РЗЭ(III) по-разному, в зависимости от природы основного лиганда, т. е. β-дикетона. Поскольку дипивалоилметан (HDPM), благодаря наличию в каждой его молекуле двух *трем-бутильных* радикалов, создает стерические затруднения в координационной сфере M(DPM)₃, вероятность вхождения в нее дополнительного лиганда понижается по мере уменьшения ионного радиуса РЗЭ: устойчивость аддуктов минимальна для маленького Lu³⁺, максимальна для большого иона Nd³⁺. Напротив, менее стерически затрудненные трис-пивалоилтрифторацетонаты M(PTFA)₃ (табл. 7) присоединяют дополнительный лиганд тем прочнее, чем меньше ионный радиус РЗЭ(III) — в этом случае реализуется нормальная закономерность, прогнозируемая простой поляризационной теорией Фаянса.

Факт обращения зависимости эффективных констант образования аддуктов трис-β-дикетонатов РЗЭ(III) под действием стерических параметров основного лиганда (табл. 7) подтверждается результатами хроматографирования дипивалоилметанатов и пивалоилтрифторацетонатов РЗЭ в присутствии и в отсутствие дополнительных лигандов. Как показано в

Таблица 7

Эффективные константы образования ($K_{\text{эфф}}$) аддуктов *три*- β -дикетонатов РЗЭ состава $ML_3 \cdot Q$ [31]

ML_3	Дополнительный лиганд, Q	Метод определения	$K_{\text{эфф}}$						
			Lu	Yb	Tu	Er	Ho	Gd	Nd
$M(DPM)_3$	TPPO	ГЖХ, математическое моделирование	$0,9 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,2$	$7,7 \pm 0,3$		
$M(DPM)_3$	THF DMFA DMSO MESO	ГЖХ дополнительных лигандов (Q) на неподвижной фазе с $M(DPM)_3$	$0,3 \pm 0,1$ $1,4 \pm 0,0$ $2,6 \pm 0,1$ $4,2 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$ $1,8 \pm 0,4$ $7,0 \pm 0,1$ $3,9 \pm 0,1$		$0,3 \pm 0,1$ $2,2 \pm 0,1$ $7,5 \pm 0,3$ $7,1 \pm 0,3$		$0,4 \pm 0,1$ $3,8 \pm 0,1$ $13,4 \pm 0,3$ $11,4 \pm 0,4$	$0,3 \pm 0,1$ $3,4 \pm 0,6$ $11,7 \pm 0,1$ $10,4 \pm 0,3$
$M(PTFA)_3$	THF	То же		$4,3 \pm 0,1$		$3,9 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	

Таблица 8

Температура максимального развития (T_s) реакции термолиза
аддуктов *трист*-диивалоилметанатов РЗЭ
 $M(DPM)_3 \cdot Q \rightarrow M(DPM)_3 + Q$ [18]

M	Q	$T_s, ^\circ C$	M	Q	$T_s, ^\circ C$
—	phen	340	—	DMSO	180
Nd	phen	385	Nd	DMSO	325
Tb	phen	380	Tb	DMSO	325
Yb	phen	380	Yb	DMSO	305
—	dipy	250	—	TBP	240
Nd	dipy	335	Pr	TBP	330
Sm	dipy	335	Sm	TBP	340
Tb	dipy	330	Tb	TBP	335
Yb	dipy	300	Ho	TBP	320

[31], разница между величинами времени удерживания ($\Delta t_{уд}$) *трист*- β -дикитонатов и их аддуктов в случае диивалоилметана наиболее существенна для легких РЗЭ. Это говорит о максимальной устойчивости аддуктов $M(DPM)_3 \cdot Q$ именно в случае легких РЗЭ. Для пивалоилтрифторацетонатов наибольшее различие во времени удерживания *трист*- β -дикитонатов и их аддуктов приходится на середину ряда РЗЭ, где из-за «средних» размеров M^{3+} стерические препятствия при аддуктообразовании еще невелики, а комплексообразующая сила центрального иона (No^{3+}) в отличие от легких РЗЭ(III) уже значительна [31].

Изучение термической устойчивости аддуктов *трист*- β -дикитонатов РЗЭ также указывает на сложность конкурентных отношений разнородных лигандов в координационной сфере РЗЭ(III). Из табл. 8 видно, что в соответствии с данными ГЖХ (табл. 7) термическая устойчивость аддуктов $M(DPM)_3 \cdot Q$ для всех изученных [18] дополнительных лигандов падает с уменьшением ионного радиуса РЗЭ, т. е. неблагоприятный стерический эффект диивалоилметана — главного лиганда — и здесь оказывает определяющее влияние.

Для аддуктов менее стерически затрудненных ацетилацетонатов РЗЭ характерна противоположная тенденция изменения термической устойчивости. Как видно из табл. 9, температура максимального развития реакции термолиза аддуктов здесь с уменьшением ионного радиуса РЗЭ(III) не уменьшается (как в случае диивалоилметанатов), а несколько растет ($Q=phen$) или изменяется мало ($Q=dipy$). Простое объяснение состоит в том, что ацетилацетон не является стерически затрудненным лигандом, поэтому при аддуктообразовании действует нормальная закономерность, вытекающая из поляризационных правил Фаянса.

Обращает на себя внимание (табл. 9) тот факт, что температурная зависимость выражена значительно сильнее в случае аддуктов $MA_3 \cdot Q$ с σ -фенантролином, нежели с α,α' -диипиридилом. Это можно объяснить большей «жесткостью» σ -фенантролина, чем α,α' -диипиридила, — последний допускает вращение фрагментов структуры по связи N—N и поэтому более гибко, чем σ -фенантролин, входит в пустоты структуры MA_3 . Таким образом, для систем с ацетилацетонатами РЗЭ стерические эффекты определяются, главным образом, строением не основного, а дополнительного лиганда.

Отметим, что в табл. 9 мы привели данные для аддуктов *трист*-ацетилацетонатов РЗЭ состава $MA_3 \cdot Q$ только с бидентатными дополнительными лигандами (phen, dipy), тогда как для *трист*-диивалоилметанатов РЗЭ в табл. 8 включены сведения и об аддуктах с монодентатными дополнитель-

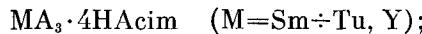
Таблица 9

Температура максимального развития реакции термолиза аддуктов *трис*-ацетилацетонатов РЗЭ состава $MA_3 \cdot Q$ [18]

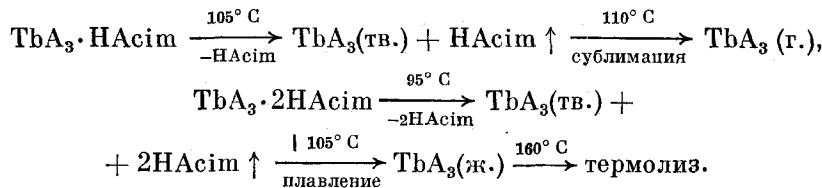
M	Q	$T_s, ^\circ\text{C}$	M	Q	$T_s, ^\circ\text{C}$
—	phen	340	—	dipy	250
Pr	phen	315	Nd	dipy	235
Eu	phen	357	Sm	dipy	230
Er	phen	383	Gd	dipy	235
Y	phen	385	Y	dipy	235
Yb	phen	388	Yb	dipy	240
Lu	phen	395			

ными лигандами. Это связано с тем, что из-за отсутствия стерических затруднений при координации основного лиганда ацетилацетонаты РЗЭ образуют с монодентатными лигандами не только моно-, но и *бис*-аддукты. При этом для легких РЗЭ, обладающих большим ионным радиусом, как правило, характерно образование *бис*-аддуктов $MA_3 \cdot 2Q$, тогда как для тяжелых РЗЭ с маленьким ионным радиусом — моно-аддуктов $MA_3 \cdot Q$. Термолиз твердых $MA_3 \cdot 2Q$ и $MA_3 \cdot Q$ протекает по разным механизмам. Поэтому сравнение термической устойчивости таких аддуктов по всему ряду РЗЭ, в отличие от $M(DPM)_3 \cdot Q$, где состав аддуктов в редкоземельном ряду постоянен, провести нельзя.

Иногда изменение состава аддуктов в ряду ацетилацетонатов РЗЭ оказывается еще более сложным. Например, аддукты MA_3 с монодентатным (нейтральным) ацетилацетонатом, согласно [17], имеют следующий состав:



Области стабильности аддуктов разного состава в ряду РЗЭ перекрываются, например, тербий образует все три формы: $TbA_3 \cdot HAcim$; $TbA_3 \cdot 2HAcim$; $TbA_3 \cdot 4HAcim$. Важно отметить, что моно-аддукт термически более устойчив, чем *бис*-аддукт [17].



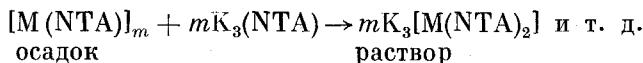
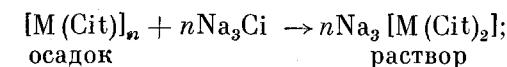
При этом только термолиз моно-аддукта приводит к получению мономерного сублимирующегося препарата TbA_3 . Термолиз *бис*-аддукта сопровождается плавлением, полимеризацией, и полученный таким способом безводный $[TbA_3]_n$ не способен возгоняться.

Таким образом, практически каждый изученный ряд разнолигандных комплексов РЗЭ имеет свою специфику ввиду сложности взаимодействия многочисленных факторов, часто равноценных по силе влияния на свойства разнолигандных комплексов РЗЭ. Однако можно с уверенностью утверждать, что такая «многоликость» строения и свойств комплексов РЗЭ(III) есть следствие преобладания ионного взаимодействия в этих соединениях.

VI. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КОМПЛЕКСАХ РЗЭ С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

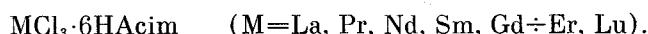
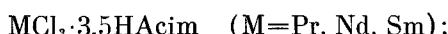
Благодаря преимущественно ионному характеру связи металл—лиганд комплексные соединения РЗЭ(III) очень часто бывают построены по «цепочечному» принципу, когда один полидентатный лиганд принадлежит сразу двум или более ионам РЗЭ(III). Такое построение особенно характерно для соединений с дефицитом лиганда (среднего по дентатности) и поэтому чаще реализуется в монолигандных соединениях. Например, сильно «спищую» (по сути своей полимерную) цепочечную структуру имеют моноцитраты $[M(Cit)]_n$, монотартраты $[M_2(tart)_3]_m$ и мононитрилоприацетаты $[M(NTA)]_p$ [8, с. 11].

Такого рода соединения, как правило, малорастворимы, но дополнительное введение в координационную сферу РЗЭ(III) еще одного такого же лиганда приводит к образованию островной структуры, характеризующейся слабыми межмолекулярными контактами, что вызывает растворение первоначального монолигандного комплекса, обладающего из-за сильной «спищости» низкой растворимостью:



Если лиганд, образующий комплекс с РЗЭ(III), высокодентатен (дентатность 6 и выше) и достаточно гибок для того, чтобы окружить центральный ион РЗЭ(III) сферическим (или полусферическим) экраном, изолирующим его от других ионов РЗЭ(III), возникающая структура является островной. В ней межмолекулярные контакты, как правило, не прочны. Такое вещество хорошо растворимо в полярных растворителях, например в воде [1, 2, 7, 8].

Напротив, у низкодентатных лигандов (дентатность 1, 2, 3) в их монолигандных комплексах число донорных атомов, как правило, не достаточно для заполнения внутренней координационной сферы РЗЭ(III), даже если они выполняют мостиковую функцию. Поэтому для реализации островной структуры в координационную сферу таких комплексов нужно вводить другие лиганды (или они сами туда входят при синтезе, например, молекулы растворителя), т. е. такие КС чаще всего бывают разнолигандными, их свойства и межмолекулярные контакты определяются стехиометрическим составом комплекса и соотношением свойств участников такой системы. Примером могут быть хлориды ацетилацетониминатов РЗЭ(III), синтезированные и изученные в работе [15], где установлено чрезвычайно большое разнообразие свойств $MCl_3 \cdot nHAcim$:



Среди комплексов РЗЭ, образованных низкодентатными лигандами, наиболее полно изучены β -дикетонаты ввиду их практической значимости, связанной со способностью растворяться в малополярных растворителях и сублимироваться, а поэтому пригодных для экстракции, хроматографии, сублимации.

Мы уже упоминали о координационной ненасыщенности *трис*- β -дикетонатов РЗЭ(III) и их стремлении дополнить свою координационную сфе-

ру за счет дополнительных лигандов или за счет образования мостиковых кислородных связей. (Впервые это было зафиксировано структурно в $[Pr(DPM)_3]_2$ [32].) Межмолекулярные контакты в такого рода соединениях определяются свойствами задействованных основных и дополнительных лигандов, а также степенью полимеризации (олигомеризации) собственно *трист-β-дикетонатов*. Так или иначе большинство этих соединений при нагревании в вакууме способно переходить в пар без разложения — дистиллироваться или сублимироваться.

Обнаружение способности сублимироваться у комплексов РЗЭ(III) вначале вызвало удивление, поскольку являлось общепринятым, что соединения с ионной связью нелетучи. Были безуспешные попытки найти в *трист-β-дикетонатах* сильную ковалентную составляющую и объяснить летучесть $M(\beta\text{-diket})_3$ их ковалентной природой [33, 34]. Сейчас установлено, однако, что летучесть и растворимость *трист-β-дикетонатов* в малополярных растворителях объясняется их органоподобными свойствами: углеводородные радикалы β -дикетонатных ионов образуют гидрофобную, слабо склонную к ассоциации сферу вокруг ионной «начинки» внутри комплекса. Это определяет поведение *трист-β-дикетонатов* РЗЭ, характерное для обычных молекулярных структур, составляющих мир органических соединений.

Органоподобность нейтральных молекул *трист-β-дикетонатов* РЗЭ обуславливает низкую селективность этих соединений в процессах фракционной сублимации, газовой хроматографии и экстракции. Однако специфика свойств разноименных РЗЭ(III), как бы мала она ни была, все же обуславливает существенные различия в термодинамических характеристиках, например в величинах $K_{\text{уст}}$ (см. рис. 1). Напротив, в ходе сублимации и экстракции, если отсутствует процесс разрушения или, по крайней мере, временного «вскрытия» внутренней координационной сферы РЗЭ, селективность процесса сводится к различиям в межмолекулярных взаимодействиях [35]. Поэтому в обычных условиях фракционной сублимации *трист-β-дикетонаты* пригодны только для «группового» разделения смесей РЗЭ. Например, димерные $[M(DPM)]_2$ легких РЗЭ можно фракционной сублимацией отделить от мономерных $[M(DPM)_3]$ тяжелых РЗЭ [33], а внутргрупповое разделение РЗЭ(III) без конкурентного их разрушения неэффективно [35].

Межмолекулярным взаимодействием комплексов РЗЭ объясняется важное явление, заключающееся в потере индивидуальных свойств комплексами, входящими в разделяемую смесь. В случае β -дикетонатов РЗЭ процесс взаимного влияния комплексов индивидуальных РЗЭ сопряжен с образованием разнометаллических олигомеров. Как показали предварительные опыты, они обнаруживаются масс-спектрометрически, но надежное доказательство их существования следует из результатов препаративно-химических исследований. Приведем примеры.

Еще в пионерской работе Сиверса и Ейзентраута [36] было найдено, что даже групповое разделение смесей РЗЭ(III) методом фракционной сублимации *трист-диивалоилметанатов* РЗЭ цериевой и иттриевой подгруппы не является полным, разделенные компоненты содержат примесь элементов другой подгруппы РЗЭ в количестве примерно 3%, несмотря на использование аппаратуры с градиентным нагреванием. На наш взгляд, такое сильное и неустранимое при повторной сублимации взаимное загрязнение фракций объясняется образованием олигомеров, устойчивых в газовой фазе.

Другой пример. В работах [17, 18] установлено, что сами по себе аддукты *трист-ацетилацетонатов* РЗЭ цериевой подгруппы с диметилсульфоксидом ($MA_3 \cdot 2DMSO \cdot H_2O$) и ацетилацетонимином ($MA_3 \cdot 2HAcim$) не дают летучих, содержащих РЗЭ, продуктов при нагревании в вакууме. Вместе

Таблица 10

**Разделение смесей РЗЭ фракционной сублимацией
MA₃·GMPTA [37]**

Сублимируемая смесь (M', M'') A ₃ ·GMPTA	Коэффициент разделения $\alpha^{M'/M''}$	
	экспериментальные данные для смеси	расчетные данные для индивидуальных аддуктов
(Nd, Pr) A ₃ ·GMPTA	1,2±0,1	1,2
(Gd, Nd) A ₃ ·GMPTA	6,0±0,1 *	1,2
(Er, Gd) A ₃ ·GMPTA	4,4±0,3	5,4
(Er, Nd) A ₃ ·GMPTA	35±5 *	6,5
(Er, Ho) A ₃ ·GMPTA	1,3±0,1	0,97

* Экспериментальная величина $\alpha^{M'/M''}$ выше расчетной, так как в данном случае разделение смеси проводилось в градиентной печи.

с тем, как мы показали в совместной работе с Н. Г. Дзюбенко и Ю. В. Калиниченко [37], в присутствии аддуктов *тристо-ацетилацетонатов* РЗЭ иттриевой подгруппы упомянутые соединения переходят в сублимнат, причем процент их перехода может быть значительным. Так, нагревание в вакууме смеси состава $[NdA_3 \cdot 2DMSO \cdot H_2O] : [YA_3 \cdot DMSO] = 1 : 1$ привело к переходу в сублимнат 40% исходного неодима, индивидуальные комплексы которого нелетучи.

Резко увеличивается переход в газовую фазу и затем в сублимнат нелетучих MA₃·nH₂O, если к исходному препарату, например YA₃·3H₂O, добавляют координационно насыщенный *тетракис-ацетилацетонат циркония* (IV) ZrA₄ [38].

В предыдущих случаях потерю индивидуальных свойств ацетилацетонатами РЗЭ при их смешении друг с другом можно связать с образованием олигомеров, объединяющих в одной молекуле ионы РЗЭ разных подгрупп. Однако в примере с ZrA₄, на наш взгляд, более вероятно «разведение» склонного к олигомеризации YA₃ координационно насыщенным ZrA₄, что препятствует образованию олигомеров [YA₃]_n, имеющих меньшую летучесть, нежели мономерный [YA₃]₁.

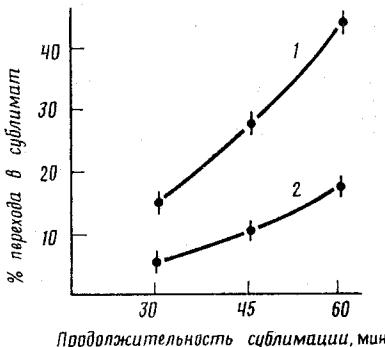
Вместе с тем, взаимное влияние компонентов сублимирующейся смеси ацетилацетонатов РЗЭ практически не проявляется, если ацетилацетонаты включить в состав прочного аддукта, не разрушающегося при сублимации. Поскольку аддукты MA₃ с сильными донорными лигандами, такими как GMPTA и TPPO, при нагревании в вакууме диссоциируют с отщеплением дополнительного лиганда только частично (в отличие от аддуктов с более слабыми донорами: H₂O, DMSO, HAcim) координационная насыщенность комплексов РЗЭ в процессе сублимации сохраняется. Это устраняет олигомеризацию индивидуальных хелатов и взаимодействие компонентов смеси друг с другом. Действительно, как показано в табл. 10, значения коэффициентов разделения смесей РЗЭ, определенные экспериментально и рассчитанные по сублимационным параметрам индивидуальных компонентов, для таких смесей практически совпадают. Следовательно, координационная насыщенность комплексов РЗЭ обеспечивает независимость их поведения, сохранение индивидуальности и мономерности хелатов в процессах разделения.

Отметим, что получение надежных результатов при экспериментальной фракционной сублимации частично диссоциирующих аддуктов β-дикетонатов РЗЭ требует многократного повторения опытов и серьезной математической обработки результатов эксперимента, поскольку влияние слабых изменений условий эксперимента на результаты велико [39].

Примером сублимационной системы, где взаимное влияние компонентов проявляется очень сильно, является система с карбоксилатами РЗЭ.

Летучесть карбоксилатов РЗЭ была обнаружена сотрудниками нашей лаборатории в МГУ недавно (Н. П. Кузьмина и др. [39, 40]). На рис. 9 показано, что пивалаты РЗЭ состава $M(Piv)_3 \cdot nHPiv$ (где HPiv — пивалевая кислота) переходят в газовую фазу лишь частично, причем индивидуальные пивалаты РЗЭ(III) цериевой подгруппы в условиях нашего эксперимента сублимируются более полно, чем пивалаты РЗЭ иттриевой подгруппы. Величина коэффициента разделения пары $Nd^{3+} - Er^{3+}$ по данным для раздельной сублимации пивалатов неодима и эрбия составляет

Рис. 9. Сублимация индивидуальных пивалатов неодима $Nd(Piv)_3 \cdot 3,5HPiv$ (1) и эрбия $Er(Piv)_3 \cdot 3HPiv$ (2) ($360^\circ C$, 10^{-1} торр)



(нагревание при $360^\circ C$ в вакууме 10^{-1} торр в течение 75 мин) величину $\alpha_{Er/Nd}^{Er} = 68,7$. Такая величина коэффициента α обещает хорошее групповое разделение смесей РЗЭ. Однако экспериментальная проверка разделения смеси дала для тех же условий $\alpha_{Er/Nd}^{Er} \approx 1,0$, т. е. состав сублимата совпал с составом исходной разделяемой смеси. Причиной отсутствия разделения была потеря индивидуальности компонентами смеси РЗЭ из-за полимеризации хелатов в процессе сублимации. Можно предположить, что карбоксильные группы пивалевой кислоты в карбоксилатах РЗЭ выполняют мостиковую функцию, благодаря чему образуются сильно «сшитые» олигомеры, устойчивые в паре. Предварительные масс-спектрометрические опыты [40, 41] позволили зафиксировать в таких экспериментах разно-металльные олигомеры РЗЭ, устойчивые даже в высоком вакууме масс-спектрометра.

Случай, когда свойства хелатов индивидуальных РЗЭ подавляются другим компонентом смеси, в практике исследования КС встречаются очень часто. Однако напомним, что это характерно для систем, в которых не реализуется островная структура комплекса, и из-за координационной ненасыщенности возникают олигомеры и полимеры.

Такие случаи характерны не только для газофазных процессов, но и для процессов комплексообразования, протекающих в жидких растворах и твердофазных смесях хелатов. Например, установлено [17], что тригидраты ацетилацетонатов индивидуальных РЗЭ $MA_3 \cdot 3H_2O$ изоморфны для ряда Pr—Tb, Y, а гидрат $YbA_3 \cdot 3H_2O$ имеет иную структуру. Однако при совместном осаждении $MA_3 \cdot 3H_2O$ из водных растворов комплекс иттербия(III) теряет свою индивидуальность и образует тригидрат $YbA_3 \cdot 3H_2O$, изоморфный с $MA_3 \cdot 3H_2O$ других РЗЭ. Интересно, что включение в координационную сферу ацетилацетоната РЗЭ(III) более объемистого, чем H_2O , дополнительного лиганда, например HAcim [17], приводит к одновременному выделению из раствора в форме кристаллов индивидуальных неизомерных $NdA_3 \cdot 2HAcim$ и $YbA_3 \cdot HAcim$ с не слишком существенным взаимным загрязнением фаз (2% неодима в фазе $YbA_3 \cdot HAcim$ и 7% иттербия в фазе $NdA_3 \cdot 2HAcim$).

Этот факт позволяет предположить, что потеря индивидуальности $\text{YbA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в присутствии $\text{MA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ других РЗЭ(III) происходит вследствие достаточно сильного межмолекулярного взаимодействия, возможно, с превращением островных структур в цепочечные. Большой объем дополнительного лиганда в $\text{MA}_3 \cdot \text{HAcim}$, чем в $\text{MA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, препятствует такому процессу, островная структура сохраняется, потери индивидуальности хелата не происходят.

Взаимное влияние компонентов осаждаемой смеси зафиксировано нами [42] при попытках группового разделения смесей РЗЭ в форме протонированных этилендиаминтетраацетатов. Если раздельно полученные комплексы $\text{HM}(\text{EDTA}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ для РЗЭ цериевой и иттриевой подгрупп по растворимости принципиально различаются ($\alpha_{\text{рассчит}}^{\text{M'/M''}} = 10 \div 1000$), то при совместном присутствии их осаждение в тех же условиях дает коэффициент разделения, близкий к единице. Такой результат согласуется с координационной ненасыщенностью РЗЭ(III) в моноэтилендиаминтетраацетатах РЗЭ [8], обуславливающей полимеризацию КС.

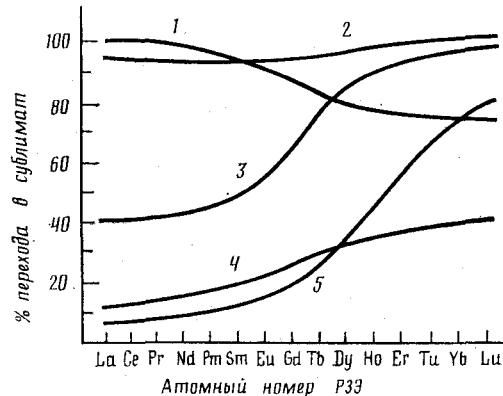


Рис. 10. Сублимация пивалатов (1) и аддуктов ацетилацетонатов РЗЭ(III) (2-5) (оптимальная температура, 10^{-1} торр)
 1 – $\text{M}(\text{Piv})_3$; 2 – $\text{MA}_3\text{-phen}$; 3 – $\text{MA}_3\text{-GMPTA}$, 4 – $\text{MA}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
 5 – $\text{MA}_3\cdot n\text{HAcim}$

Приведенные данные показывают, что, варьируя состав комплексов, и тем самым изменяя устойчивость КС и степень координационной насыщенности ионов РЗЭ(III) в хелатных соединениях, можно изменять их поведение в присутствии других РЗЭ. Избыток лигандов обеспечивает координационную насыщенность соединения, что препятствует образованию полимеров. Напротив, дефицит лигандов приводит к возникновению полимеров, т. е. сильному межмолекулярному взаимодействию.

Это не означает, однако, что получение координационно насыщенных хелатов РЗЭ обеспечивает высокую эффективность разделения смесей РЗЭ. На рис. 10 приведены результаты сублимации аддуктов ацетилацетонатов РЗЭ с дополнительными лигандами разной донорной силы. Хорошо видно, что образование прочных аддуктов $\text{MA}_3\text{-phen}$ [18] полностью усредняет свойства хелатов РЗЭ. Напротив, термолиз менее термодинамически и термически устойчивых хелатов $\text{MA}_3\text{-GMPTA}$ [39] и $\text{MA}_3\text{-HAcim}$ [17] обеспечивает некоторое различие в сублимационном поведении хелатов ряда РЗЭ. Поэтому прочные координационно насыщенные соединения пригодны для практического использования, когда в том или ином процессе необходимо сохранить без изменения состав смеси РЗЭ [29]; менее прочные, частично диссоциирующие соединения перспективны для использования в процессах разделения и очистки редкоземельных смесей РЗЭ.

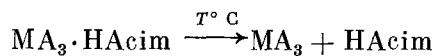
VII. ПРИЧИНЫ РАЗЛИЧНОГО ХАРАКТЕРА ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ХЕЛАТОВ В РЯДУ РЭ

Неодинаковый характер изменения структурных и термодинамических характеристик комплексов, образованных элементами РЭ-ряда с различными по строению и свойствам лигандами (см. например, рис. 1), — одна из наиболее интересных проблем химии РЭ. Она неоднократно обсуждалась в литературе, в том числе в [1, 2, 7, 8, 10]. В начале настоящей статьи мы доказываем, что нерегулярность в изменении свойств хелатов РЭ не сводится к W-эффекту. По нашему убеждению главную роль при этом играет способность лиганда того или иного строения гибко реагировать на изменения ионного радиуса в ряду РЭ. При различной гибкости каждый из лигандов имеет свой предел допустимого для данной структуры изменения расстояний между атомами и углов между связями под действием центрального иона.

Чем больше в хелате данного РЭ отклонение от оптимальной для лиганда геометрии и чем меньше компенсируется искажение структуры лиганда энергетикой хелатообразования, тем менее стабильна реализуемая структура. На наш взгляд, очевиден тот факт, что напряженность хелатной структуры накапливается, зреет в недрах изоструктурных комплексов при перемещении по ряду РЭ. Когда по мере изменения радиуса РЭ(III) ресурс гибкости структуры оказывается исчерпанным, происходит перестройка хелата, но было бы неправильно полагать, что момент изменения наклона на графике зависимости того или иного свойства от ионного радиуса РЭ (см. рис. 1, 5) соответствует моменту, когда «старая» структура уже не может существовать и образуется КС новой структуры. Проведенные в нашей лаборатории [8, 9] и другими авторами [6, 10] многочисленные исследования строения и свойств хелатов РЭ позволяют утверждать, что «старая» уже нестабильная структура продолжает существовать на том или ином отрезке ряда РЭ, хотя созданы условия для возникновения новой структуры.

Возвращаясь к рис. 1, напомним, что замедление скорости роста констант устойчивости комплексонатов в ряду РЭ по мере уменьшения ионного радиуса происходит обычно из-за возникновения стерических сложностей, препятствующих равномерному сближению центрального иона и лиганда при продвижении по ряду РЭ. Такой момент для диэтилентриаминпентаацетатов наступает (см. рис. 1) в районе Sm. Последующее сближение РЭ(III) и лиганда, по-видимому, вообще не происходит после того, как 8-дентатный лиганд DTPA⁵⁻ сформировал замкнутую сферу вокруг РЭ(III). Поэтому сила кулоновского взаимодействия РЭ(III) и DTPA⁵⁻ практически не изменяется в ряду от Sm до Lu и константа устойчивости сохраняет постоянство. Лиганда меньшей дентатности несколько раз в ряду РЭ изменяют свою структурную роль и это отражается на графиках зависимости свойств КС от ионного радиуса РЭ(III).

К сожалению, сведения о структуре изоструктурных хелатов всего ряда РЭ, или нескольких его членов, как правило, отсутствуют, а именно они могли бы показать, как в изоструктурном ряду нарастает напряжение лиганда в хелатном цикле, вызывающее в конце концов изменение строения КС. Поэтому большой, на наш взгляд, интерес, представляют данные, полученные Трембовецким [17] в нашей лаборатории, о полиморфных превращениях в ряду безводных *трис*-ацетилацетонатов РЭ(III). Было установлено, что синтезируемые по реакции



безводные *трис*-ацетилацетонаты РЭ состава MA₃ (летучие формы [29]) могут существовать в виде четырех модификаций:

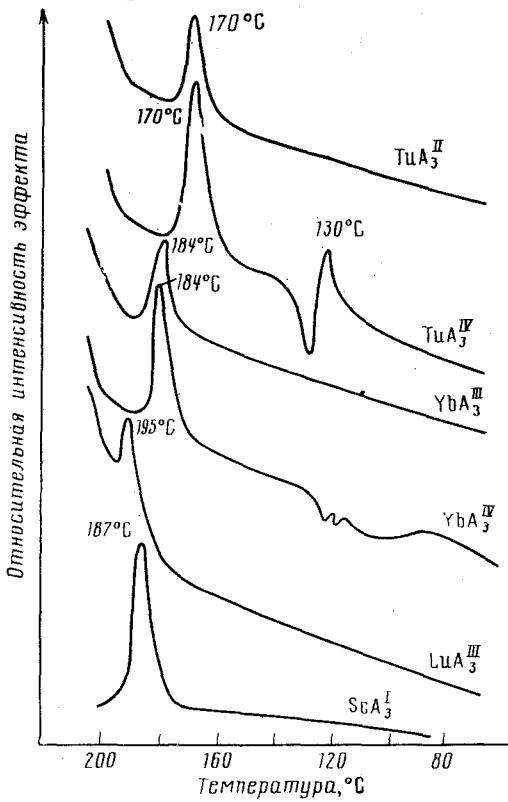


Рис. 11. Сканирующая калориметрия MA_3
[17]

I. ScA_3 — мономер, октаэдр (PCA) [17].

II. ErA_3 , TiA_3 — строение неизвестно.

III. YbA_3 , LuA_3 — мономер, тригональная призма (PCA) [28].

IV. (Y , Tb , Dy , Ho , Er^* , Tu^* , Yb^*) A_3 — олигомерное строение (данные ЯМР и ИК-спектроскопии) [17].

При этом только TiA_3 и YbA_3 в сублимационном эксперименте получаются одновременно в виде двух модификаций (отмеченные звездочкой формы — метастабильны): TiA_3^{II} ; $\text{TiA}_3^{\text{IV}*}$; $\text{YbA}_3^{\text{III}}$; $\text{YbA}_3^{\text{IV}*}$ соответственно. При длительном нагревании в вакууме происходит монотропный переход $\text{TiA}_3^{\text{IV}} \rightarrow \text{TiA}_3^{\text{II}}$; $\text{YbA}_3^{\text{IV}} \rightarrow \text{YbA}_3^{\text{III}}$. Форма $\text{ErA}_3^{\text{IV}*}$ также оказалась метастабильной, однако более устойчивой, чем $\text{TiA}_3^{\text{IV}*}$ и $\text{YbA}_3^{\text{IV}*}$: только длительное нагревание (в течение 23 ч) приводит к перестройке $\text{ErA}_3^{\text{IV}} \rightarrow \text{ErA}_3^{\text{II}}$. Таким образом, для РЭЭ(III) с маленьким радиусом структура MA_3 типа (IV) оказывается метастабильной, что, по-видимому, связано [17] со стерическими сложностями при образовании олигомерной формы $[\text{MA}_3]_n^{\text{IV}}$, возникающими из-за сильного экранирования относительно маленьких ионов тяжелых РЭЭ(III) хелатными циклами.

Метастабильность комплексов ErA_3^{IV} , TuA_3^{IV} и YbA_3^{IV} проявляется в большем давлении пара по сравнению с соответствующими MA_3 типа (II) и (III), которые конденсируются в более горячей зоне сублиматора, по сравнению с MA_3 типа (IV). Прямое доказательство метастабильности $(\text{Er}, \text{Tu}, \text{Yb})\text{A}_3^{\text{IV}}$ было получено методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), которая показала [17], что реализуется монотропный переход $\text{MA}_3^{\text{IV}} \rightarrow \text{MA}_3^{\text{II,III}}$, являющийся экзотермическим процессом.

Из рис. 11 видно, что при нагревании всех стабильных МА₃ от 80 до 200°С на кривых ДСК фиксируется только эндо-эффект плавления хелатов. Метастабильные МА₃* проявляют также эндо-эффект «предплавления» и затем экзо-эффект монотропной перестройки [17, с. 99–105]. Очевидно, что при температуре, близкой к температуре плавления метастабильной модификации ТиА₃^{IV} и YbА₃^{IV}, молекулы МА₃ приобретают подвижность (предплавление), необходимую для перестройки структуры в стабильные формы ТиА₃^{II} и YbА₃^{III}.

Существование метастабильных фаз МА₃ для РЗЭ(III) конца ряда, их способность при нагревании преобразовать свою структуру в более устойчивую, доказывает правильность тезиса о «вызревании» новой структуры взамен старой, неустойчивой, при перемещении по ряду РЗЭ. Поэтому указать конкретную точку редкоземельного ряда, где одна структура переходит в другую, как правило, невозможно: области существования двух и более структур обычно перекрываются.

Выше мы уже приводили примеры сосуществования в конкретных экспериментальных условиях соединений разного состава (например, TbA₃·HAcim; TbA₃·2HAcim; TbA₃·4HAcim [17] или [Eu(H₂O)₃(EDTA)]⁻; [Eu(H₂O)₂(EDTA)]⁻ [11, 26]), что также подтверждает наличие определенного интервала ряда РЗЭ, в котором совершается переход комплекса из одной структуры в другую.

VIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные данные указывают на сложность систем, включающих комплексные соединения РЗЭ(III) с органическими полидентатными лигандами, и говорят об излишней упрощенности концепции W-эффекта. Многочисленные факты свидетельствуют о том, что кристаллографическая нестабильность хелатов РЗЭ из-за маленькой разницы в ионных радиусах соседних РЗЭ проявляется не на каком-либо индивидуальном РЗЭ, а на более или менее размытой области ряда РЗЭ. Кроме того, в присутствии нескольких РЗЭ эти области могут существенно смещаться в сторону легких или тяжелых РЗЭ. Последнее необходимо учитывать при разработке технологии разделения, очистки и применения соединений РЗЭ, поскольку для РЗЭ(III) характерна потеря индивидуальности как в смесях координационно насыщенных КС, так и в смесях соединений с неполностью сформированной координационной сферой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мартыненко Л. И. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1984. Т. 29. № 3. С. 133–146.
2. Мартыненко Л. И., Спицын В. И. // Adv. Inorg. Chem. L.: Pergamon Press, 1983. Р. 139–155.
3. Давиденко Н. К. Дисс. ... д-ра хим. наук. Киев, 1971.
4. Peppard D. F., Blomquist C. A. A., Horwitz E. P. et al. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1970. V. 32. Р. 339–343.
5. Jørgensen C. K. // Ibid. 1970. V. 32. Р. 3127–3129.
6. Бандуркин Г. А., Джуринский Б. Ф., Тананаев И. В. Особенности кристаллохимии соединений РЗЭ. М.: Наука, 1984. 228 с.
7. Мартыненко Л. И. Дисс. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1973.
8. Координационная химия РЗЭ/Под ред. В. И. Спицына, Л. И. Мартыненко. М.: Изд-во МГУ, 1974. 168 с.; 1979. 250 с.
9. Мартыненко Л. И., Спицын В. И. Методические аспекты курса неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1983. 164 с.
10. Костромина Н. А. Комплексонаты РЗЭ. М.: Наука, 1980. 216 с.
11. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987. 696 с.
12. Вовна В. И., Андреев В. А., Чередниченко А. И. // β-Дикетонаты металлов. Владивосток: Изд-во ДВГУ, 1990. С. 7–31.
13. Нефедов В. И., Вовна В. И. Электронная структура химических соединений. М.: Наука, 1987. 347 с.

14. Чередниченко А. И., Вовна В. И., Мартыненко Л. И. // β -Дикетонаты металлов. Владивосток: Изд-во ДВГУ, 1990. С. 143–156.
15. Андринко И. В. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1987.
16. Бадалова Р. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1973.
17. Трембовецкий Г. В. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1985.
18. Даюбенко Н. Г. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1984.
19. Richardson M. F., Corfield P. W. R., Sands D. E., Sievers R. E. // Inorg. Chem. 1970. V. 9. № 7. Р. 1632–1638.
20. Никитенко С. И. Механизм обменных взаимодействий в системах с комплексо-натами РЭ. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1985.
21. Gaier G., Karlen U., Zelensky A. V. // Helv. chim. acta. 1969. В. 55. S. 1967.
22. Нестерова Л. М., Збрьская С. Г., Полянова Т. Н., Порай-Кошиц М. А. // Журн. структур. химии. 1972. Т. 13. С. 739.
23. Филиппова Т. В., Полянова Т. Н., Ильинский А. Л. и др. // Журн. структур. химии. 1977. Т. 18. № 6. С. 1127–1128.
24. Куприянова Г. Н., Мартыненко Л. И., Спицын В. И. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216. С. 912–913.
25. Тхуан Ле Ба, Куприянова Г. Н., Мартыненко Л. И. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. С. 1423–1428.
26. Тхуан Ле Ба, Куприянова Г. Н., Смирнова Н. С. и др. // Вестн. МГУ. Сер. хим. 1987. Т. 28. № 6. С. 560–563.
27. Токмаджян М. А., Добринина Н. А., Мартыненко Л. И., Алчуджян А. А. // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. С. 2888–2890.
28. Бацанов А. С., Стручков Ю. Т., Трембовецкий Г. В. и др. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 280. С. 903–906.
29. Мартыненко Л. И. // Высокочистые вещества. 1987. № 1. С. 88–93.
30. Бацанов А. С., Стручков Ю. Т., Трембовецкий Г. В. и др. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 2. С. 345–350.
31. Магазеева Н. В., Мартыненко Л. И., Муравьевса И. А. // β -Дикетонаты металлов. Владивосток: Изд-во ДВГУ, 1990. С. 39–50.
32. Erasmus C. S., Boeyens J. C. A. // Acta Crystallogr. 1970. V. B26. № 11. Р. 1843–1854.
33. Мошъер Р., Сиверс Р. Газовая хроматография хелатов металлов. М.: Мир, 1967. 173 с.
34. Верлянд А. С., Мартыненко Л. И., Спицын В. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. С. 1100.
35. Кузьмина Н. П., Мартыненко Л. И., Спицын В. И. // Там же. 1986. С. 504–508.
36. Eisentraut K. J., Sievers P. E. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1967. V. 29. Р. 1923–1936.
37. Даюбенко Н. Г., Калиниченко Ю. В., Мартыненко Л. И. // Журн. неорган. химии. В печати.
38. Жаркова Н. Я., Даюбенко Н. Г., Мартыненко Л. И. // Журн. неорган. химии. В печати.
39. Кузьмина Н. П., Чьеу Тхи Нгуэт, Мартыненко Л. И. // Высокочистые вещества. 1988. № 2. С. 103–109.
40. Кузьмина Н. П., Мартыненко Л. И. // Тез. докл. XVII Всесоюз. Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Минск, 1990. Ч. 1. С. 76.
41. Martynenko L. Y., Kuzmina N. P., Mitrophanova N. D. XXVIII ICCC, DDR, Abst. of Post, V. 2. Р. 695.
42. А. с. 861310 СССР // Б. И. 1981. № 33.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова