



Таким образом, полученные результаты показывают перспективность обработки кинетических данных различными математическими методами для одновременного каталитического определения металлов редкой платиновой группы.

Список литературы

1. Капустина Е. В., Бурмистрова Н. А., Муштакова С. П. Дифференциальное кинетическое опре-

деление иридия (IV) и родия (III) по реакции окисления N-метилдифениламин-4-сульфоуксусной кислоты // Журн. аналит. химии. 2006. Т.61, № 3. С. 305–309.

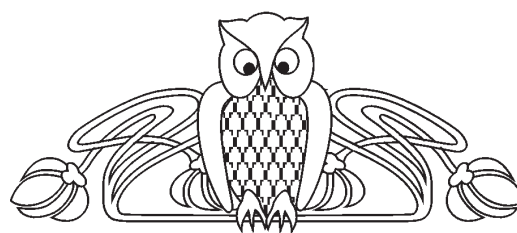
2. Капустина Е. В., Бурмистрова Н. А., Муштакова С. П. Новые каталитические системы для определения иридия (IV) и родия (III) при их совместном присутствии в растворе // Цветные металлы. 2009. № 11. С. 42–45.

УДК 544.169

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С МЕТОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

М. В. Пожаров, Т. В. Захарова,
Г. Н. Макушова, М. Ю. Косолапова

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: PozharovMV@info.sgu.ru



Изучена геометрия комплексов неодима, европия, тербия и эрбия с 2-метокси-, 3-метокси- и 3,4-диметоксibenзойной кислотами, рассчитаны и описаны их энергетические характеристики. Найдена корреляция между некоторыми параметрами энергии связи (Ln–O) и температурами разложения для исследованных метоксibenзоатов.

Ключевые слова: комплексы лантаноидов, термическая устойчивость, корреляция «структура – свойство», полуэмпирические методы расчета.

Quantum-chemical Evaluation of Thermal Stability of Some Lanthanide Complexes with Methoxybenzoate

M. V. Pozharov, T. V. Zakharova,
G. N. Makushova, M. Yu. Kosolapova

Structural and energetic parameters of neodymium, europium, terbium and erbium complexes with 2- and 3-methoxybenzoic and 3,4-dimethoxybenzoic acids were studied. Correlation between Ln–O bond energy and temperatures of decomposition of studied compounds was found.

Key words: lanthanide complexes, thermal stability, «structure – properties» correlation, semiempirical methods.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-17-21

Введение

Интенсивное излучение комплексов лантаноидов (III) наряду с их большим временем жизни люминесцентного свечения (от микро- до миллисекунд) позволяет использовать данные соединения как в молекулярной оптической электронике, так и в химическом анализе, медицине, а также при создании лазеров, сенсоров, устройств отображения информации и т.д. [1–4].

При этом работ, посвященных теоретическому изучению подобных систем, в литературе встречается немного, что может быть частично обусловлено трудностями, связанными с квантово-химическим изучением комплексов Ln (III), а именно наличием незаполненного или частично заполненного 4f-электронного подуровня, учетом релятивистских эффектов и высокими координационными числами (обычно 8 или 9), характерными для ионов Ln³⁺ [5, 6].

Большинство исследователей используют теорию функционала плотности (ТФП) для квантово-химического расчета структуры в твердом состоянии. В этих расчетах для изучения систем с большим числом атомов используют единичные ТФП-потенциалы. Данная методика учитывает условия периодичности твердой фазы за счет добавления векторов смещения к координатам геометрической системы [6]. В работе [7] показано, что аналогичная процедура может быть использована для расчетов строения соединения в твердой фазе с использованием полуэмпирических методов. В частности, известны работы, посвященные изучению применения модели Sparkle [7–9] для высокоточного расчета геометрии комплексов лантаноидов в основном состоянии. В настоящее время существует небольшое число работ, использующих данную процедуру для расчета металлорганических комплексов, содержащих трехвалентные ионы лантаноидов [10, 11]. Данные работы показывают, что вышеописанная методика



позволяет достичь хорошей точности результатов расчета структур металлорганических комплексов и прогнозировать некоторые важные физико-химические свойства подобных соединений.

Таким образом, в данной статье приводятся результаты исследования структуры и электронных характеристик некоторых метоксибензоатов лантаноидов и найденные корреляционные зависимости между термической устойчивостью, определенной экспериментально [12,13], и рассчитанными энергетическими параметрами комплексов.

Экспериментальная часть

Расчет геометрии комплексов лантаноидов с 2- и 3-метоксибензойными и 2,4-диметоксибензойной кислотами осуществлен с помощью программы MOPAC2012 [14]. Для расчета был выбран метод PM7, являющийся первым полуэмпирическим методом, который успешно проходит проверку моделирования кристаллических структур и теплоты образования твердых частиц [15]. PM7 значительно улучшен по сравнению с предшествующим методом PM6. Ранее было показано, что использование метода PM7 в сочетании с моделью SPARKLE, в которой атом лантаноида представлен в виде точечного заряда [8], позволяет получить достоверные данные о геометрии комплексов лантаноидов с ароматическими лигандами [9]. Графические формулы объектов исследования представлены на рис. 1.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, все представленные в работе соединения имеют неплоскую структуру, при этом лиганды лежат в различных плоскостях.

Для 2-метоксибензоатов (2-МБА) наблюдается координация центрального атома с обоими атомами карбоксильной группы лиганда (т.е. комплексы являются шестикоординированными), причем все связи Ln–O имеют одинаковую длину (см. рис. 1, а). Исключение составляет комплекс $\text{Eu}(\text{2MBA})_3$, у которого один лиганд является монодентантным (и имеет меньшую длину связи Ln–O – 1,96 Å), а остальные – бидентантными, что и обуславливает большую величину энергии связи Ln–O (2,50 Å) по сравнению с другими 2-МБА (таблица). Данное явление может быть обусловлено влиянием так называемого «гадолиниевого излома» (немонотонного изменения свойств лантаноидов, обусловленного проскоком электронов у атома Gd). Также следует отметить образование водородных связей между атомами водорода метоксигруппы и атомами кислорода карбоксильной группы.

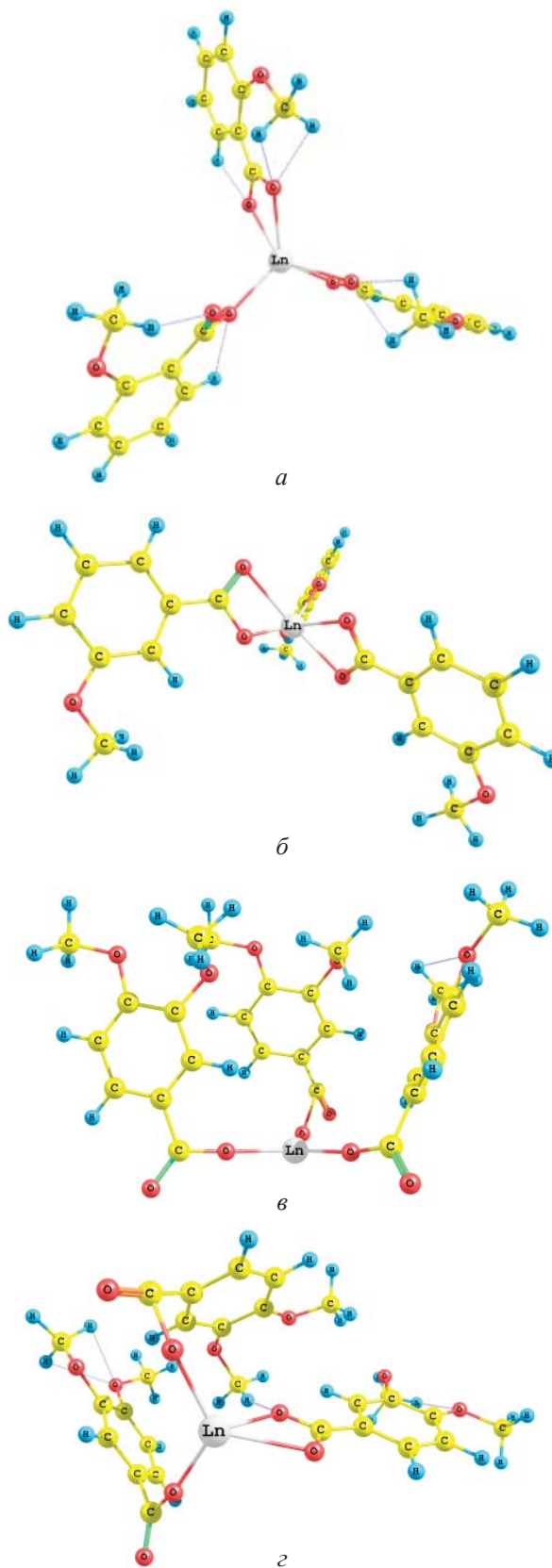


Рис. 1. Геометрия исследованных: а – 2-метоксибензоатов ($\text{Ln}(\text{2MBA})_3$); б – 3-метоксибензоатов лантаноидов ($\text{Ln}(\text{3MBA})_3$); в – 3,4-диметоксибензоатов ($\text{Ln}(\text{3,4DiMBA})_3$) (Ln = Eu, Er); г – (Ln = Nd, Tb)



В отличие от 2-МВА у всех 3-метоксибензоатов (3-МВА), кроме Nd(3МВА)₃, наблюдается координация центрального атома пятью атомами кислорода карбоксильных групп лигандов, то есть два лиганда являются бидентантными, а один – монодентантным (см. рис. 1, б). Комплекс Nd(3МВА)₃ в отличие от остальных является шестикоординированным (хотя у него один лиганд также расположен ближе к центральному атому по сравнению с двумя другими), что может быть связано с большим по сравнению с другими исследованными лантаноидами радиусом иона Nd³⁺.

Для 3,4-диметоксибензоатов (3,4-DiMBA) наблюдается две возможные структуры: в первом случае (см. рис. 1, в), наблюдаемом для лантаноидов иттриевой подгруппы (Tb и Er), центральный атом координирован с тремя атомами кислорода карбоксильных групп лигандов (т.е. все лиганды являются монодентантными);

во втором случае (см. рис. 1, г), наблюдаемом для цериевой подгруппы (Nd и Eu), один из лигандов является бидентантным (и имеет большую длину связи Ln–O – 2,26 и 2,50 Å), а два других – монодентантными (1,31 и 2,17 Å соответственно).

Для оценки устойчивости комплексов были рассчитаны значения энергий связи между атомом лантаноида (Ln) и атомом кислорода карбоксильной группы лиганда (L), которую рассчитывали по формуле

$$E(Ln-O) = (\Delta H_f(LnL_3) - (\Delta H_f(Ln^{3+}) + 3 \Delta H_f(L^-)))/n,$$

где *n* – число предполагаемых связей Ln–O в комплексе.

В таблице приведены результаты расчета некоторых параметров геометрии и энергетических параметров 2-метокси-, 3-метокси- и 3,4-диметоксибензоатов лантаноидов.

Некоторые геометрические и энергетические характеристики исследованных комплексов

Соединение	<i>l</i> _{ср} (Ln – O), Å	E (Ln – O), кДж/моль	E _{ВЗМО} , эВ	E _{НВМО} , эВ	ΔE, эВ
Nd(2MBA) ₃	2,20	463	–9,34	–0,96	8,38
Eu(2MBA) ₃	2,50 1,96	615	–8,70	–2,18	6,52
Tb(2MBA) ₃	2,22	451	–8,86	–1,67	7,19
Er(2MBA) ₃	2,13	431	–8,93	–1,31	7,62
Nd(3MBA) ₃	2,41 1,88	848	–9,06	–1,35	7,71
Eu(3MBA) ₃	2,48 1,31	1230	–8,97	–1,90	7,07
Tb(3MBA) ₃	2,10 1,99	1017	–9,15	–1,58	7,57
Er(3MBA) ₃	2,31 1,34	980	–9,33	–1,11	8,22
Nd(3,4DiMBA) ₃	2,26 1,31	856	–8,62	–1,79	6,83
Eu(3,4DiMBA) ₃	2,50 2,17	870	–8,52	–1,77	6,75
Tb(3,4DiMBA) ₃	2,14	1234	–8,58	–1,88	6,70
Er(3,4DiMBA) ₃	2,11	1231	–8,63	–1,82	6,81

Исходя из данных об энергиях высшей заполненной молекулярной орбитали (E_{ВЗМО}) и низшей вакантной молекулярной орбитали (E_{НВМО}), можно сделать вывод, что данные комплексные частицы будут проявлять слабые электроакцепторные свойства, при этом наиболее сильно они будут выражены у Eu(2-МВА)₃ (E_{НВМО} =

–2,18 эВ;). В то же время НВМО комплексов расположены достаточно близко к уровню Ферми, что позволяет предположить возможность излучательных электронных переходов в случае их возбуждения. Согласно данным расчета энергии связи наименее термически устойчивыми из исследованных соединений являются 2-МВА



($T_{\text{разл}} = 220 - 270 \text{ }^\circ\text{C}$), среди которых наиболее устойчивым является $\text{Eu}(2\text{-MBA})_3$ ($T = 320 \text{ }^\circ\text{C}$), что обусловлено его строением и наличием короткой более прочной связи Ln-O (1,96 Å; 615 кДж/моль). Термическая устойчивость 3-МВА возрастает в ряду Nd-Er-Tb-Eu (410°C – 540°C – 560°C – 880°C соответственно), что можно объяснить «лантаноидным сжатием» (уменьшение радиуса атома приводит к уменьшению числа и длины связей Ln-O, что приводит к возрастанию их прочности) и влиянием «гадолиниевого излома». 3,4-DiMBA цериевой подгруппы по устойчивости сопоставимы с 3-МВА ($T_{\text{разл}} = 410^\circ\text{C}$; 440°C), что также можно объяснить влиянием радиуса атома и размера

лигандов, в то время как 3,4-DiMBA иттриевой подгруппы будут наиболее термически устойчивы (820°C, 890°C), что можно объяснить меньшим количеством связи и их меньшей длиной связи (2,11 и 2,14 Å) при большей теплоте образования комплекса (1587 и 1668 кДж/моль соответственно).

При сопоставлении результатов расчета с данными термогравиметрического анализа исследованных соединений [12,13] была найдена линейная корреляционная зависимость между рассчитанными значениями энергий связи Ln-O и температурами разложения исследованных соединений. Графический вид данной зависимости представлен на рис. 2.

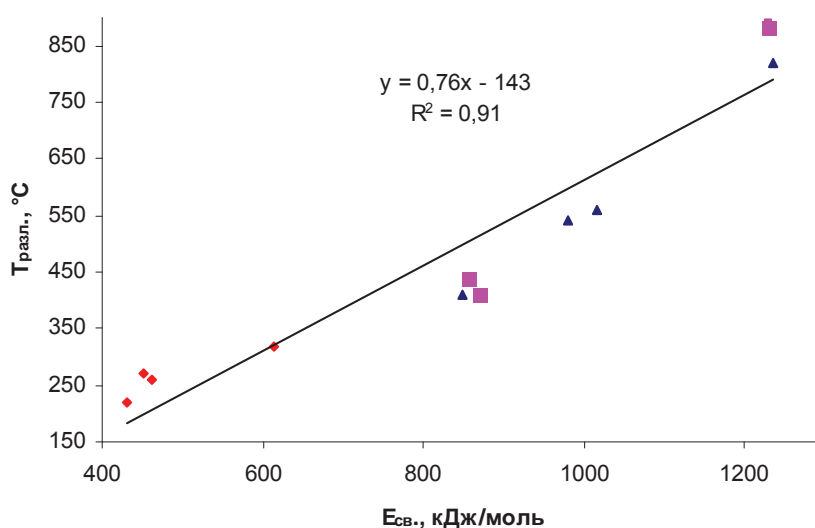


Рис. 2. Корреляция между температурой разложения и энергией связи Ln – O в комплексах лантаноидов с 2-метокси- (♦), 3- метокси- (▲) и 3,4-диметоксибензойной кислотами (■)

Достаточное высокое значение коэффициента корреляции (0,91) свидетельствует о том, что выбранные методы расчета позволяют достаточно точно описать энергию связи Ln – O, а следовательно, могут быть использованы для прогнозирования термической устойчивости комплексных соединений лантаноидов с ароматическими кислотами.

Таким образом, на основании результатов полуэмпирических расчетов при помощи программы МОРАС2012 оптимизирована геометрия комплексов неодима, европия, тербия и эрбия с 2-,3-метокси- и 3,4-диметоксибензойными кислотами, рассчитаны и описаны их энергетические характеристики. Установлена корреляционная зависимость между рассчитанными параметрами энергии связи (Ln – O) и температурами разложения исследованных метокси- и диметокси-

бензоатов лантаноидов, определенными методом термогравиметрии.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности (базовая часть) по заданию № 2014/203 «Методология создания и анализ новых проектируемых ценных многокомпонентных систем и материалов» (код проекта 1255).

Список литературы

1. Bünzli J.-C.G., Comby S., Chauvin A.-S., Vandevyver C.D.B. New Opportunities for Lanthanide Luminescence // J. of Rare Earths. 2007. Vol. 25. P. 257–274.
2. Крутин А. С., Молостова Е. Ю., Князев А. А., Галяметдинов Ю. Г. Светопреобразующий композит на основе ПММА и мезогенного комплекса // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2012. Т. 15, № 13. С. 28–30.



- Galyametdinov Y. G., Malykhina L. V., Haase W., Driesen K., Binnemans K. Luminescent lanthanide complexes with liquid crystalline properties // *Liquid Crystals*. 2002. Vol. 29, iss. 12. P. 1581–1584.
- Молостова Е. Ю., Князев А. А., Джабаров В. И., Хомяков Е. Г., Ланаев Д. В., Лобков В. С., Галяметдинов Ю. Г. Оптически изотропные люминесцентные материалы на основе комплексов лантаноидов // *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2010. Вып. 7. С. 64–67.
- Roca-Sabio A., Regueiro-Figueroa M., Esteban-Gómez D., Blas A. de, Rodríguez-Blas T., Platas-Iglesias C. Density functional dependence of molecular geometries in lanthanide(III) complexes relevant to bioanalytical and biomedical applications // *Computational and Theoretical Chemistry*. 2012. Vol. 999. P. 93–104.
- Freire R. O., Rocha G. B., Simas A. M. Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes : AM1 parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III) // *Inorganic Chemistry*. 2005. Vol. 44. P. 3299–3310.
- Freire R. O., Rocha G. B., Simas A. M. Theoretical design of highly luminescent europium (III) complexes : A factorial study // *J. Braz. Chem. Soc*. 2009. Vol. 20. P. 1638–1645.
- Freire R. O., Simas A. M. Sparkle/PM6 parameters for all lanthanide trications from La(III) to Lu(III) // *J. of Chem. Theory and Computation*. 2010. Vol. 6. P. 2019–2023.
- Rodrigues D. A., Costa N. B. da, Freire R. O. Experimental and Theoretical Studies on the Structure and Photoluminescent Properties of New Mononuclear and Homodinuclear Europium(III) β -Diketonate Complexes // *J. Chem. Inf. Model*. 2010. Vol. 51. P. 45–51.
- Rodrigues M. O., Dutra J. D. L., Nunes L. A. O., Sá G. F. de, Azevedo W. M. de, Silva P., Paz F. A. A., Freire R. O., Júnior S. A. Inkjet Printing of Lanthanide–Organic Frameworks for Anti-Counterfeiting Applications // *J Phys. Chem. C*. 2012. Vol. 116. P. 19951–19957.
- Oliveira C. A. F. de, Silva F. F. da, Malvestiti I., Malta V. R. dos S., Dutra J. D. L., Costa Jr. N. B. da, Freire R. O., Alves S. Jr. Synthesis, characterization, luminescent properties and theoretical study of two new coordination polymers containing lanthanide Ce(III) or Yb(III) and succinate ions // *J. of Molec. Structure*. 2013. Vol. 1041. P. 61–67
- Пиркес С. Б., Лапицкая А. В., Макушова Г. Н. Исследование термического разложения о-метоксibenзоатов цериевой подгруппы // *Журн. неорг. химии*. 1976. Т. 21, № 6. С. 1494–1497
- Макушова Г. Н., Лапицкая А. В., Гонне С. О., Пиркес С. Б. Термографическое и термогравиметрическое исследование соединений РЗЭ иттриевой подгруппы // *Журн. неорг. химии*. 1979. Т. 24, № 10. С. 2828–2830.
- Maia J. D. C., Carvalho G. A. U., Manguiera C. P. Jr., Santana S. R., Cabral L. A. F., Rocha G. B. GPU Linear Algebra Libraries and GPGPU Programming for Accelerating MOPAC Semiempirical Quantum Chemistry Calculations // *J. of Chem. Theory and Computation*. 2012. Vol. 8. P. 3072–3081.
- Dutra J. D. L., Filho M. A. M., Rocha G. B., Freire R. O., Simas A. M., Stewart J. J. P. Sparkle PM7 Lanthanide Parameters for the Modeling of Complexes and Materials // *J. Chem. Theory Comput*. 2013. Vol. 13, iss. 9 (8). P. 3333–3341.

УДК 544.344.2 :544.344.012-16-14

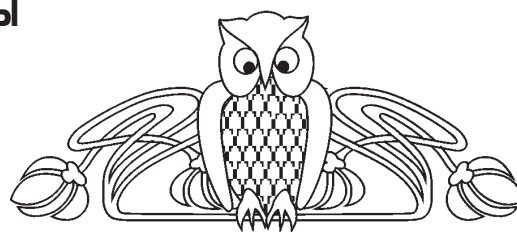
ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ ВОДА–*i*-МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА

М. П. Смотров

Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Визуально-политермическим методом в интервале -10 – 30°C изучены фазовые равновесия и критические явления в двойной системе вода–*i*-масляная кислота. Система характеризуется расщеплением с верхней критической температурой растворения (ВКТР), равной 25.8°C . При -1.8°C в системе осуществляется невариантное монотектическое равновесие, твердой фазой которого являются кристаллы льда. Построена фазовая диаграмма системы.

Ключевые слова: фазовые равновесия, критические явления, двойная система, фазовая диаграмма, монотектическое состояние, расслоение, *i*-масляная кислота.



Phase Equilibria and Critical Phenomena in the Water–*i*-Butyric Acid Binary System

M. P. Smotrov

Phase equilibria and critical phenomena in the water–*i*-butyric acid binary system were studied by the visual polythermal method over the temperature range -10 – 30°C . The system is characterized by delamination with an upper critical solution temperature (UCST) equal 25.8°C . In the system at -1.8°C , these occurs a nonvariant monotectic equilibrium whose solid phase are ice crystals. The phase diagram of the system is plotted.