

На правах рукописи



БУЗЬКО (ГАВРИЛЮК) МАРГАРИТА БОРИСОВНА

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
ИОНОВ РЗЭ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ С L-ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТОЙ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

КРАСНОДАР 2006

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии
Кубанского государственного университета

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
ПАНЮШКИН Виктор Терентьевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
КОГАН Виктор Александрович
кандидат химических наук, доцент
ГОРОХОВ Роман Вячеславович

Ведущая организация: Иркутский государственный технический
университет

Защита состоится "2" ноября 2006 г. в 14.00 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.101.10 при Кубанском государственном
университете: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская 149, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кубанского
государственного университета по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская 149

Автореферат разослан "29" сентября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Н.В. Киселева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Широкое использование оксикарбоновых кислот для ионообменного разделения смесей редкоземельных элементов (РЗЭ) на протяжении многих лет вызывает интерес к изучению особенностей их комплексообразования. В частности представляет интерес изучение комплексообразования яблочной кислоты с РЗЭ так данные по константам устойчивости и структуре этих комплексов малочисленны и противоречивы. Недавно обнаруженная возможность использования L-яблочной кислоты для фракционирования изотопов редкоземельных элементов методом ионной хроматографии требует дальнейшего экспериментального изучения особенностей комплексообразования лантаноидов с L-яблочной кислотой в водных растворах в широких интервалах концентраций и pH, а также проведение теоретических квантовохимических расчетов, которые на сегодняшний день являются обычной практикой при изучении структурных особенностей комплексообразования ионов металлов. Эти расчеты позволяют во многих случаях подтвердить или опровергнуть зачастую противоречивые предположения о структурах и типах реализующихся комплексных соединений, выдвигаемые исследователями на основании изучения комплексообразования ионов металлов различными экспериментальными методами.

Исходя из вышесказанного, изучение особенностей комплексообразования ионов РЗЭ с L-яблочной кислотой в водных растворах различными экспериментальными и теоретическими методами представляет большой практический интерес.

В качестве объектов исследования в настоящей работе были выбраны системы L-яблочная кислота - ион РЗЭ(3+) цериевой подгруппы (Ce, Pr, Nd, Sm).

Диссертационная работа выполнена в соответствии с темой научно-исследовательской работы кафедры общей и неорганической химии Кубанского государственного университета (№ государственной регистрации 01178695675) в соответствии с координационным планом РАН по направлению 2.17 по теме "Координационные соединения и материалы на их основе" и при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 03-03-32296).

Цель работы – экспериментальное и теоретическое изучение особенностей комплексообразования ионов РЗЭ цериевой подгруппы с L-яблочной кислотой в водных растворах.

Научная новизна работы.

- Методом ЯМР (^1H)-спектроскопии и pH-метрического титрования изучено состояние L-яблочной кислоты и ее кислотно-основные равновесия в водных растворах, определены константы ионизации L-яблочной кислоты.
- Методом pH-метрического титрования определены составы и константы устойчивости комплексов L-яблочной кислоты с ионами РЗЭ(3+) цериевой подгруппы (Ce, Pr, Nd, Sm) в широком диапазоне pH.
- Методом ЯМР (^1H)-спектроскопии изучено комплексообразование L-яблочной кислоты с ионом Nd(3+). Рассчитаны константы устойчивости и предельные парамагнитные индуцированные химические сдвиги L-малатных комплексов Nd(III).
- Неэмпирическим методом RHF/CEP-31G проведены расчеты структурных характеристик и устойчивости L-малатных аквакомплексов La(III) и Y(III).

Практическая значимость работы.

Полученные константы устойчивости и рассчитанные структуры комплексов L-яблочной кислоты с ионами РЗЭ могут служить справочным материалом для исследователей в области координационной химии РЗЭ.

Результаты диссертационной работы нашли практическое применение в научных исследованиях химического факультета Кубанского госуниверситета, а также могут использоваться при проведении исследований в Московском, Казанском и других университетах, Институте общей и неорганической химии РАН, Институте Физической химии и электрохимии РАН и др.

На защиту выносятся:

- результаты изучения состояния L-яблочной кислоты в водных растворах методом ЯМР (^1H)-спектроскопии и рН-метрического титрования.
- результаты квантовохимических расчетов методом *ab initio* RHF/6-31+G* кислотно-основных форм L-яблочной кислоты.
- результаты изучения комплексообразования в системах L-яблочная кислота – ион РЗЭ(3+) цериевой подгруппы (Ce, Pr, Nd, Sm) методом рН-метрического титрования при различных соотношениях компонентов в широком диапазоне рН.
- результаты изучения комплексообразования L-яблочной кислоты с ионом Nd(3+) методом ЯМР (^1H)-спектроскопии.
- квантовохимические расчеты структурных характеристик и устойчивости L-малатных аквакомплексов La(III) и Y(III) неэмпирическим методом RHF/CEP-31G.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались на XVI Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии «Реактив 2003» (Москва, апрель 2003), IV Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 23-25 июня 2003), III Международной научно-практической конференции «Проблемы геологии, полезных ископаемых и рационального недропользования» (Новочеркасск, 26 ноября 2004), IV Всероссийской конференции "Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях" (Казань, 4-7 апреля 2005.), 9th V.A.Fock Meeting on Quantum and Computational chemistry, incorporating 2-nd Hans Hellmann Symposium on Theoretical Chemistry. DFT: Complex Systems and Complex Problems (Velikiy Novgorod, 10-15 May 2005), V Международной научно-практической конференции "Моделирование. Теория, методы и средства" (Новочеркасск, 8 апреля 2005), XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Кишинев, 20-24 июня 2005).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 6 статьях и 8 тезисах докладов, сделанных на международных и всероссийских конференциях.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 132 страницах машинописного текста, включает 7 таблиц, 40 рисунков и Приложение. Список литературы содержит 296 библиографических наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность и задачи диссертационной работы.

В первой главе (литературный обзор) рассмотрены типы комплексных соединений ионов металлов с α -оксикарбоновыми кислотами в водных растворах и основные проблемы их изучения различными физико-химическими методами. Проанализированы и обобщены литературные сведения об устойчивости и структурах комплексов ионов металлов с яблочной кислотой.

Проведен анализ возможностей методов рН-метрического титрования и ЯМР (^1H)-спектроскопии для изучения процессов комплексообразования в растворах. Проанализированы методические аспекты моделирования сложных равновесий в многокомпонентных системах с помощью ЭВМ.

Проведен анализ возможностей методов квантовой химии к изучению структуры и устойчивости карбоксилатных аквакомплексов ионов металлов.

Во второй главе приведены результаты изучения кислотно-основных равновесий L-яблочной кислоты (H_3Mal) в водных растворах методом рН-метрического титрования. Рассчитаны константы ионизации $\text{pK}\alpha_1=3.26\pm 0.01$, $\text{pK}\alpha_2=4.78\pm 0.02$, $\text{pK}\alpha_3=12.34\pm 0.15$ (298 К, 0.1 моль/л KCl) и $\text{pK}\alpha_1=3.33\pm 0.01$, $\text{pK}\alpha_2=5.05\pm 0.02$ (298 К, 0.005 моль/л KCl).

Изучено состояние L-яблочной кислоты в водных растворах методом ЯМР(^1H)-спектроскопии (рисунок 1). Установлено, что в водном растворе между всеми конфигурационными и анионными формами L-яблочной кислоты реализуется быстрый динамический обмен. Типы спиновой системы недиссоциированной формы L-яблочной кислоты – A_2X и анионных форм – ABX (или ABM), где X соответствует протону СН-группы (4 сигнала), а А и В – неэквивалентным протонам метиленовой группы (8 сигналов). Таким образом, при увеличении рD количество сигналов в спектре значительно увеличивается при переходе от спиновой системы A_2X к ABX .

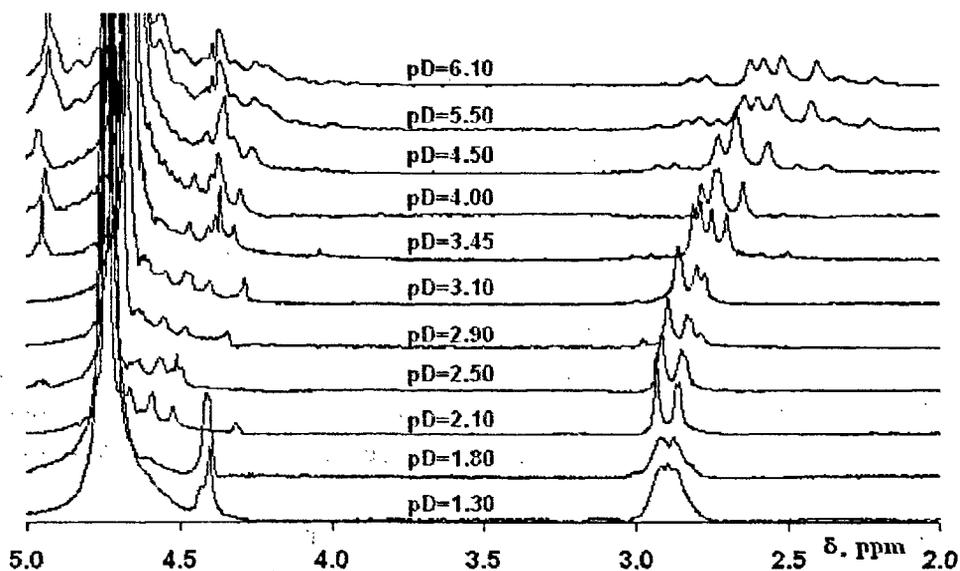


Рисунок 1. Спектры ЯМР(^1H) L-яблочной кислоты в растворе D_2O от рD ($\text{C}(\text{H}_3\text{Mal})=0.20$ моль/л, 80.0 МГц, 298 К, 2.0 моль/л KCl).

Зависимости средневзвешенного наблюдаемого химического сдвига и средневзвешенной скорости спин-спиновой релаксации метиленовых протонов L-яблочной кислоты от рD приведены на рисунке 2.

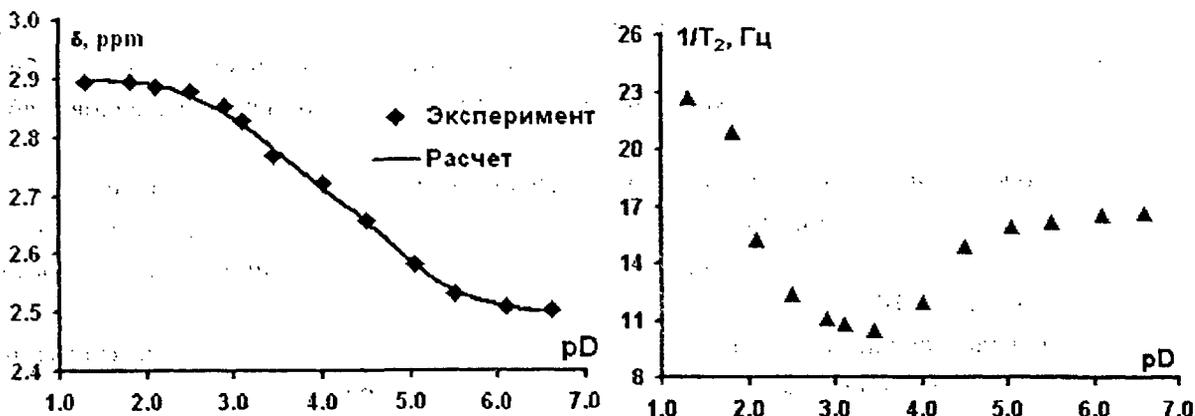


Рисунок 2. Зависимости средневзвешенного наблюдаемого химического сдвига и средневзвешенной скорости спин-спиновой релаксации метиленовых протонов L-яблочной кислоты от рD (80.0 МГц, 298 К, 2.0 моль/л KCl)

В таблице 1 приведены рассчитанные программой CPESP (проф. Ю.И. Сальников, Казанский госуниверситет) константы ионизации pK_{ai} и химические сдвиги метиленовых протонов кислотно-основных форм L-яблочной кислоты в спектрах ЯМР(1H).

Таблица 1 – Константы ионизации pK_{ai} и химические сдвиги (ppm) метиленовых протонов кислотно-основных форм L-яблочной кислоты в спектрах ЯМР(1H) (298 К, 2.0 моль/л KCl).

pK_{a1}	pK_{a2}	$\delta(H_3Mal)$	$\Delta(H_2Mal^-)$	$\delta(HMal^{2-})$
3.28 ± 0.04	4.85 ± 0.03	2.90 ± 0.01	2.71 ± 0.01	2.50 ± 0.01

Квантовохимические *ab initio* RHF/6-31+G* расчеты кислотно-основных форм L-яблочной кислоты показали, что из монозарядных бималат-анионов и двухзарядных монопротонированных малат-анионов наиболее устойчивы те, в которых наблюдается пятичленный водородно-связанный цикл между оксигруппой L-яблочной кислоты и атомом кислорода ионизированной карбонильной группы, находящейся в α -положении к оксигруппе кислоты. Двухзарядные монопротонированные малат-анионы с диссоциированной оксигруппой обладают заметно меньшей устойчивостью по сравнению со своими изомерами с двумя диссоциированными карбоксильными группами.

Во второй главе приведены также результаты изучения комплексообразования в системе ион РЗЭ(3+) цериевой подгруппы–L-яблочная кислота методом рН-метрического титрования в водных растворах при различных соотношениях $C(LnCl_3)/C(H_3Mal)=0.5:1, 1:1$ и $1:2$ (0.1 моль/л KCl, 298 К).

Комплексообразование L-яблочной кислоты с парамагнитным ионом Nd(3+) в D_2O было изучено методом ЯМР (1H)-спектроскопии при 298 К. Спектры ЯМР 1H системы L-яблочная кислота-Nd(3+) при соотношениях L- $H_3Mal-Nd^{3+}$ 1:1 и 1:1,5 при $pD > 2,5$ свидетель-

ствуют о магнитной неэквивалентности протонов в CH_2 -группе, вследствие образования стереохимически жесткого металлокомплексного узла.

Зависимости средневзвешенных индуцированных парамагнитных химических сдвигов и средневзвешенных скоростей спин-спиновой релаксации протонов L-яблочной кислоты в системах NdCl_3 -L-яблочная кислота 1:1 и 1:1.5 от pD приведенные на рисунке 3 свидетельствуют об участии гидроксильной группы в образовании хелатного металлокомплексного узла.

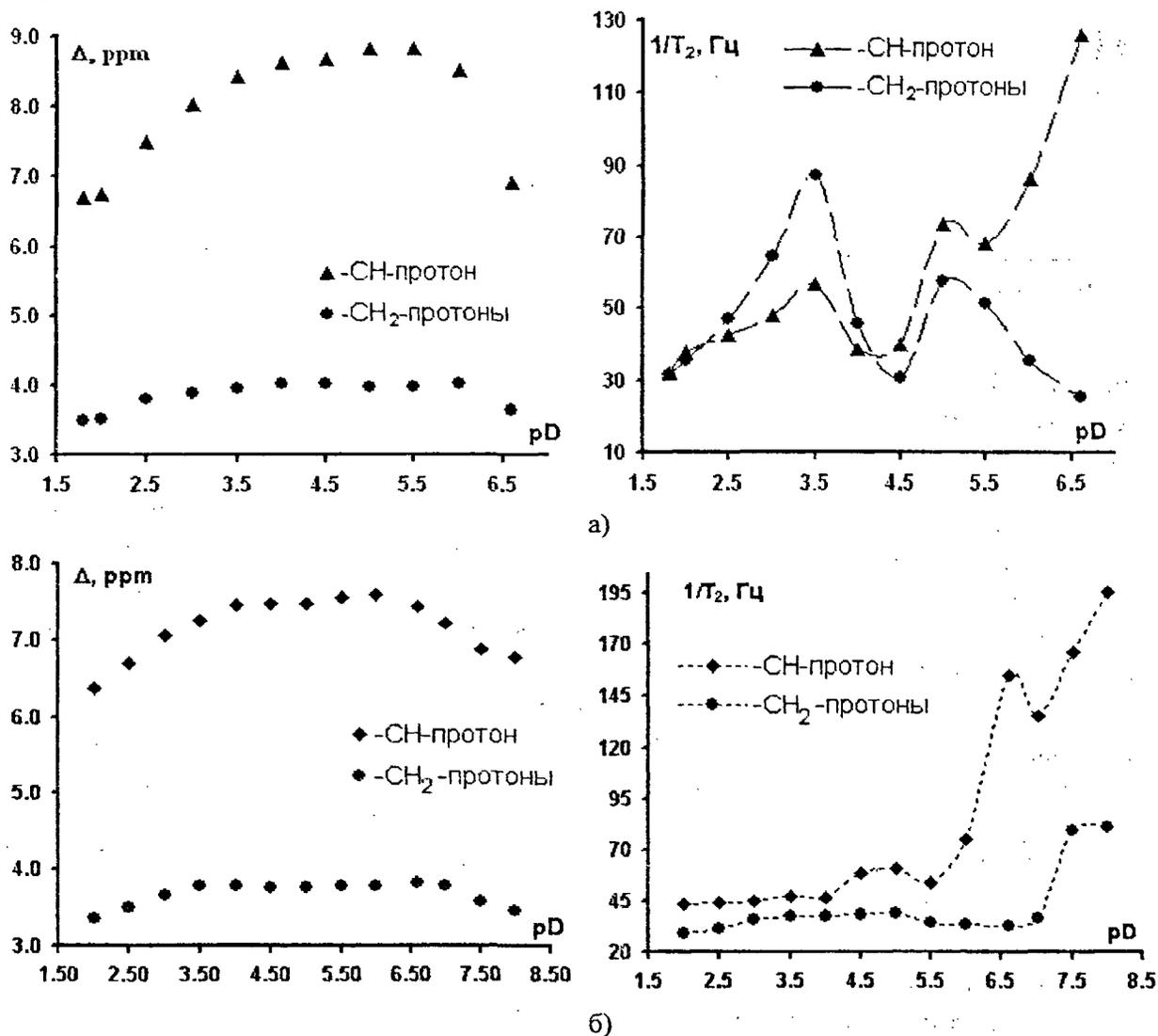


Рисунок 3. Зависимости средневзвешенных парамагнитных индуцированных химических сдвигов и средневзвешенных скоростей спин-спиновой релаксации протонов L-яблочной кислоты в системе NdCl_3 -L-яблочная кислота в растворе D_2O от pD ($C(\text{Nd}(3+))=0.20$ моль/л, 80.0 МГц, 298 К, 2.0 моль/л KCl): а) при соотношении 1:1, б) при соотношении 1:1.5.

Образование тех или иных комплексных форм в системе NdCl_3 -L-яблочная кислота при различных соотношениях хорошо наблюдается при рассмотрении зависимости отноше-

ния средневзвешенных скоростей спин-спиновой релаксации метинового и метиленовых протонов L-яблочной кислоты от ρD (рисунок 4).

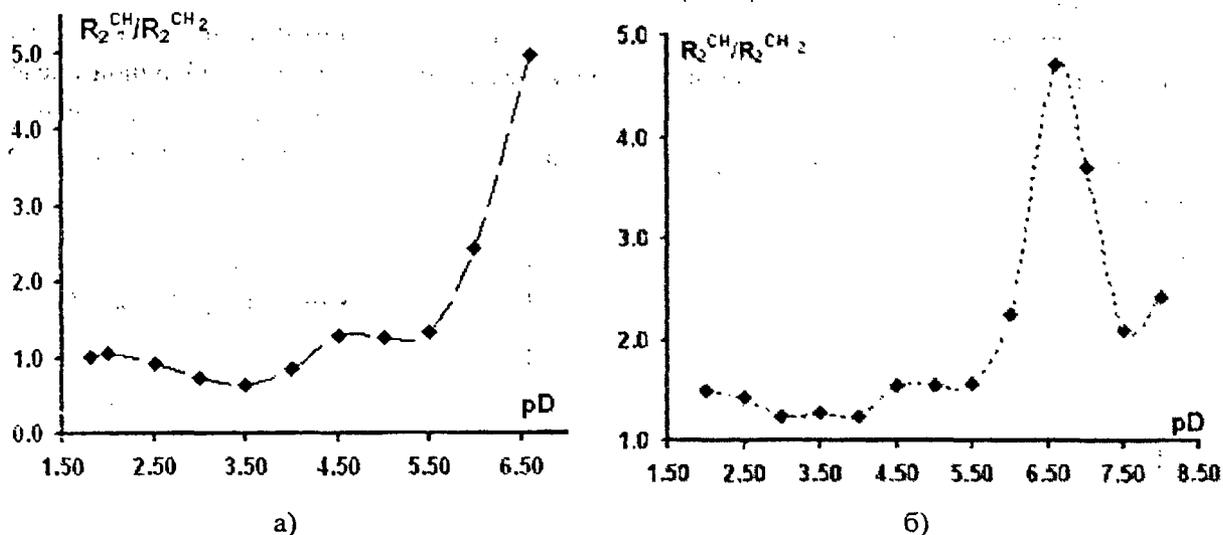
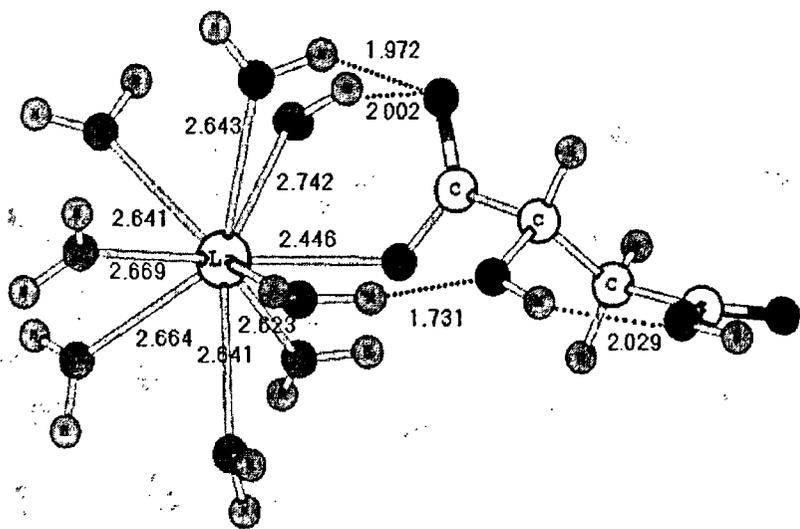


Рисунок 4. Зависимость отношения средневзвешенных скоростей спин-спиновой релаксации метинового и метиленовых протонов L-яблочной кислоты в системах $NdCl_3$ -L-яблочная кислота а) 1:1 и б) 1:1,5 в растворе D_2O от ρD ($C(NdCl_3)=0.20$ М, 80.0 МГц, 298 К, 2.0 М КСl).

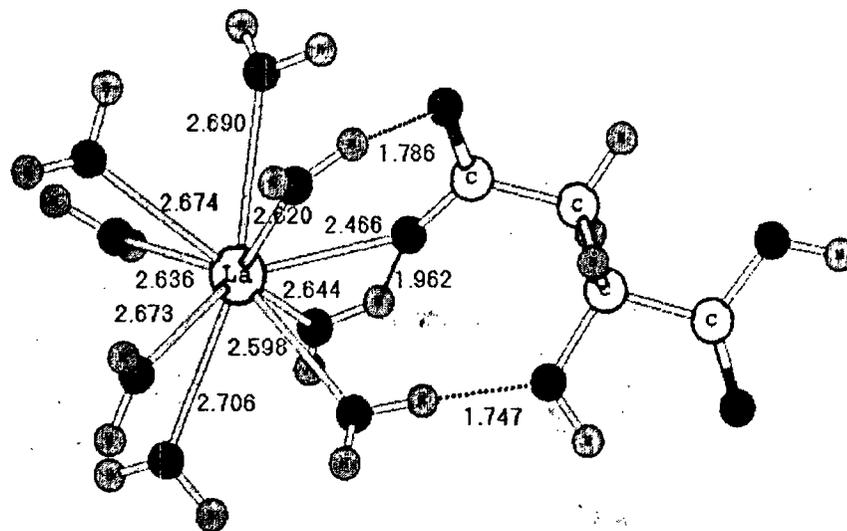
При теоретических расчетах в связи со значительным размером молекулярных систем аквакомплексов ионов РЗЭ с L-яблочной кислотой и заметной роли спин-орбитальных взаимодействий в устойчивости комплексных соединений парамагнитных РЗЭ и в целях уменьшения размерности орбитального базиса в качестве примеров ионов РЗЭ были выбраны диамагнитные ионы $La(3+)$ и $Y(3+)$. Аквакомплексы $La(3+)$ могут служить приемлемой моделью аквакомплексов ионов РЗЭ(3+) цериевой подгруппы с преимущественным координационным числом 9, а аквакомплексы $Y(3+)$ могут являться моделью аквакомплексов ионов РЗЭ(3+) иттриевой подгруппы с координационным числом 8.

При расчетах использована схема релятивистского эффективного остоного потенциала CEP-31G, позволяющего учитывать спин-орбитальных эффекты в металлокомплексах. Рассчитанные методом RHF/CEP-31G структуры L-малатных аквакомплексов $La(III)$ и $Y(III)$ приведены на рисунках 5-6. Энергетические характеристики L-малатных аквакомплексов $La(III)$ и $Y(III)$ на основании метода RHF/CEP-31G приведены в таблице 2.

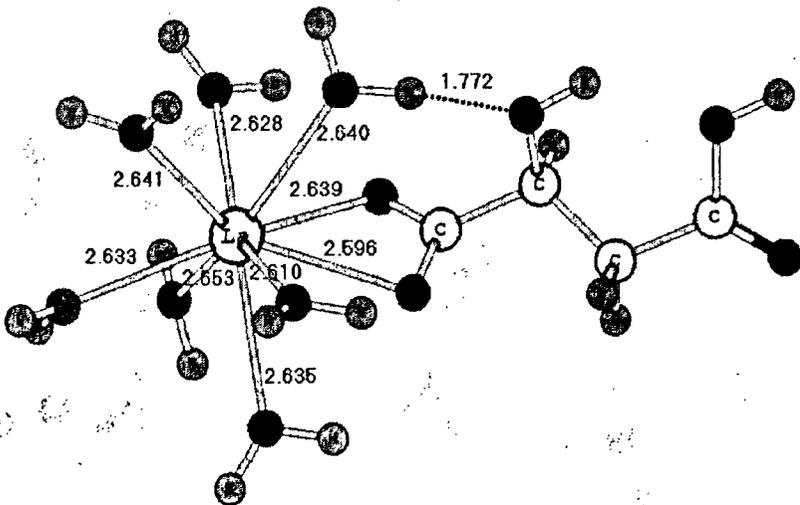
В третьей главе проведено обсуждение результатов изучения водных растворов L-яблочной кислоты методом ЯМР (1H)-спектроскопии. Анализ зависимости средневзвешенной скорости спин-спиновой релаксации метиленовых протонов L-яблочной кислоты от ρD показал, что в области ρD 2.5-4.0 имеет место резкое уменьшение скорости спин-спиновой релаксации метиленовых протонов L-яблочной кислоты. Это связано с резким уменьшением внутримолекулярного вращения при $\rho D > 2.5$. Переход спиновых систем $A_2X \leftrightarrow ABX$ наблюдался при $\rho D > 2.5$. Потому появление магнитной неэквивалентности метиленовых протонов L-яблочной кислоты при $\rho D > 2.5$ связано с появлением внутримолекулярно водородно-связанной депротонированной формы H_2Mal^- .



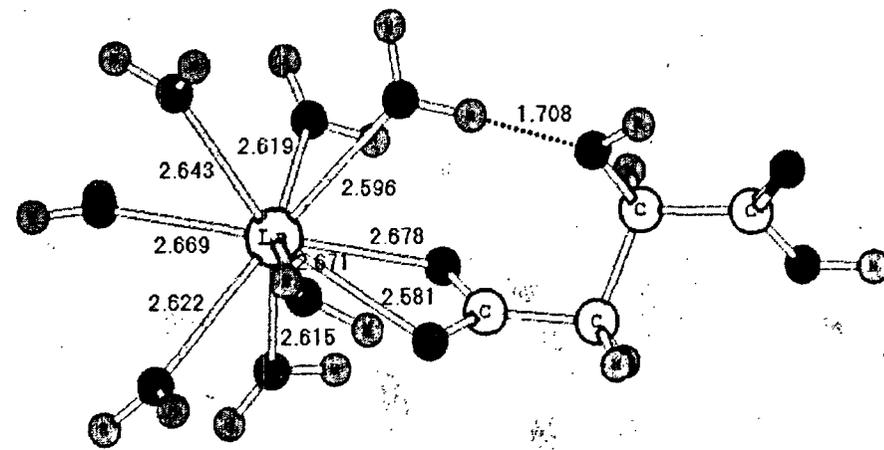
a) $\text{LaH}_2\text{Mal}(\text{H}_2\text{O})_8^{2+}$



b) $\text{LaH}_2\text{Mal}(\text{H}_2\text{O})_8^{2+}$

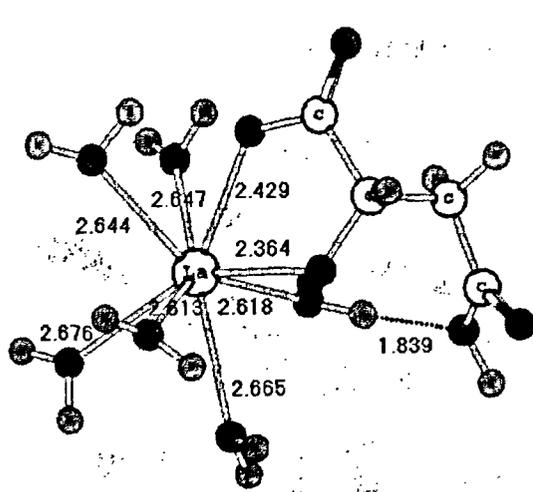


c) $\text{LaH}_2\text{Mal}(\text{H}_2\text{O})_7^{2+}$

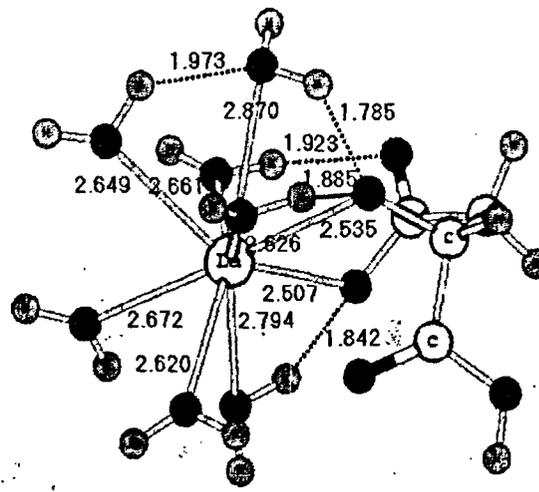


d) $\text{LaH}_2\text{Mal}(\text{H}_2\text{O})_7^{2+}$

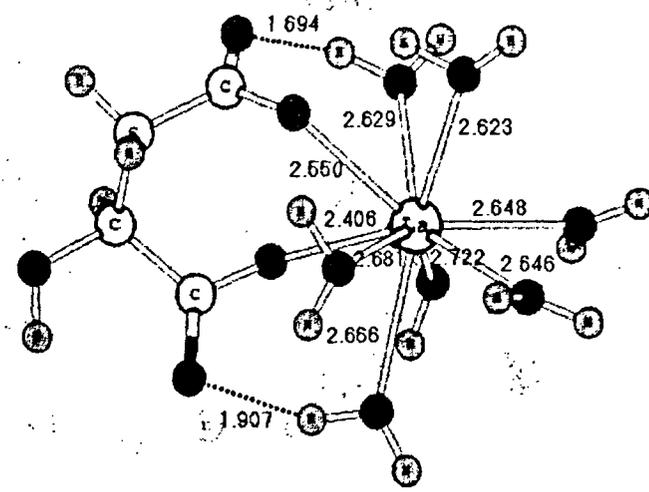
Рисунок 5. Структурные характеристики L-малатных аквакомплексов La(III) по данным метода RHF/CEP-31G.



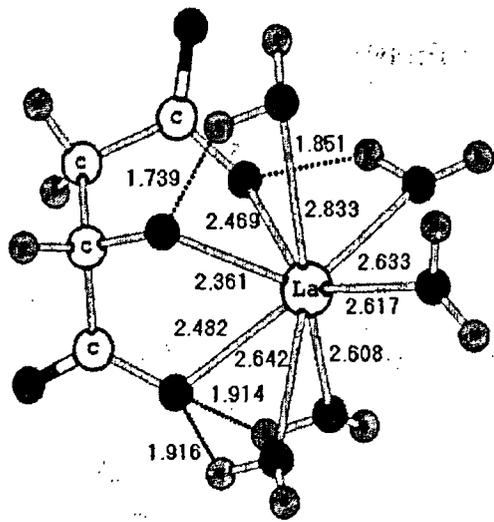
e) $\text{LaHMal}(\text{H}_2\text{O})_6^+$



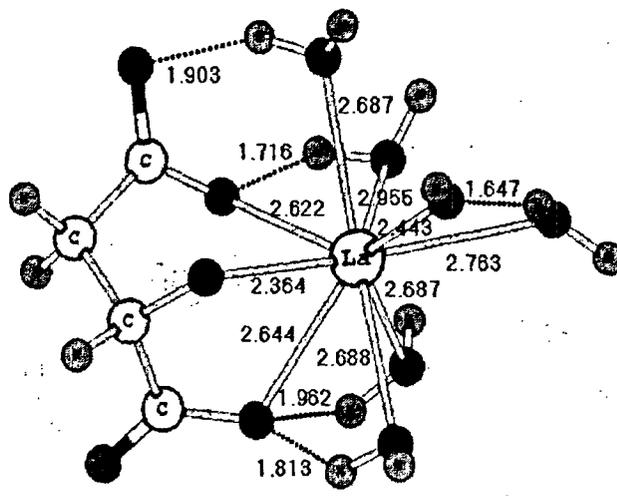
f) $\text{LaHMal}(\text{H}_2\text{O})_7^+$



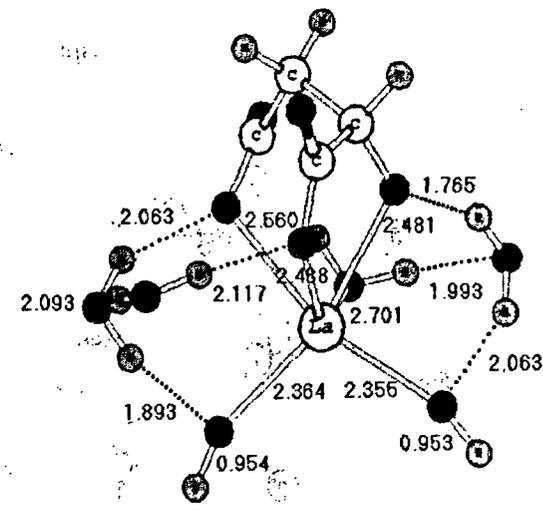
g) $\text{LaHMal}(\text{H}_2\text{O})_7^+$



h) $\text{LaMal}(\text{H}_2\text{O})_5$

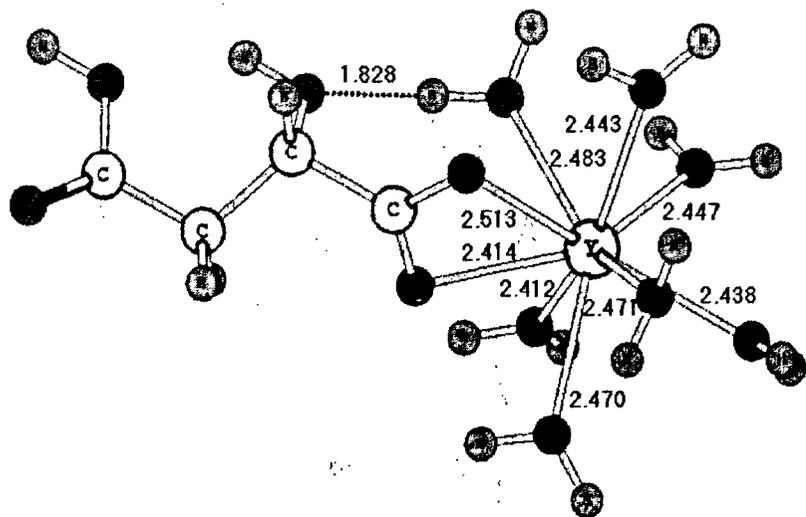


i) $\text{LaMalOH}(\text{H}_2\text{O})_5^-$

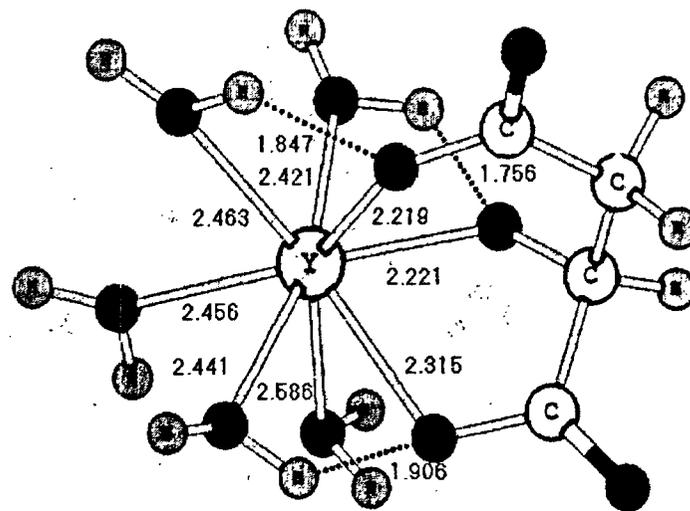


j) $\text{LaMal}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$

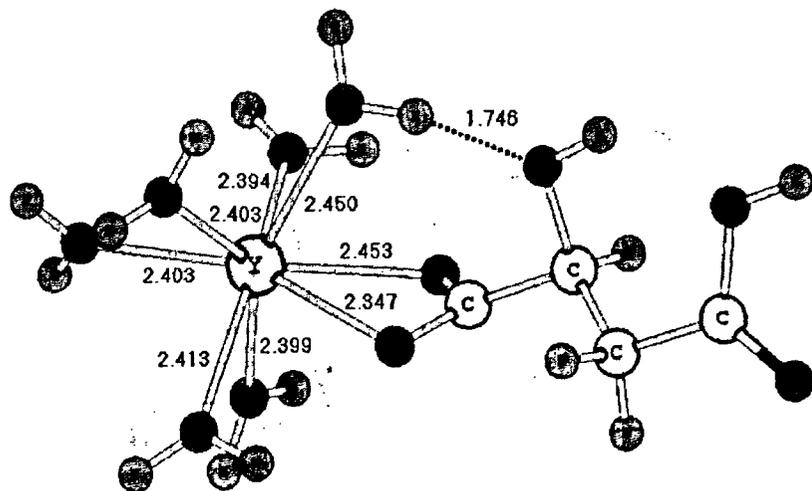
Рисунок 5. Продолжение.



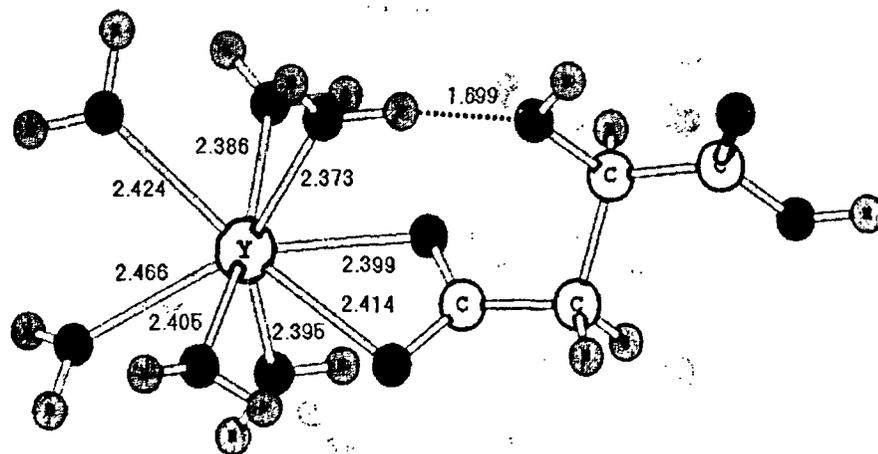
a') $\text{YH}_2\text{Mal}(\text{H}_2\text{O})_7^{2+}$



b') $\text{YMal}(\text{H}_2\text{O})_5$

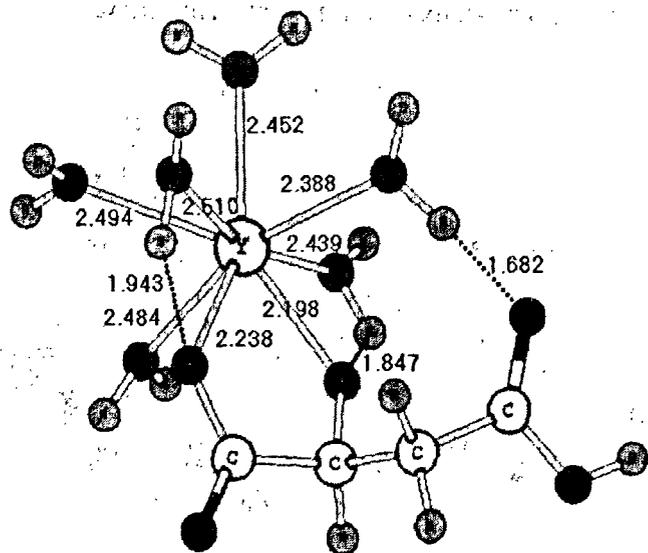


c') $\text{YH}_2\text{Mal}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

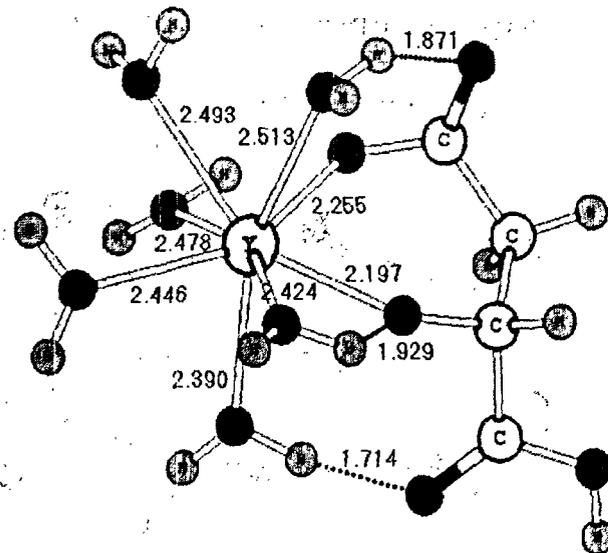


d') $\text{YH}_2\text{Mal}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

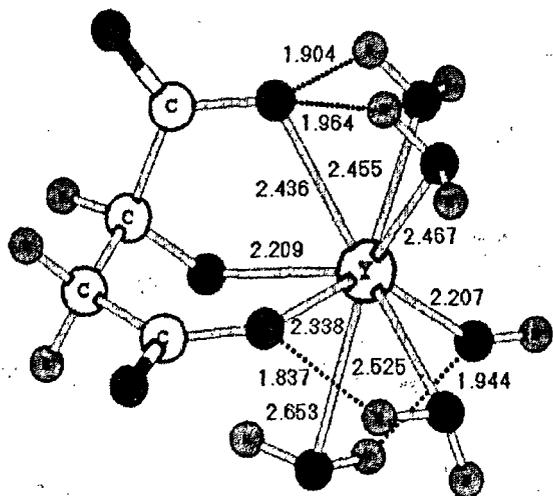
Рисунок 6. Структурные характеристики L-малатных аквакомплексов Y(III) по данным метода RHF/CEP-31G.



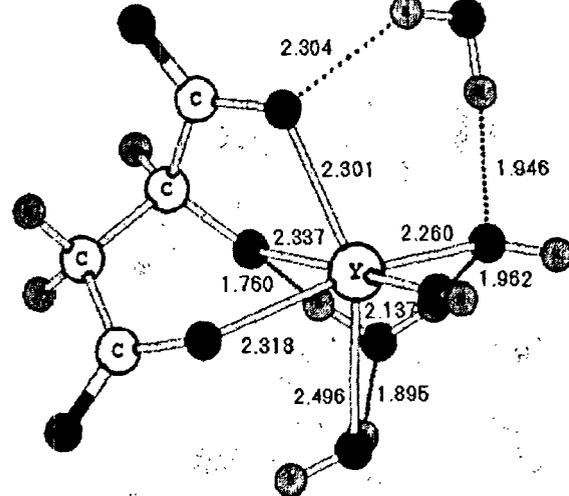
e') $\text{YHMal}(\text{H}_2\text{O})_6^+$



f') $\text{YHMal}(\text{H}_2\text{O})_6^+$



j') $\text{YMalOH}(\text{H}_2\text{O})_4^-$



h') $\text{YMal}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3^{2-}$

Рисунок 6. Продолжение.

Таблица 2 – Энергетические характеристики образования L-малатных аквакомплексов La(III) и Y(III) на основании расчетов методом *ab initio* RHF/CEP-31: энергия образования E(RHF) (единицы Хартри, а.у.) и энергия связывания BE (ккал/моль) в соответствии с общими уравнениями:



структура	E(RHF), а.у.	BE, ккал/моль
a)	-268.8618	-252.5
b)	-268.8696	-257.4
c)	-251.9978	-229.4
d)	-252.0101	-237.2
e)	-251.6991	-514.7
f)	-251.7100	-506.6
g)	-251.7188	-469.3
h)	-234.4331	-742.2
i)	-233.9069	-820.9
j)	-233.2838	-838.8

структура	E(RHF), а.у.	BE, ккал/моль
a')	-258.7141	-257.1
c')	-241.8529	-236.0
d')	-241.8654	-248.0
e')	-241.5716	-536.4
f)	-241.5859	-530.4
b')	-224.3135	-773.9
j')	-223.7928	-851.0
h')	-223.1680	-867.8

Таблица 3 – Константы устойчивости и предельные парамагнитные индуцированные химические сдвиги метинового протона комплексов L-яблочной кислоты с ионом Nd(3+) (298 К, 2.0 моль/ моль KCl, D₂O).

состав	NdH ₂ Mal ²⁺	NdHMal ⁺	NdMal ⁰	NdMalOH ⁻	Nd(H ₂ Mal) ₂ ⁺	Nd(HMal) ₂ ⁻	NdMal ₂ ³⁻
lgβ	2.86±0.14	5.71±0.12	11.01±0.29	19.06±0.22	7.13±0.19	10.99±0.26	21.87±0.65
δ, ppm	8.66±0.24	11.92±0.32	2.85±0.11	5.94±0.15	12.37±0.07	11.49±0.08	9.58±0.23

По-видимому, высокая скорость спин-спиновой релаксации метиленовых протонов L-яблочной кислоты при $pD < 2.5$ связана с отсутствием затруднений внутримолекулярного вращения и внутримолекулярной водородной связи в неионизированной L-яблочной кислоте в водных растворах.

Анализ спиновой системы АВХ депротонированных форм L-яблочной кислоты позволил определить величины констант спин-спинового взаимодействия алифатических протонов депротонированных форм L-яблочной кислоты (рисунок 7).

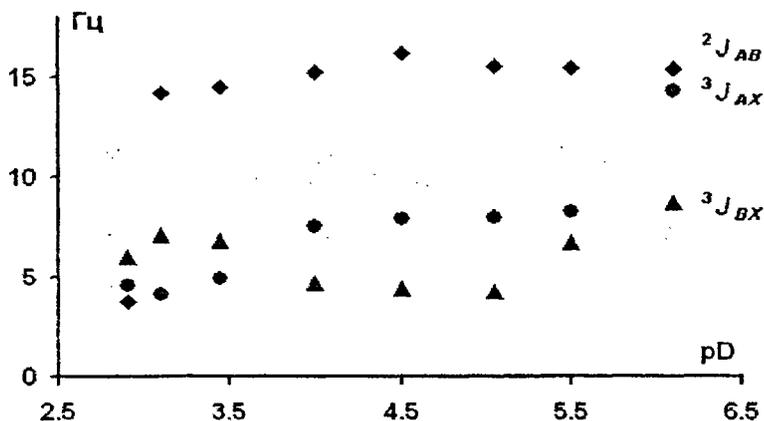


Рисунок 7. Зависимость геминальной $^2J_{AB}$ и вицинальных $^3J_{AX}$, $^3J_{BX}$ КССВ алифатических протонов депротонированных форм L-яблочной кислоты от pD (80.0 МГц, 298 К, 2.0 моль/л KCl).

Сделан вывод, что так как при $pD > 5.5$ $^3J_{AX} \gg ^3J_{BX}$, то протоны H_A и H_X в форме $HMal^{2-}$ преимущественно находятся в транс-положении по отношению друг к другу, что осуществляется в конформации а) (рисунок 8).

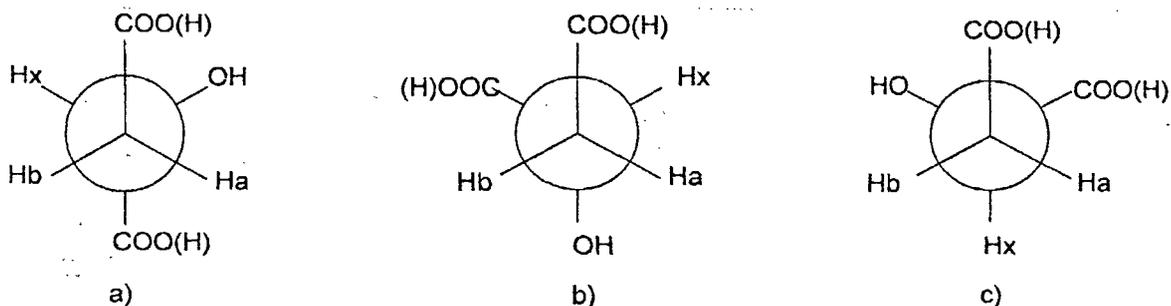


Рисунок 8. Конформации кислотно-основных форм яблочной кислоты в водных растворах.

По-видимому, это обусловлено тем, что в анионе $HMal^{2-}$ имеются две отрицательно заряженные $-COO^-$ группы, стремящиеся занять наиболее удаленные позиции. На основании значений констант спин-спинового взаимодействия алифатических протонов депротонированных форм L-яблочной кислоты выполнен расчет заселенностей конформеров с помощью уравнений Карплуса. Изменения соотношения конформаций при увеличении pD показали, что в области pD 2.5-4.0 происходит значительное накопление депротонированных форм L-яблочной кислоты в конформации б) (рисунок 8). Поэтому на основании появления магнит-

ной неэквивалентности метиленовых протонов L-яблочной кислоты при $pD > 2.5$ и резком уменьшении их скорости спин-спиновой релаксации в этой области предположено, что во внутримолекулярно водородно-связанной депротонированной форме H_2Mal^- имеется структурно-жесткий пятичленный цикл между OH-группой и депротонированной α -карбоксовой группой L-яблочной кислоты.

На основании данных pH-метрического титрования программой CPRESSP рассчитаны константы устойчивости комплексов ионов РЗЭ цериевой подгруппы с L-яблочной кислотой в водных растворах. Обнаружено, что кроме описанных в литературе протонированных и депротонированных и также идентифицированных нами металлокомплексов составов 1:1 $Ln(H_2Mal)^{2+}$ (2,09-2,94 ед. $lg\beta$), $Ln(HMal)^+$ (4,32-4,95 ед. $lg\beta$) и 1:2 $Ln(H_2Mal)_2^+$ (4,61-5,33 ед. $lg\beta$), $Ln(HMal)_2^-$ (8,63-9,62 ед. $lg\beta$) образуются также ранее не известные комплексы $Ln(Hmal)Mal^{2-}$, $LnMal$ и $Ln(Mal)_2^{3-}$, гидроксокомплексы ($LnMal(OH)^-$, $Ln(Mal)_2(OH)^+$) (таблица 5) и в небольшом количестве - биядерные комплексы различной стехиометрии (таблица 6), наличие которых характерно для комплексов РЗЭ иттриевой подгруппы с L-яблочной кислотой. Во всех случаях устойчивость образующихся L-малатных комплексов ионов РЗЭ цериевой подгруппы увеличивается в ряду $Ce < Pr < Nd < Sm$, что объяснено увеличением спин-орбитального взаимодействия и уменьшением ионного радиуса в данном ряду. Отличие в стехиометрии комплексных форм у самария по сравнению с другими ионами цериевой подгруппы объяснено значительно меньшим ионным радиусом самария, большей стереохимической напряженностью лигандов в координационной сфере иона и характерным для иона $Sm(3+)$ в водных растворах промежуточным координационным числом 8.5 ± 0.1 .

Таблица 5 – Логарифмы общих констант устойчивости идентифицированных комплексов ионов РЗЭ цериевой подгруппы с L-яблочной кислотой в водных растворах по данным pH-метрического титрования (298 К, 0.1 моль/л KCl).

состав	$Ln(Hmal)Mal^{2-}$	$LnMal^0$	$Ln(Mal)_2^{3-}$	$LnMal(OH)^-$	$Ln(Mal)_2(OH)^+$
Ce	10.04 ± 0.08	$< 7.4^*$	13.68 ± 0.12	$12.58 \pm 0.05^{**}$	–
Pr	10.22 ± 0.10	$< 7.4^*$	14.94 ± 0.11	$12.77 \pm 0.05^{**}$	20.61 ± 0.14
Nd	10.56 ± 0.06	$< 7.5^*$	15.79 ± 0.08	$13.24 \pm 0.05^{**}$	–
Sm	11.49 ± 0.08	8.28 ± 0.15	–	$13.78 \pm 0.05^{**}$	20.67 ± 0.10

*указано приблизительное предельное значение, т.к. доля комплекса $LnMal$ не превышала 2-3%

Таблица 6 – Логарифмы общих констант устойчивости димерных комплексов ионов РЗЭ цериевой подгруппы с L-яблочной кислотой в водных растворах по данным pH-метрического титрования (298 К, 0.1 моль/л KCl).

состав	$Ln_2(H_2Mal)_2^{4+}$	$Ln_2(HMal)_2^{2+}$	$Ln_2(HMal)Mal^+$	$Ln_2(Mal)_2$	$Ln_2(Mal)_2(OH)^-$
Ce	–	9.25 ± 0.11	$14.12 \pm 0.14^*$	$18.33 \pm 0.24^*$	–
Pr	–	9.46 ± 0.08	$14.52 \pm 0.12^*$	$18.89 \pm 0.16^*$	–
Nd	–	10.05 ± 0.09	$15.21 \pm 0.09^*$	$19.21 \pm 0.18^*$	–
Sm	3.88 ± 0.08	10.38 ± 0.06	$16.02 \pm 0.15^*$	–	$28.96 \pm 0.26^*$

* доля накопления не превышает 3-5 %

Анализ спектров ЯМР(¹H) системы L-яблочная кислота-Nd(3+) показал, что протоны CH₂-группы магнитно неэквивалентны вследствие образования стереохимически жесткого металлокомплексного узла. На основании зависимости наблюдаемых парамагнитных индуцированных химических сдвигов и средневзвешенной скорости спин-спиновой релаксации протонов L-яблочной кислоты в системе NdCl₃-L-яблочная кислота (1:1 и 1:1.5) от рD (рисунок 3) сделан вывод об участии гидроксильной группы в образовании хелатного металлокомплексного узла и участии второй карбоксильной группы в комплексообразовании при рD>4. Сделан вывод, что комплексообразование начинается при рD<2.0 по карбоксильной группе, находящейся в α-положении к алифатической OH-группе L-яблочной кислоты. Максимальное накопление образующейся комплексной формы NdHMal⁺ происходит при рD 4.5-5.0, при рD>5.50 наблюдается появление новой комплексной формы с реорганизацией металлокомплексного узла. Предполагается, что образуется трикоординированный хелат в области рD 6.0-7.5, далее накапливается гидроксоформа NdMalOH⁻ с менее лабильной CH₂-группировкой и дополнительным источником спин-спинового взаимодействия.

Обработка экспериментальных данных метода ЯМР (¹H) системы L-яблочная кислота-Nd(3+) программой CPRESSP позволила рассчитать константы устойчивости и предельные парамагнитные индуцированные химические сдвиги метинового протона комплексов L-яблочной кислоты с ионом Nd(3+) (таблица 3). Биядерные или полиядерные L-малатные комплексы при обработке ЯМР (¹H)-данных не были идентифицированы, что объяснено малочувствительностью метода спектроскопии ЯМР (¹H) на алифатических протонах оксикислот к процессам их полиядерного комплексообразования с ионами металлов.

Результаты расчетов структурных характеристик и устойчивости L-малатных аквакомплексов La(III) и Y(III) неэмпирическим методом RHF/CEP-31G показывают, что:

- наиболее устойчивы L-малатные аквакомплексы La(III) с монодентатной координацией карбоксигрупп L-яблочной кислоты и координационным числом 9, что объяснено высоким сродством иона La(3+) к молекулам воды. Наиболее устойчив монодентатный комплекс с координацией карбоксигруппы, находящейся в β-положении по отношению к оксигруппе L-яблочной кислоты (таблица 2).
- среди комплексов La(III) с бидентатной координацией карбоксигруппы наиболее устойчив тот, в котором координированная карбоксигруппа находится в β-положении по отношению к оксигруппе L-яблочной кислоты (таблица 2).
- расчеты структур L-малатных аквакомплексов Y(III) с монодентатной координацией карбоксигрупп L-яблочной кислоты приводит к комплексам с бидентатной координацией карбоксигрупп с координационными числами 8 и 9 (рисунки 5-6). Причем последние наиболее устойчивы, что объяснено заметной склонностью аквакомплексов Y(III) к переменным координационным числам 8 и 9.
- комплекс Y(H₂O)₆H₂Mal²⁺ с бидентатной координацией карбоксигруппы, находящейся в β-положении по отношению к оксигруппе L-яблочной кислоты, заметно более устойчивее своего α-изомера (таблица 2).
- хелатные комплексы La(H₂O)₇HMal⁺ с координацией одновременно карбоксигруппы и оксигруппы устойчивее своего изомера с координацией обеих карбоксигрупп (таблица 2). Комплекс La(H₂O)₆HMal⁺ с координацией карбоксигруппы, находящейся в α-положении по

отношению к оксигруппе L-яблочной кислоты и самой оксигруппы, устойчивее комплекса $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_7\text{HMal}^+$ с координацией карбоксигруппы, находящейся в β -положении по отношению к оксигруппе L-яблочной кислоты и самой оксигруппы (таблица 2).

- энергетика образования L-малатных гидроксокомплексов $\text{La}(\text{III})$ и $\text{Y}(\text{III})$ низка по сравнению с энергетикой образования депротонированных L-малатных аквакомплексов (таблица 2).
- в дигидроксомалатах $\text{La}(\text{III})$ и $\text{Y}(\text{III})$ координационное число равно 6 (рисунки 5-6).
- как следует из проведенных расчетов для большинства изученных комплексов наблюдаются устойчивые межмолекулярные водородные связи (до 3-4) длиной 1.7-2.0 Å между атомами кислорода гидрокси- и карбоксигрупп L-яблочной кислоты и протонами молекул воды первичной гидратной оболочки ионов лантана и иттрия (рисунки 5-6).
- для некоторых изученных аквакомплексов наблюдается внутримолекулярная водородная связь между протоном гидроксогруппы и атомами кислорода карбоксильных групп L-яблочной кислоты (рисунки 5-6).
- для всех комплексных L-малатов $\text{La}(\text{III})$ и $\text{Y}(\text{III})$ наблюдается структурная неэквивалентность протонов метиленовой группы, которая должна иметь отражение в спектрах ЯМР высокого разрешения и колебательных спектрах.
- во всех случаях устойчивость L-малатных аквакомплексов $\text{Y}(\text{III})$ превышает устойчивость L-малатных аквакомплексов $\text{La}(\text{III})$ одинакового стехиометрического состава.

На основании выполненных исследований предложена общая схема комплексообразования ионов РЗЭ(3+) цериевой подгруппы с L-яблочной кислотой в водных растворах (рисунок 9).

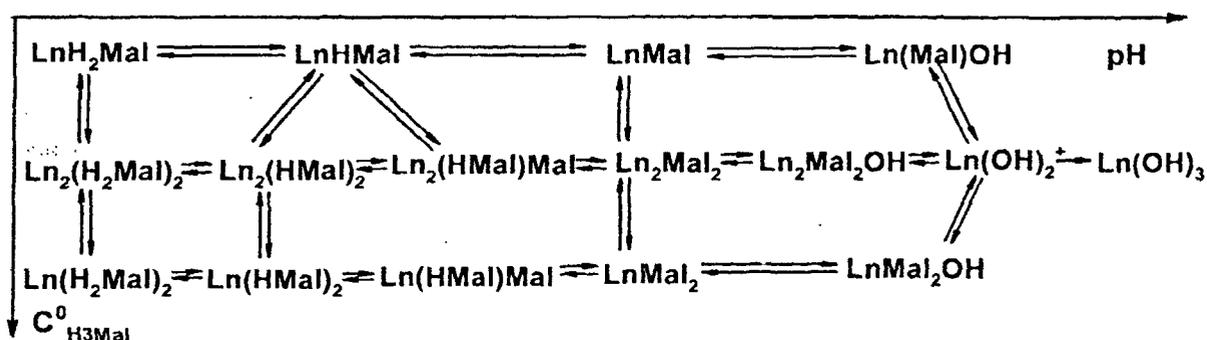


Рисунок 9. Общая схема комплексообразования L-яблочной кислоты с ионами РЗЭ(3+) цериевой подгруппы (заряды комплексов для простоты не приводятся).

ВЫВОДЫ

1. Методом ЯМР(^1H)-спектроскопии зафиксирована внутримолекулярная водородная связь в монозарядном анионе L-яблочной кислоты, рассчитаны константы ионизации и химические сдвиги метиленовых протонов кислотно-основных форм L-яблочной кислоты (298 К, D_2O , 2.0 моль/л KCl). Квантовохимические расчеты методом *ab initio* RHF/6-31+G* кислотно-основных форм L-яблочной кислоты показали наличие внутримолекулярных водородных связей в моно- и двухзарядных малат-анионах.

2. Методом рН-метрического титрования определены составы и константы устойчивости комплексов L-яблочной кислоты с ионами PЗЭ(3+) цериевой подгруппы (Ce, Pr, Nd, Sm). Установлено образование протонированных, гидроксо- и биядерных комплексов. Устойчивость образующихся L-малатных комплексов ионов PЗЭ(3+) увеличивается в ряду Ce<Pr<Nd<Sm. Обнаружены отличия в стехиометрии комплексных форм у Sm(3+).
3. Методом ЯМР(¹H)-спектроскопии изучено комплексообразование L-яблочной кислоты с ионом Nd(3+). Рассчитаны константы устойчивости и предельные парамагнитные индуцированные химические сдвиги метинового протона комплексов L-яблочной кислоты с ионом Nd(3+).
4. Квантовохимическим методом *ab initio* RHF/CEP-31G проведены расчеты структурных характеристик и устойчивости L-малатных аквакомплексов La(III) и Y(III). Обнаружено, что наиболее устойчивы L-малатные аквакомплексы La(III) с монодентатной координацией карбоксигрупп L-яблочной кислоты и координационным числом 9. Расчеты структур L-малатных аквакомплексов Y(III) с монодентатной координацией карбоксигрупп L-яблочной кислоты приводят к комплексам с бидентатной координацией карбоксигрупп и координационными числами 8 и 9.
5. Квантовохимические неэмпирические расчеты L-малатных аквакомплексов La(III) и Y(III) показали наличие внутримолекулярных водородных связей между протоном гидроксогруппы и атомами кислорода карбоксильных групп L-яблочной кислоты и межмолекулярных водородных связей между атомами кислорода гидроксо- и карбоксигрупп L-яблочной кислоты и протонами молекул воды первичной гидратной оболочки иона металла. Диапазон длин этих межмолекулярных водородных связей 1,7-2,0 Å. С увеличением депротонированности малат-иона число вышеописанных межмолекулярных водородных связей возрастает до 3-4.

Результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Сухно И.В., Бузько В.Ю., Гаврилюк М.Б., Панюшкин В.Т. Комплексообразование редкоземельных элементов цериевой подгруппы с L-яблочной кислотой. // Журнал неорганической химии. 2003. Т.48. №4. С.576-581.
2. V.Yu. Buzko, I.V. Sukhno, M.B. Gavrilyuk, V.T. Panyushkin. The Difference of the Complex Formation of the Samarium (3+) Ion with the L-malic Acid as Compared to the Neodymium (3+) Ion. //Eurasian Chemico-Technological Journal. 2004. Vol.6. N2. P.91-97.
3. Сухно И.В., Гаврилюк М.Б., Бузько В.Ю., Панюшкин В.Т. Комплексообразование редкоземельных элементов цериевой подгруппы с L-яблочной кислотой при избытке иона металла. //Координационная химия. 2004. Т.30. №7. С.555-560.
4. Сухно И.В., Бузько В.Ю., Панюшкин В.Т., Гаврилюк М.Б. Различие в комплексообразовании ионов Nd(3+) и Sm(3+) с L-яблочной кислотой. //Координационная химия. 2004. Т.30. №8. С.628-635.
5. V.Y. Buzko, I.V. Sukhno, M.B. Buzko, J.O. Subbotina. Ab Initio and DFT Study of Y(3+) Hydration. //International Journal of Quantum Chemistry. 2006. Vol.106. N 10, 2006. P. 2236-2244.

6. Бузько В.Ю., Сухно И.В., Бузько М.Б., Полушин А.А., Панюшкин В.Т. Изучение структуры и устойчивости аквакомплексов $Y(H_2O)_n^{3+}$ ($n=1-10$) методами ab initio. // Журнал неорганической химии. 2006. Т.51. №8. С.1361-1367.
7. Сухно И.В., Бузько М.Б., Ковалева И.А., Шапошник А.А., Дубровин С.В. Роль карбоновых кислот в миграции радионуклидов. // Международная научно – практическая конференция «Проблемы геологии, полезных ископаемых и рационального недропользования». Новочеркасск, ноябрь, 2002. Материалы конференции. С. 64.
8. Сухно И.В., Панюшкин В.Т., Бузько М.Б., Шапошник А.А., Стругов К.Н., Дубровин С.В., Корниенко И.В. Разделение редкоземельных элементов с помощью L-яблочной кислоты. // XVI Международная научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии «Реактив 2003». Москва, апрель 2003. Материалы конференции. С. 92.
9. Бузько М.Б., Сухно И.В., Стругов К.Н., Шапошник А.А. Комплексообразование редкоземельных элементов цериевой подгруппой с L-яблочной кислотой по данным pH - метрического титрования. // IV Всероссийская конференция молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов, 23-25 июня, 2003. Тезисы докладов. С.13.
10. Бузько В.Ю., Сухно И.В., Бузько М.Б., Полушин А.А., Сабадан М.Ю. Роль монокарбоновых кислот в геохимии редкоземельных элементов. // III Международная научно – практическая конференция «Проблемы геологии, полезных ископаемых и рационального недропользования». Новочеркасск, 26 ноября, 2004. Материалы конференции. С.11-12.
11. Бузько М.Б., Бузько В.Ю., Сухно И.В., Полушин А.А. Изучение структурных особенностей комплексообразования L-яблочной кислоты с ионом $Nd(3+)$ методом 1H ЯМР. // IV Всероссийская конференция "Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях". Казань, 4-7 апреля 2005. Сборник тезисов. С.56.
12. Buzko V.Yu., Sukhno I.V., Buzko M.B., Polushin A.A. Hydration of $Y(3+)$ ion - Ab Initio Study. // The 9th V.A.Fock Meeting on Quantum and Computational chemistry, incorporating 2-nd Hans Hellmann Symposium on Theoretical Chemistry. DFT: Complex Systems and Complex Problems. Velikiy Novgorod, 10-15 May 2005. Book of abstracts. P.35.
13. Sukhno I.V., Buzko V.Yu., Buzko M.B., Kashaev D.V., Sabadan M.Yu. The ab initio modeling of hydration of $Y(3+)$ ion. // V Международная научно-практическая конференция "Моделирование. Теория, методы и средства". Новочеркасск, 8 апреля 2005. Материалы конференции. Часть 5. С.39-40.
14. Бузько М.Б., Сухно И.В., Бузько В.Ю., Панюшкин В.Т. Особенности комплексообразования ионов металлов с яблочной кислотой. // XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Кишинев, 20-24 июня 2005. Материалы конференции. С.309.

Бумага тип. №2. Печать трафаретная
Тираж 100 экз. Заказ № 448 от 25.09.06 г.
Кубанский государственный университет.

350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149,
Центр "Универсервис", тел. 21-99-551.