

А. Н. Маслий, А. М. Кузнецов

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ГИДРАТИРОВАННЫХ ИОНОВ La(III) В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Ключевые слова: теория функционала плотности, сольватация, комплексы La(III).

В данной работе проведено квантово-химическое исследование в рамках теории функционала плотности на уровне GGA функционала PBE с использованием валентно-расщепленного трипл ζ атомного базисного набора второго поколения def2-TZVP Алрича и сотрудников с учетом эффектов сольватации в модели поляризованного континуума C-PCM. Теоретическое исследование основывается на реальном эксперименте, методика проведения которого предполагает, что в реакционную смесь, в которой растворителем является ацетонитрил, впрыскивается водный раствор нитрата или хлорида лантана(III). По этой причине возникает вопрос в какой именно форме ионы лантана(III) будут существовать в этой реакционной смеси. В работе было проведено последовательное замещение во внутренней координационной сфере лантана(III) молекул воды на молекулы ацетонитрила с рассмотрением всех промежуточных форм смешанных комплексов. Было показано, что в растворе ацетонитрила аквакомплексы лантана(III) являются более устойчивыми по сравнению с ацетонитрильными комплексами. Поскольку в эксперименте в реакционной смеси обычно присутствует депротонирующий агент — триэтиламин, дополнительно была рассмотрена вероятность депротонирования аквакомплекса под действием триэтиламина с отщеплением одного и двух протонов. В результате было установлено, что наиболее вероятной частицей в данных условиях следует считать комплекс $[La(H_2O)_8OH]^{2+}$. Именно эту частицу следует рассматривать в дальнейшем в качестве исходного комплекса при изучении реакции комплексообразования La(III) с органическими лигандами в ацетонитриле. Данный результат является важным, поскольку позволяет в дальнейшем более корректно оценивать энергетику образования комплексов в реакционной смеси.

A. N. Masliy, A. M. Kuznetsov

DENSITY FUNCTIONAL STUDY OF HYDRATED La(III) IONS IN ACETONITRILE

Keywords: density functional theory, solvation, La(III) complexes.

In this work, a quantum chemical study was carried out within the framework of the density functional theory at the GGA level of the PBE functional using the valence-split triple ζ atomic basis set of the second generation def2-TZVP of Alrich and coworkers taking into account the solvation effects in the polarized continuum C-PCM model. The theoretical study is based on a real experiment, the methodology of which assumes that an aqueous solution of lanthanum(III) nitrate or chloride is injected into the reaction mixture in which the solvent is acetonitrile. For this reason, the question arises in what form exactly the lanthanum(III) ions will exist in this reaction mixture. In the work, a sequential substitution of water molecules by acetonitrile molecules in the inner coordination sphere of lanthanum(III) was carried out considering all the intermediate forms of mixed complexes. It was shown that in acetonitrile solution, lanthanum(III) aqua complexes are more stable compared to acetonitrile complexes. Since the deprotonating agent triethylamine is usually present in the reaction mixture in the experiment, the probability of deprotonation of the aqua complex under the action of triethylamine with the splitting off of one and two protons was additionally considered. As a result, it was established that the most probable particle under these conditions should be considered the complex $[La(H_2O)_8OH]^{2+}$. It is this particle that should be considered further as the initial complex when studying the reaction of La(III) complexation with organic ligands in acetonitrile. This result is important, since it allows for a more correct assessment of the energetics of complex formation in the reaction mixture.

Введение

Значительный интерес к комплексам на основе лантаноидов вызван в том числе их способностью к люминесценции. В последние десятилетия лантаноид-центровая люминесценция находит широкое технологическое и биомедицинское применение. Уникальные фотофизические свойства лантаноид-центральной люминесценции хорошо описаны в литературе и подробно обсуждаются в обзорных статьях [1-5], где перенос энергии с лиганда на металл рассматривается как ключевой фактор, определяющий сенсбилизацию данной люминесценции. Исследователи продолжают синтезировать новые комплексные соединения на основе лантаноидов с различными уникальными свойствами [6-11].

В изучении структуры и свойств этих комплексов немаловажную роль наряду с другими физико-химическими методами играют методы квантово-химиче-

ского исследования. С их помощью удастся установить наиболее вероятные структуры, образующиеся в реакционной смеси, что позволяет в дальнейшем получить более детальное понимание наблюдаемых свойств [6-11].

Синтез комплексов лантаноидов со сложными органическими лигандами осуществляется, как правило, в неводных средах, например ацетонитриле. При этом ионы лантаноидов поступают в реакционную смесь, как правило, впрыскиванием водного раствора нитратов либо хлоридов лантаноидов. В данном случае возникает вопрос, в какой же форме существуют ионы лантаноидов в реакционной среде после такого впрыскивания, иными словами, каковы состав и строение исходного комплекса в последующих реакциях комплексообразования с органическими лигандами.

В рамках данного краткого сообщения была поставлена задача установить наиболее вероятную

форму комплексов La(III) в реакционной смеси, где растворителем является ацетонитрил.

Метод исследования

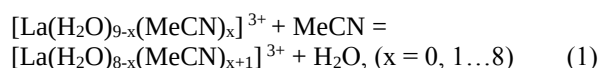
Квантово-химические расчёты были выполнены с помощью программного пакета Orca 6.0.0 [12,13] на уровне теории функционала плотности с использованием GGA функционала PBE [14]. Для всех атомов использовался атомный базис Def2-TZVP Алрича и др. [15]. Полная оптимизация геометрии молекул проводилась без каких-либо ограничений по симметрии. По завершении оптимизации рассчитывались частоты нормальных колебаний систем. Отсутствие в расчётном спектре мнимых значений частот свидетельствовало о достижении энергетического минимума на поверхности потенциальной энергии. На основе расчёта частот нормальных колебаний проводился термодинамический анализ, из которого рассчитывались полные энтальпии, энтропии и свободные энергии Гиббса. Учет влияния растворителя (вода и ацетонитрил) был выполнен в континуальной модели C-PCM [16].

Результаты и обсуждение

В водных растворах ионы практически всех лантаноидов Ln(III) имеют координационное число 9 по молекулам воды в качестве лигандов и присутствуют в виде аквакомплексов $[Ln(H_2O)_9]^{3+}$ [17,18]. Так, в случае La(III) аквакомплексы $[La(H_2O)_9]^{3+}$ имеют форму трехшапочной тригональной призмы со средней экспериментальной длиной связи металл-лиганд $R(La-OH_2)$, равной 2,52 Å. Квантово-химический расчет дает близкое к эксперименту значение около 2,57 Å. Оптимизированные структуры аквакомплекса $[La(H_2O)_9]^{3+}$, а также моно- и дигидроксокомплексов (см. далее) показаны на рисунке 1.

Как известно, в водном растворе аквакомплексы высокозарядных ионов металлов подвергаются гидролизу, поэтому продуктом первой стадии гидролиза аквакомплекса La(III) будут моногидроксокомплексы состава $[La(H_2O)_8OH]^{2+}$ [19]. Поэтому именно комплексы $[La(H_2O)_9]^{3+}$ и $[La(H_2O)_8OH]^{2+}$ следует считать доминирующими в исходных водных растворах нитратов или хлоридов La(III). Далее возникает вопрос, какие возможны преобразования с этими комплексными формами после попадания их в

реакционную среду, где растворителем является ацетонитрил CH_3CN (или $MeCN$). В хорошо известном спектрохимическом ряду лигандов $MeCN$ является более сильным лигандом по сравнению с молекулами H_2O . Однако этот ряд установлен для водных растворов октаэдрических комплексов d-металлов, а поэтому в нашем случае вопрос, будут ли молекулы $MeCN$ вытеснять молекулы H_2O из комплексов $[La(H_2O)_9]^{3+}$ и $[La(H_2O)_8OH]^{2+}$, требует дополнительного исследования. Для этой цели мы провели расчеты стандартной свободной энергии Гиббса ΔG_{298}^0 реакций ступенчатого замещения лигандов $MeCN$ на H_2O в аквакомплексе $[La(H_2O)_9]^{3+}$. В таблице 1 приведены значения ΔG_{298}^0 отдельных ступеней реакции замещения.



Как видно из данных в таблице 1, ступенчатые реакции замещения молекул воды на молекулы ацетонитрила имеют эндергонический характер ($\Delta G_{298}^0 > 0$), что явно указывает на их невозможность самопроизвольного протекания реакций с термодинамической точки зрения.

При синтезе комплексов La(III) с органическими лигандами в реакционной смеси в растворе ацетонитрила используется также депротонирующий агент — триэтиламин $N(C_2H_5)_3$. Он предназначен для депротонирования органического лиганда, используемого в синтезе.

Можно допустить, что триэтиламин способен депротонировать также аквакомплекс $[La(H_2O)_8]^{3+}$ и моногидроксокомплекс $[La(H_2O)_8OH]^{2+}$, что можно представить следующими уравнениями:

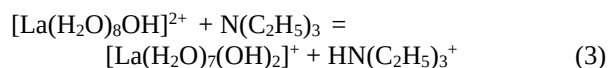
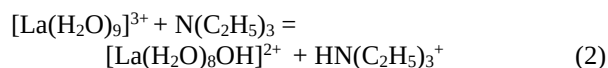


Таблица 1 - Изменение энергии Гиббса ступенчатого замещения молекул воды внутренней сферы аквакомплекса $[La(H_2O)_9]^{3+}$ молекулами ацетонитрила в соответствии с реакцией (1)

Table 1 - Change in Gibbs energy of stepwise replacement of water molecules in the inner sphere of the aquacomplex $[La(H_2O)_9]^{3+}$ by acetonitrile molecules in accordance with reaction (1)

Ступень замещения лигандов				ΔG_{298}^0 , ккал/моль
$[La(H_2O)_9]^{3+}$	+	$MeCN$	$= [La(H_2O)_8(MeCN)]^{3+} + H_2O$	2.80
$[La(H_2O)_8(MeCN)]^{3+}$	+	$MeCN$	$= [La(H_2O)_7(MeCN)_2]^{3+} + H_2O$	3.55
$[La(H_2O)_7(MeCN)_2]^{3+}$	+	$MeCN$	$= [La(H_2O)_6(MeCN)_3]^{3+} + H_2O$	4.14
$[La(H_2O)_6(MeCN)_3]^{3+}$	+	$MeCN$	$= [La(H_2O)_5(MeCN)_4]^{3+} + H_2O$	3.87
$[La(H_2O)_5(MeCN)_4]^{3+}$	+	$MeCN$	$= [La(H_2O)_4(MeCN)_5]^{3+} + H_2O$	3.92
$[La(H_2O)_4(MeCN)_5]^{3+}$	+	$MeCN$	$= [La(H_2O)_3(MeCN)_6]^{3+} + H_2O$	2.70
$[La(H_2O)_3(MeCN)_6]^{3+}$	+	$MeCN$	$= [La(H_2O)_2(MeCN)_7]^{3+} + H_2O$	5.32
$[La(H_2O)_2(MeCN)_7]^{3+}$	+	$MeCN$	$= [La(H_2O)(MeCN)_8]^{3+} + H_2O$	2.84
$[La(H_2O)(MeCN)_8]^{3+}$	+	$MeCN$	$= [La(MeCN)_9]^{3+} + H_2O$	6.25

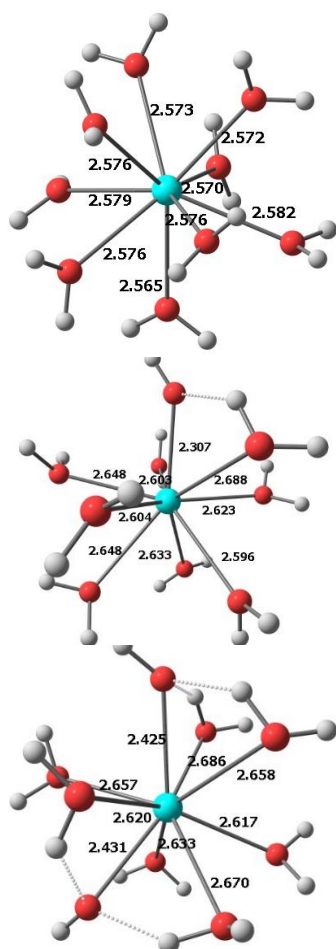


Рис. 1 – Оптимизированные структуры комплексов $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8\text{OH}]^{2+}$ и $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})_2]^+$

Fig. 1 – Optimized structures of complexes $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8\text{OH}]^{2+}$ and $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})_2]^+$

Рассчитанные для реакций (2) и (3) свободные энергии Гиббса ΔG_{298}^0 равны $-4,43$ ккал/моль и $+1,68$ ккал/моль, соответственно. Заметное отрицательное значение ΔG_{298}^0 явно указывает на то, что депротонирующий агент триэтиламин смещает равновесие реакции (4) вправо, т.е. его присутствие в среде ацетонитрила способствует накоплению моногидроксокомплекса $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8\text{OH}]^{2+}$ и вследствие этого уменьшению концентрации аквакомплексов $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$. В то же время образование дигидроксокомплекса термодинамически маловероятно вследствие положительного значения ΔG_{298}^0 . Иными словами, в среде ацетонитрила накопление моногидроксокомплекса $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8\text{OH}]^{2+}$ происходит как в результате впрыскивания водного раствора солей La(III) (нитрата либо хлорида), так и воздействия депротонирующего агента триэтиламина на аквакомплекс $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$.

Закключение

Таким образом, в результате данного исследования установлено, что в случае впрыскивания в реакционную смесь, в которой растворителем является ацетонитрил, а также присутствует депротонирующий агент триэтиламин, порции водного раствора,

содержащего соли La(III), наиболее вероятной частицей следует считать $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8\text{OH}]^{2+}$. Именно эту частицу можно рассматривать в качестве исходного комплекса при изучении реакции комплексообразования La(III) с органическими лигандами в ацетонитриле.

Литература

- 1 J. - C. G. Bünzli, *Coord. Chem. Rev.*, **293-294**, 19–47 (2015).
- 2 E. G. Moore, A. P. S. Samuel and K. N. R. Raymond, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 542–552 (2009).
- 3 G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz and E. F. da Silva Jr., *Coord. Chem. Rev.*, **196**, 165–195 (2000).
- 4 J. - C. G. Bünzli and S.V. Eliseeva, *Chem. Sci.*, **4**, 1939–1949 (2013).
- 5 M. C. Heffern, L. M. Matosziuk and T. J. Mead, *Chem. Rev.*, **114**, 4496–4539 (2014).
- 6 Podyachev S.N., Gubaidullin A.T., Syakaev V.V., Sudakova S.N., Saifina A.F., Shagidullin R.R., Avvakumova L.V., Kononov A.I., Masliy A.N., Burmakina N.Y., Kuznetsov A.M., *J. Mol. Struct.*, **967** (1-3), 72–79 (2010).
- 7 Podyachev, S.N., Sudakova, S.N., Gimazetdinova, G.S., Shamsutdinova, N.A., Syakaev, V.V., Barsukova, T.A., Iki, N., Lapaev, D.V., Mustafina, A.R., *New J. Chem.* **41** (4), 925–929 (2017).
- 8.Шуралева Л.М., Маслий А.Н., Подъячев С.Н., *Вестник Технологического университета*. **22** (9), 32–36 (2019).
- 9.Podyachev, S.N., Sudakova, S.N., Nagimov, R.N., Lapaev, D.V., Masliy, A.N., Syakaev, V.V., Bazanova, O.B., Gimazetdinova, G.S., Babaev, V.M., Kuznetsov, A.M., Mustafina, A.R. *Dalt. Trans.* **48** (12), 3930–3940 (2019).
10. Zairov, R.R., Dovzhenko, A.P., Podyachev, S.N., Sudakova, S.N., Kornev, T.A., Shvedova, A.E., Masliy, A.N., Syakaev, V. V., Alekseev, I.S., Vatsouro, I.M., Mambetova, G.S., Lapaev, D. V., Nizameev, I.R., Enrichi, F., Kuznetsov, A.M., Kovalev, V. V., Mustafina, A.R. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, **217**, 112664 (2022).
11. Syakaev, V. V., Masliy, A.N., Podyachev, S.N., Sudakova, S.N., Shvedova, A.E., Lentin, I.I., Gorbunov, A.N., Vatsouro, I.M., Lapaev, D. V., Sh. Mambetova, G., Kovalev, V. V., Kuznetsov, A.M., Mustafina, A.R., *Inorganica Chim. Acta*, **561**, 121848 (2024).
12. F. Neese, Wiley Interdisciplinary Reviews: *Computational Molecular Science*, **2** (1), 73–78, (2012).
13. F. Neese, Wiley Interdisciplinary Reviews: *Computational Molecular Science*, **8** (1), E1327, (2017).
14. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865–3868 (1996).
15. A. Schafer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **97**, 2571–2577 (1992).
16. V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1995. (1998).
17. I. Persson, P. D'Angelo, S. De Panfilis, M. Sandström, L. Eriksson. *Chem.—Eur. J.* **14**, 3056–3066 (2008) and refs. Therein.
18. P. D'Angelo, A. Zitalo, V. Migliorati, G. Mancini, I. Persson, G. Chillemi. *Chem.—Eur. J.* **16**, 682–692 (2010).
19. Якубович Ю.Я., Алексеев В.Г., *Журнал неорганической химии*, **57**, (6) 984–988 (2012).

References

- 1 J. - C. G. Bünzli, *Coord. Chem. Rev.*, **293-294**, 19–47 (2015).
- 2 E. G. Moore, A. P. S. Samuel and K. N. R. Raymond, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 542–552 (2009).
- 3 G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz and E. F. da Silva Jr., *Coord. Chem. Rev.*, **196**, 165–195 (2000).

- 4 J. - C. G. Bünzli and S.V. Eliseeva, *Chem. Sci.*, **4**, 1939–1949 (2013).
- 5 M. C. Heffern, L. M. Matosziuk and T. J. Mead, *Chem. Rev.*, **114**, 4496–4539 (2014).
6. Podyachev S.N., Gubaidullin A.T., Syakaev V.V., Sudakova S.N., Saifina A.F., Shagidullin R.R., Avvakumova L.V., Kononov A.I., Masliy A.N., Burmakina N.Y., Kuznetsov A.M., *J. Mol. Struct.*, **967** (1-3), 72-79 (2010).
7. Podyachev, S.N., Sudakova, S.N., Gimazetdinova, G.S., Shamsutdinova, N.A., Syakaev, V.V., Barsukova, T.A., Iki, N., Lapaev, D.V., Mustafina, A.R., *New J. Chem.* **41** (4), 925–929 (2017).
8. Shuraleva L.M., Masliy A.N., Podyachev S.N., *Herald of Technological University*. 22(9), 32–36 (2019).
9. Podyachev, S.N., Sudakova, S.N., Nagimov, R.N., Lapaev, D.V., Masliy, A.N., Syakaev, V.V., Bazanova, O.B., Gimazetdinova, G.S., Babaev, V.M., Kuznetsov, A.M., Mustafina, A.R. *Dalt. Trans.* **48** (12), 3930–3940 (2019).
10. Zairov, R.R., Dovzhenko, A.P., Podyachev, S.N., Sudakova, S.N., Kornev, T.A., Shvedova, A.E., Masliy, A.N., Syakaev, V. V., Alekseev, I.S., Vatsouro, I.M., Mambetova, G.S., Lapaev, D. V., Nizameev, I.R., Enrichi, F., Kuznetsov, A.M., Kovalev, V. V., Mustafina, A.R. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, **217**, 112664 (2022).
11. Syakaev, V. V., Masliy, A.N., Podyachev, S.N., Sudakova, S.N., Shvedova, A.E., Lentin, I.I., Gorbunov, A.N., Vatsouro, I.M., Lapaev, D. V., Sh. Mambetova, G., Kovalev, V. V., Kuznetsov, A.M., Mustafina, A.R., *Inorganica Chim. Acta*, **561**, 121848 (2024).
12. F. Neese, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, **2** (1), 73–78, (2012).
13. F. Neese, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, **8** (1), E1327, (2017).
14. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865–3868 (1996).
15. A. Schafer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **97**, 2571–2577 (1992).
16. V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1995. (1998).
17. I. Persson, P. D’Angelo, S. De Panfilis, M. Sandström, L. Eriksson. *Chem.—Eur. J.* **14**, 3056-3066 (2008) and refs. Therein.
18. P. D’Angelo, A. Zitalo, V. Migliorati, G. Mancini, I. Persson, G. Chillemi. *Chem.—Eur. J.* **16**, 682-692 (2010).
19. Yakubovich Yu.Ya., Alekseev V.G., *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 57, (6) 984-988 (2012).

© **А. Н. Маслий** – к.х.н., доц. каф. Неорганической химии, Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, masliy@kstu.ru; **А. М. Кузнецов** – д.х.н., проф., зав. каф. Неорганической химии КНИТУ, am_kuznetsov@kstu.ru.

© **А. Н. Маслий** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Department of Inorganic Chemistry, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, masliy@kstu.ru; **А. М. Кузнецов** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Head of Department of Inorganic Chemistry, KNRTU, am_kuznetsov@kstu.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 16.06.25.

Дата принятия рукописи в печать – 10.07.25.