

УДК 546.650

УПРАВЛЕНИЕ СТЕПЕНЬЮ ЗАМЕЩЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ В АНИОННОЙ ПОЗИЦИИ В КОМПЛЕКСАХ  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ © 2023 г. Д. Д. Семешкина<sup>a, \*</sup>, Ю. А. Белоусов<sup>a, b</sup>, А. Р. Саварец<sup>a, c</sup>,  
М. В. Берекчиян<sup>a</sup>, В. Д. Долженко<sup>a, c</sup><sup>a</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия<sup>b</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-т, 53, стр. 19, Москва, 119991 Россия<sup>c</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: semeshkina.d@gmail.com

Поступила в редакцию 05.05.2023 г.

После доработки 06.06.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

Синтезированы и охарактеризованы при помощи РФА и ИСП-МС 32 гетерометаллических ионных комплекса  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ). Определена зависимость степени замещения лантанидов в анионной позиции от природы  $\text{Ln}^{3+}$  и условий осаждения. Процессы, протекающие в ходе образования изученных комплексов, исследованы методами ЭСП, ЭСДО и ИСП-МС. На основании этих данных предложена модель равновесий в растворе, объясняющая увеличение степени замещения Ln в анионной позиции по ряду лантанидов и при снижении концентрации Ce и Ln в растворе, из которого проводится осаждение.

**Ключевые слова:** гетерометаллические  $3d-4f$ -комплексы, лантаниды, никель, аминокислоты, аланин, степень замещения

DOI: 10.31857/S0044457X23601141, EDN: WNIPAX

## ВВЕДЕНИЕ

Уникальные физические свойства ионов лантанидов находят широкое применение в создании люминесцентных и сенсорных материалов [1–5], катализаторов [6–10], лазеров [11, 12], люминесцентных термометров [13], OLED [14–16]. Координационные соединения лантанидов используют в фотодинамической терапии [17–19] и химиотерапии [20–22], в качестве индикаторов для контроля доставки лекарств [23–26], для иммуноанализа [27], как контрастные агенты для магнитно-резонансной томографии [28, 29].

Некоторые гетерометаллические комплексы лантанидов с  $3d$ -металлами в течение определенного времени сохраняют остаточную намагниченность при низких температурах, что позволяет рассматривать их в качестве потенциальных молекулярных магнетиков [30–36]. Это обуславливает не только фундаментальный, но и практический интерес к  $3d-4f$ -соединениям лантанидов.

Для рационального дизайна  $3d-4f$ -комплексов необходимы лиганды, содержащие одновременно и “жесткие”, и “мягкие” донорные атомы, имеющие сродство к “жестким”  $4f$ -металлам и более “мягким”  $3d$ -металлам [37], в роли которых чаще всего выступают медь, никель и кобальт.

Этому критерию удовлетворяют природные аминокислоты [38–42].

Значительная часть  $3d-4f$ -комплексов с аминокислотами имеет соотношение  $\text{Ln} : \text{M} = 1 : 6$ , по-видимому, благодаря устойчивости  $3d$ -каркаса [37]. Наиболее распространены комплексы двух типов (рис. 1): тригонально-призматические, в которых атомы  $3d$ -металла располагаются в вершинах тригональной призмы вокруг центрального атома Ln, и октаэдрические, где атомы  $3d$ -металла расположены в вершинах октаэдра [37].

Комплексные катионы тригонально-призматического типа не имеют выраженного предпочтения к ионному радиусу центрального атома лантанида. Так, тригонально-призматические комплексы с  $\{\text{LnCo}_6\}$  получены почти для всего ряда  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$  [43], что свидетельствует о легкой деформации каркаса. В то же время комплексы октаэдрического типа имеют жесткий каркас и образуются только для лантанидов с наибольшим ионным радиусом [44, 45].

В подобных комплексах с аминокислотами, поддерживающих каркас  $\{\text{LnCu}_6\}$ , атомы меди чаще всего располагаются в вершинах тригональной призмы [46–49], тогда как для  $\{\text{LnNi}_6\}$  более характерен

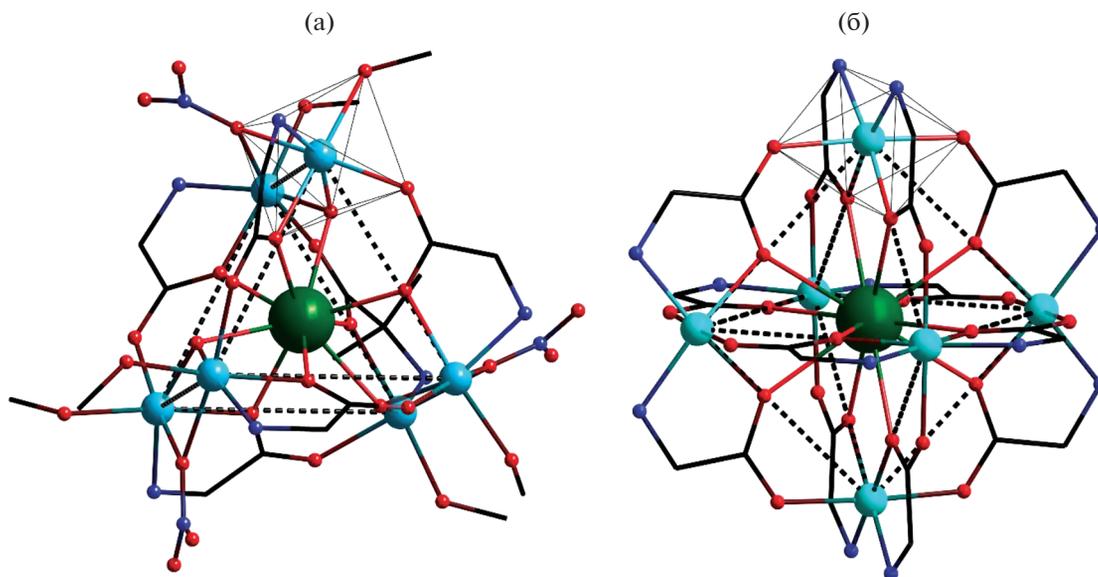


Рис. 1. Комплексы  $\{\text{LnM}_6\}$  тригонально-призматического (а) и октаэдрического (б) типа.

октаэдрический тип строения [44, 45, 50, 51]. Известно лишь небольшое число комплексов  $\{\text{LnCo}_6\}$ , среди которых представлены структуры как октаэдрического [51, 52], так и тригонально-призматического типа [43].

Для комплексов кобальта характерно его окисление в ходе синтеза, а также образование смешановалентных комплексов [52]. Это осложняет синтез и затрудняет исследование процессов в растворе.

Селективность образования комплексных катионов, устойчивость к окислению и другие описанные выше особенности строения и свойств выделяют октаэдрические  $3d-4f$ -комплексы никеля с аминокислотами среди других полиядерных гетерометаллических соединений.

Как показано в работе [45], благодаря наличию жесткого каркаса полость внутри катиона  $[\text{LnNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$  ( $\text{Ala}^- = \text{L-аланин-ат-ион}$ ) имеет фиксированный размер, вследствие этого такой комплекс образуется только для  $\text{Ln} = \text{La-Nd}$ , причем при уменьшении радиуса лантанида его устойчивость снижается. Из раствора комплекса  $[\text{LnNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$  при добавлении избытка нитрата лантанида образуется  $[\text{LnNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O}))]$  (рис. 2). На примере комплексов, осажденных нитратом гадолиния, показано, что в образующемся осадке  $[\text{LnNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Gd}_x\text{Ln}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$  гадолиний в анионной позиции может частично замещаться более легким лантанидом [45].

В настоящей работе исследовано влияние природы лантанида-осадителя на степень замещения элемента  $\text{Ln}$  в анионной позиции комплексов  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$  ( $\text{Ln} =$

$= \text{Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ ), а также изучены возможности управления степенью замещения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали на спектрометре СФ-2000 в кварцевых (1 см) и стеклянных (5 см) кюветах. Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-2600i с использованием интегрирующей сферы IRS-2600Plus. Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре D/MAX 2500 (Rigaku) в режиме отражения с медным анодом ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ) и графитовым монохроматором в диапазоне углов  $2\theta$   $5^\circ-60^\circ$ . Анализ рентгенограмм проводили с помощью пакета STOE WinXPOW. ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Spectrum 65 (Perkin-Elmer) в интервале  $4000-400 \text{ см}^{-1}$ . Масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) проводили на масс-спектрометре Perkin-Elmer ELAN DRC-II.

Стандартизацию растворов нитратов лантанидов осуществляли методом комплексонометрического титрования при pH 5.4 с фотометрической фиксацией конечной точки титрования, в качестве индикатора использовали ксиленоловый оранжевый.

**Синтез  $[\text{Ni}(\text{Ala})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .** Из водного раствора 5.89 г (0.0548 моль)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  добавлением раствора NaOH осаждали аморфный осадок  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , промывали водой методом декантации до прекращения седиментации осадка, отфильтровывали, затем добавляли 9.8 г (0.11 моль)

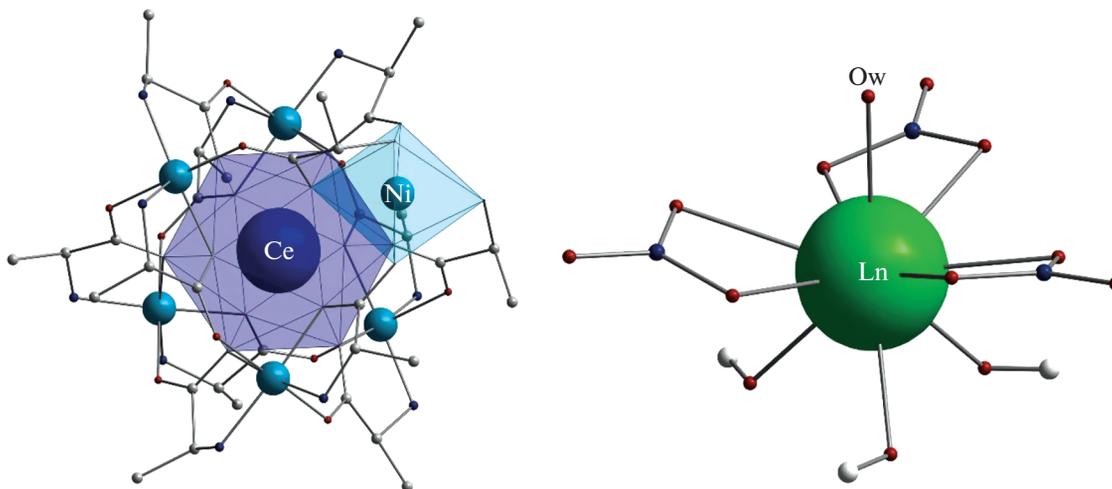
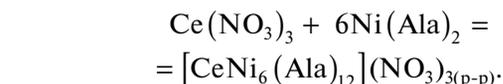


Рис. 2. Комплексный катион  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$  и противоин  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ .

L-аланина и 600 мл воды. Раствор нагревали при перемешивании до полного растворения гидроксида. Горячий голубой раствор отфильтровывали и упаривали до начала кристаллизации. После охлаждения осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из минимального количества воды. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали ледяной водой, спиртом и высушивали в вакууме. Непосредственно после получения кристаллы имели насыщенный синий цвет, но при хранении он становился бледным. Выход составил 10.5 г (70.5%). Данные рентгенографии порошка соответствуют литературным [53]. Для твердого вещества регистрировали ЭСДО (рис. 3а). Для раствора в метаноле ( $C = 0.038$  моль/л) снимали электронные спектры поглощения (рис. 3б), которые методом наименьших квадратов (МНК) раскладывали на гауссианы, соответствующие электронным переходам [54], фон описывали с помощью томпсоновского и релеевского рассеяния. Из полученных данных оценивали параметры расщепления в кристаллическом поле:  $\Delta_0 = 9260 \text{ см}^{-1}$  для твердого  $\text{Ni}(\text{Ala})_2$  и  $\Delta_0 < 9000 \text{ см}^{-1}$  для метанольного раствора. Изменение  $\Delta_0$ , скорее всего, свидетельствует об изменении ближнего координационного окружения никеля вследствие замещения молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{MeOH}$ . Из-за низкой растворимости в этаноле зарегистрировать ЭСП в нем не удалось.

**Получение катиона  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$  в растворе.** К стандартизованному этанольному раствору  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  ( $C = 0.0275$  моль/л,  $V = 100$  мл) добавляли 10%-ный избыток твердого аланината никеля. Полученную суспензию перемешивали при нагревании в течение 15 мин, пока раствор не приобретал фиолетовую окраску. Вначале при нагревании наряду с непрореагировавшим  $\text{Ni}(\text{Ala})_2$  образывался осадок  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$  фиолетового цвета, который при дальнейшем нагревании полностью растворялся. Цвет оставшегося осадка соответствовал избыточному аланинату никеля, который затем отфильтровывали.

Фильтрат переносили в мерную колбу объемом 100 мл и доводили до метки. Концентрацию комплексного катиона считали равной исходной концентрации церия, поскольку, по данным ИСП-МС, полученный таким образом раствор содержит Ce и Ni в соотношении 1 : 6, что подтверждает полный переход церия в форму  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$ . Для Ce при использовании нитрата в качестве исходного реагента наблюдается высокая стабильность полученных растворов при хранении.



**Синтез  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$  ( $\text{Ln} = \text{Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ ).** Все осадки получали по одной методике, варьируя только общий объем раствора ( $V_{\text{общ}}$ ) и природу нитрата лантанида, используемого в качестве осадителя. К 1 мл раствора комплексного катиона  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$  (1 экв) добавляли ( $V_{\text{общ}} - 2$ ) мл этанола, затем 1 мл раствора осадителя ( $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ , 2 экв). Выпавшие мелкокристаллические порошки отфильтровывали и сушили на воздухе.

**Определение мольного соотношения Ln/Ce в  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$  методом ИСП-МС.** Анализируемые навески массой ~3 мг помещали в мерные колбы объемом 25 мл, добавляли 1 мл  $\text{HNO}_3$  (конц) для разрушения комплекса, 50 мкл стандартного раствора хлорида родия ( $C_{\text{Rh}} = 0.002$  моль/л) в качестве внутреннего стандарта и доводили до метки деионизирован-

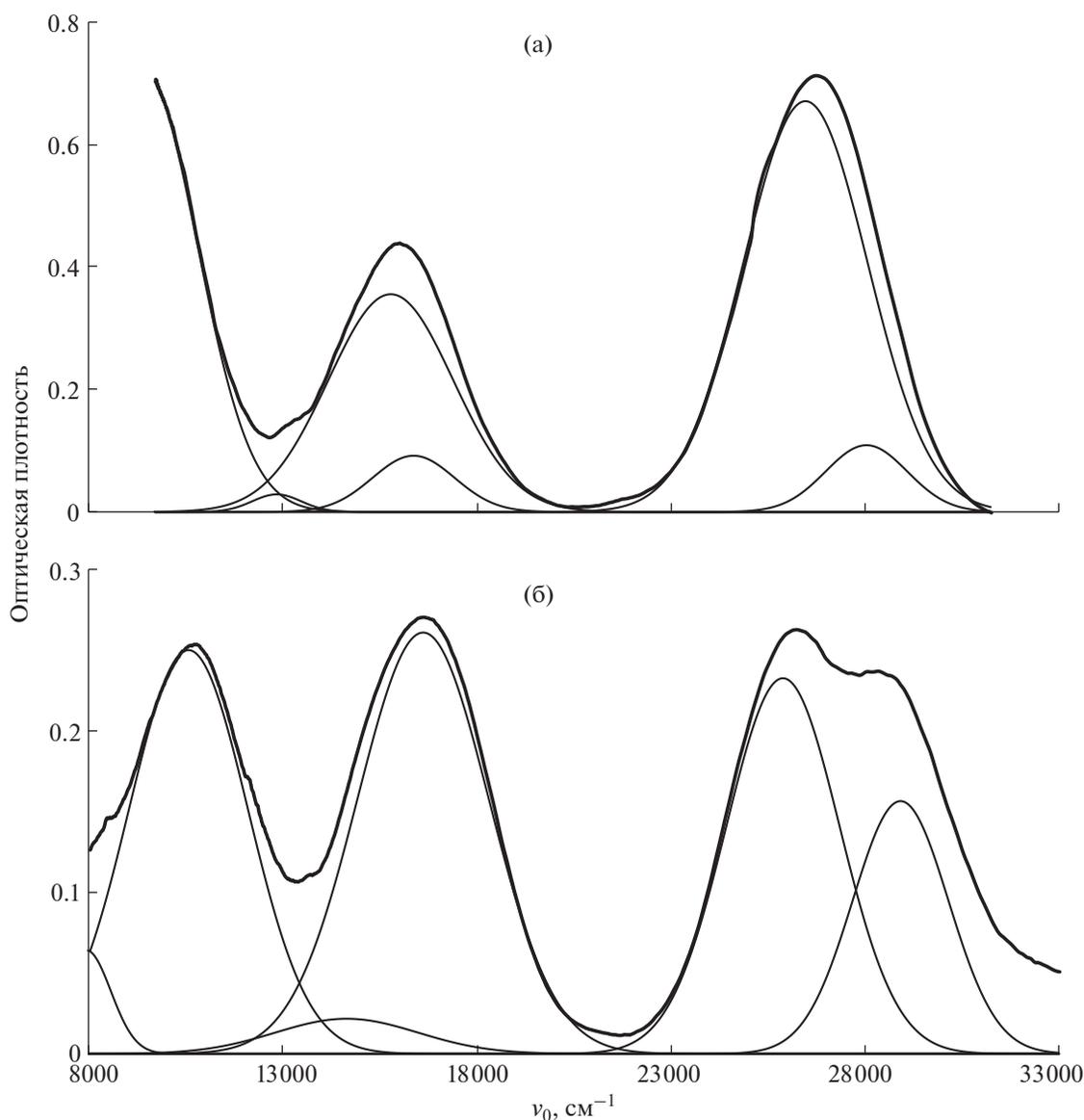


Рис. 3. ЭСДО  $\text{Ni}(\text{Ala})_2$  (а); ЭСП раствора  $\text{Ni}(\text{Ala})_2$  в метаноле (б).

ной водой. Стандартные растворы готовили разбавлением мультистандарта Ln CCS-1 Inorganic Ventures с концентрацией 100 мг/л и стандартного раствора никеля с содержанием Ni 1000 мг/л для получения растворов с концентрациями лантанидов в диапазоне 0.003–0.066 мкмоль/мл и Ni 0.02–0.4 мкмоль/мл. В каждый раствор добавляли 1 мл  $\text{HNO}_3$  (конц) и аликвоту стандартного раствора хлорида родия. Измерения аналитического сигнала проводили на ядрах  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{173}\text{Yb}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ .

**ЭСП растворов над осадками.** После окончания кристаллизации  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})-$

$(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ;  $V_{\text{общ}} = 7$  мл) растворы над осадками фильтровали, затем регистрировали ЭСП в диапазоне длин волн 400–700 нм ( $l = 1$  см).

Уменьшение концентрации  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$  наблюдалось в присутствии  $\text{Lu}^{3+}$ . К раствору  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$  добавляли раствор двух эквивалентов  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$  (в полученном растворе  $C_{\text{Ce}} = 0.0013$  моль/л,  $C_{\text{Lu}} = 0.0026$  моль/л) и регистрировали серию ЭСП в кюветах с  $l = 5$  см в диапазоне длин волн 400–1000 нм. Определяли изменение концентрации гетерометаллического катиона от времени.

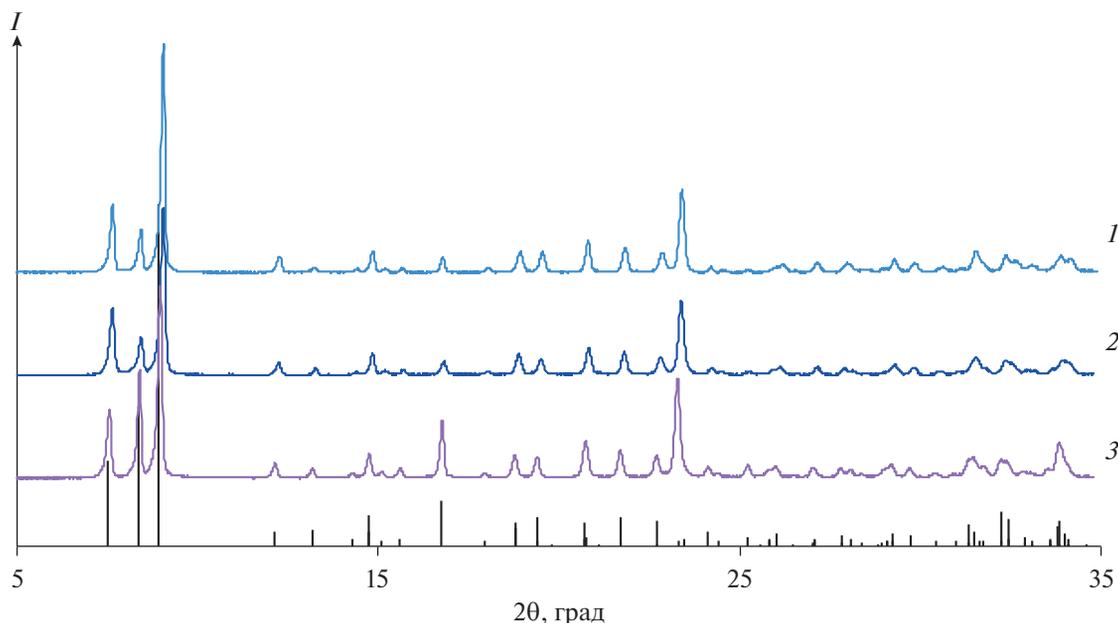


Рис. 4. Рентгенограммы комплексов  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{H}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ , полученных из растворов с  $V_{\text{общ}} = 2$  (1), 3 (2), 4 мл (3).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезирована серия образцов с катионом  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$ . Катион осаждали двумя эквивалентами нитратов  $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ , варьируя концентрацию лантанидов в растворе. Полученные образцы охарактеризованы методами рентгенографии порошка, ИК-спектроскопии, ИСП-МС. По данным РФА, все полученные образцы изоструктурны (рис. 4). ИК-спектры всех образцов аналогичны (рис. 5) и соответствуют описанным ранее комплексам  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$  [45].

По данным РСА, в кристаллической структуре содержатся комплексные катионы  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$  октаэдрического типа, в которых ион  $\text{Ce}^{3+}$  находится в полости каркаса, образованного фрагментами  $\text{Ni}(\text{Ala})_2$  (рис. 2) [45]. В растворе, образующемся при взаимодействии этанольного раствора нитрата церия с избытком аланината никеля, соотношение концентраций  $\text{Ce}/\text{Ni}$ , по данным ИСП-МС, составляет 1 : 6. Максимумы в ЭСП этого раствора совпадают с максимумами в ЭСДО порошков состава  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Lu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$  (рис. 6), что свидетельствует о существовании ионов церия и никеля в растворе только в составе гетерометаллического катиона  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$ ,

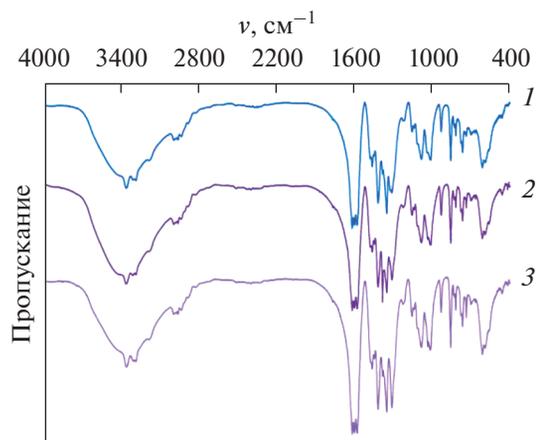


Рис. 5. ИК-спектры комплексов  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Yb}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ , полученных из растворов с  $V_{\text{общ}} = 2.5$  (1), 3.5 (2), 7 мл (3).

который переходит в осадок в неизменном виде. ЭСП раствора  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$  и ЭСДО  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Lu}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$  разложили на гауссовы компоненты с помощью МНК и определили положение максимумов поглощения (табл. 1), отнесение полос поглощения проведено в соответствии с [54].

Таблица 1. Электронные переходы в комплексе  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$

Терм возбужденного состояния	${}^3\text{T}_{1g}(\text{B}_1)$	${}^3\text{T}_{1g}(\text{A}_2)$	${}^3\text{T}_{1g}(\text{A}_2)$	${}^3\text{T}_{1g}(\text{B}_1)$	${}^1\text{E}_g({}^1\text{B}_1, {}^1\text{A}_1)$	${}^3\text{T}_{2g}(\text{A}_2)$	${}^3\text{T}_{2g}(\text{A}_1)$
$\nu_0, \text{cm}^{-1}$	28320	26380	17910	15540	13460	11670	9350

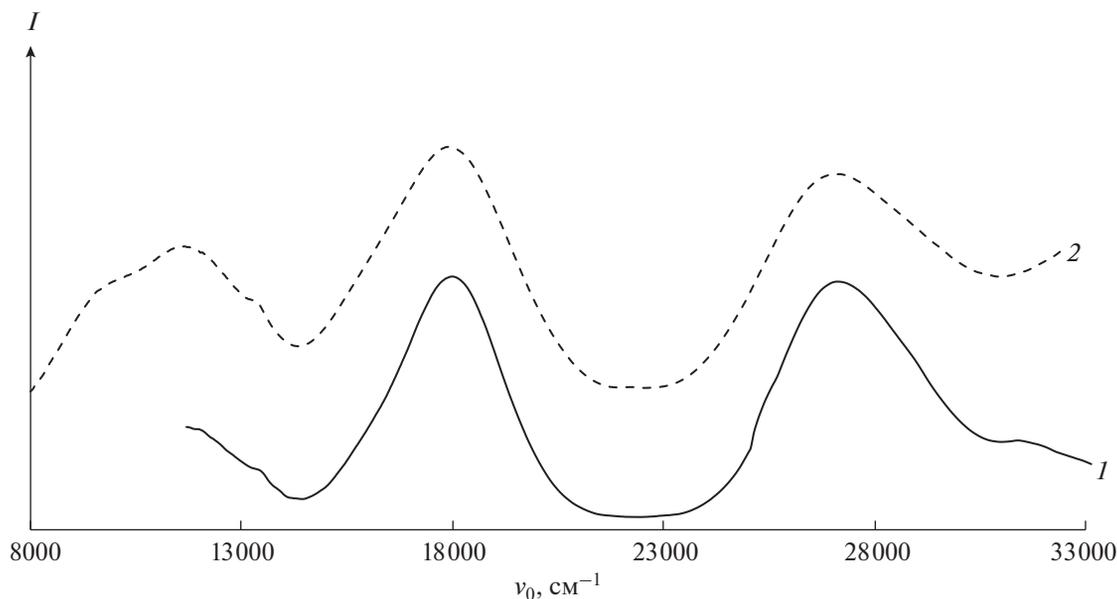


Рис. 6. ЭСП раствора  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$  (1) и ЭСДО  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Lu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$  (2).

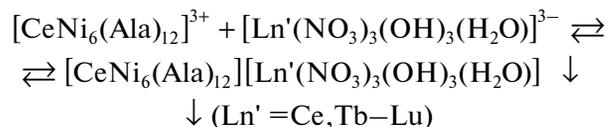
В кристаллической структуре комплекса (рис. 7) атомы церия распределяются по катионным  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$  и анионным  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$  позициям. В работе мы оценивали мольное отношение Ln/Ce в осадке,

которое связано со степенью замещения  $(1-x)$ . Для  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$  отношение  $\text{Ln}/\text{Ce} = 1$ . При замещении  $\text{Ln}^{3+}$  в анионной позиции осадок имеет состав  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $\text{Ln}/\text{Ce} < 1$ . Чем выше степень замещения, тем меньше  $\text{Ln}/\text{Ce}$ .

Определение непосредственно равновесных концентраций катиона  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$  и аниона  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$  затруднено, поэтому вместо произведения концентраций катиона и аниона использовали  $-\lg(C_{\text{Ce}} \cdot C_{\text{Ln}})$  (рис. 8). На графике концентрации исходных растворов уменьшаются слева направо.

Замещение  $\text{Ln}^{3+}$  в анионной позиции зависит от природы лантанида и условий осаждения. В ряду лантанидов для кристаллов, полученных в одинаковых условиях, доля Ce в анионной позиции увеличивается. При разбавлении исходного раствора замещение  $\text{Ln}^{3+}$  в анионной позиции на  $\text{Ce}^{3+}$  увеличивается для всех лантанидов. Для объяснения наблюдаемых закономерностей данная система изучена детально и предложена модель протекающих в ней процессов.

1. В рамках приближения модели природа лантанида практически не влияет на произведение растворимости комплексного осадка, поскольку все осадки изоструктурны (по данным рентгенографии порошка), а радиусы катионов и анионов близки. Равновесие



характеризуется константой ПР =  $[\text{K}] \cdot ([\text{A}_{\text{Ce}}] +$

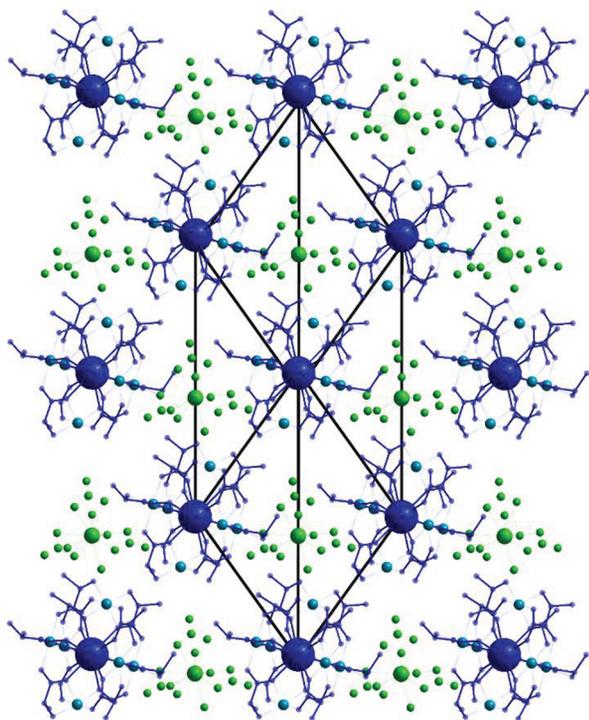


Рис. 7. Кристаллическая структура  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$  [45].

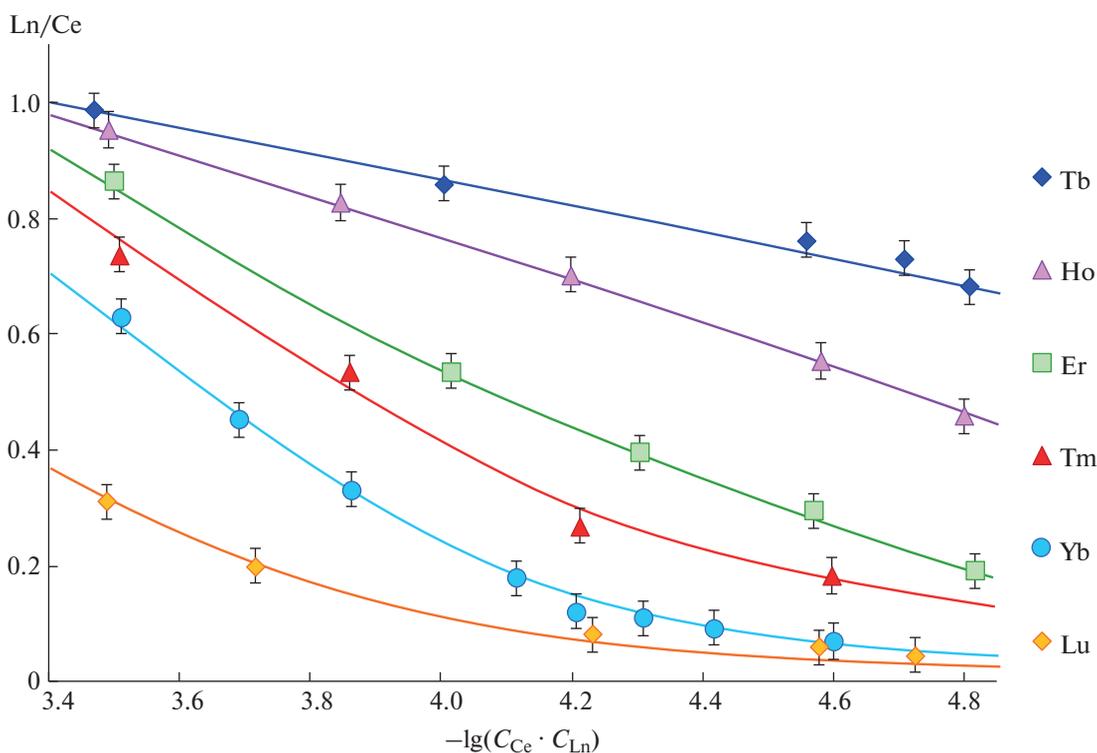
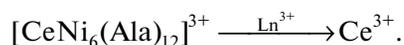


Рис. 8. Зависимость степени замещения  $\text{Ln}^{3+}$  в анионной позиции от природы лантанида и условий осаждения.

+  $[\text{A}_{\text{Ln}}]$ , где  $\text{K} = [\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$ ,  $\text{A}_{\text{Ln}} =$   
 $= [\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ ,  $\text{A}_{\text{Ce}} =$   
 $= [\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ .

2. Равновесная концентрация комплексного катиона  $[\text{K}]$  в растворах над осадком после достижения равновесия (окончания кристаллизации) монотонно увеличивается в ряду Ln (рис. 9), следовательно, суммарная равновесная концентрация анионов  $([\text{A}_{\text{Ce}}] + [\text{A}_{\text{Ln}}])$  монотонно убывает. Из этого вытекает уменьшение в ряду лантанидов  $[\text{A}_{\text{Ln}}]$  и, как следствие, уменьшение устойчивости анионного комплекса  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ .

3. На рис. 10 представлено изменение концентрации  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$  во времени в присутствии  $\text{Lu}^{3+}$ . Видно, что гетерометаллический катион разрушается:



Высвобождающийся церий способен образовывать анионный комплекс  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ , который также может входить в состав кристаллического осадка  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][\text{Ln}'(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$  ( $\text{Ln}' = \text{Ce}, \text{Tb} - \text{Lu}$ ).

4.  $[\text{A}_{\text{Ln}}]$  снижается от  $\text{Tb}^{3+}$  к  $\text{Lu}^{3+}$ , что требует большей  $[\text{A}_{\text{Ce}}]$  для достижения  $\text{PR} = [\text{K}] \cdot ([\text{A}_{\text{Ce}}] + [\text{A}_{\text{Ln}}])$ . Доля Ce в анионной позиции возрастает,

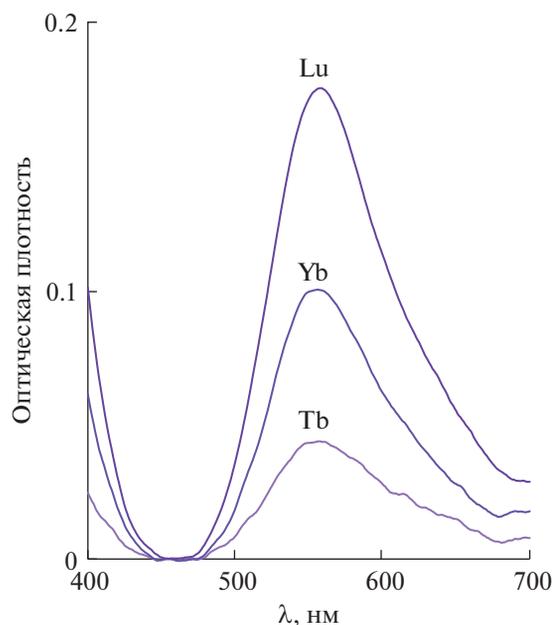


Рис. 9. ЭСП растворов над осадками после окончания кристаллизации, полученных из растворов с  $V_{\text{общ}} = 7$  мл.

и степень замещения увеличивается в ряду лантанидов.

5. При разбавлении раствора  $[\text{K}]$  и  $[\text{A}_{\text{Ln}}]$  уменьшаются, что требует более значительного увели-

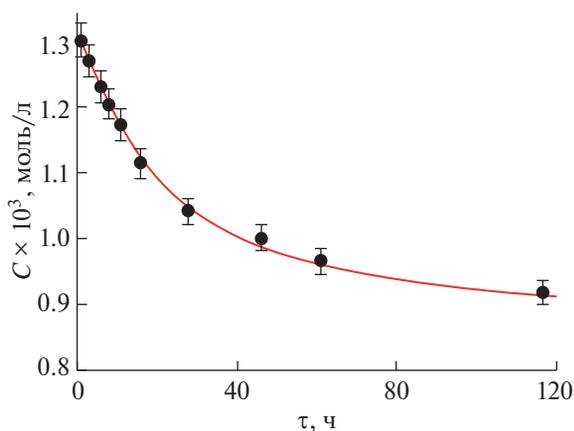


Рис. 10. Изменение концентрации  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$  во времени в присутствии  $\text{Lu}^{3+}$ .

чения  $[\text{A}_{\text{Ce}}]$  для достижения ПР по сравнению с неразбавленным раствором, это объясняет увеличение степени замещения при разбавлении исходного раствора.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из растворов с различными значениями  $C_{\text{Ce}}$  и  $C_{\text{Ln}}$  получена и исследована методами РФА, ИСП-МС, ИК-спектроскопии серия образцов состава  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ). Показано, что степень замещения лантанидов в анионной позиции увеличивается как при снижении  $C_{\text{Ce}}$  и  $C_{\text{Ln}}$  в исходном растворе, так и при уменьшении ионного радиуса  $\text{Ln}^{3+}$ . Предложена и подтверждена комплексом физико-химических методов модель процессов в данной системе, объясняющая наблюдаемые закономерности.

Согласно предложенной модели, в растворе катиона  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$  в присутствии  $\text{Ln}^{3+}$  протекают процессы разрушения, высвобождающийся при этом церий образует комплексный анион  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ . Устойчивость и равновесная концентрация анионов  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$  уменьшаются в ряду лантанидов, и доля церия в осадке увеличивается от Tb к Lu. При разбавлении исходного раствора равновесные концентрации  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$  и  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$  уменьшаются, поэтому степень замещения Ln на церий в анионной позиции возрастает. При высоких концентрациях Ce и Ln образуется осадок состава  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$  ( $\text{Ln} : \text{Ce} = 1 : 1$ ), при низких концентрациях — осадок  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$  ( $\text{Ln} : \text{Ce} = 0 : 1$ ). Таким образом, зависимость  $\text{Ln}/\text{Ce}$  от  $\ln(C_{\text{Ce}} \cdot C_{\text{Ln}})$  должна описываться убывающей S-образной кривой.

Форма и положение этой кривой определяются природой Ln. По-видимому, в исследуемом диапазоне концентраций на рис. 8 наблюдаем различные участки S-образной кривой: начальный для Tb и Ho ( $\text{Ln}/\text{Ce} \sim 1$  в первой точке), промежуточный для Er и Tm (значительное изменение  $\text{Ln}/\text{Ce}$ , 0.9–0.2), конечный для Yb и Lu (асимптотическое стремление к нулю в правой части графика).

Таким образом, составом осадков  $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$  можно управлять, варьируя концентрацию Ce и Ln в растворе, из которого производят осаждение, при фиксированном мольном отношении ионов Ce и Ln. Для увеличения доли церия в осадке необходимо снизить пересыщение, а для увеличения содержания Ln надо проводить осаждение из более концентрированных растворов.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gontcharenko V.E., Lunev A.M., Taydakov I.V. et al. // IEEE Sens. J. 2019. V. 19. № 17. P. 7365. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2019.2916498>
- Lunev A.M., Belousov Y.A. // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. № 5. P. 825. <https://doi.org/10.1007/S11172-022-3485-3>
- Kordeyro Magrino D.A., Korshunov V.M., Lyssenko K.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 510. P. 119764. <https://doi.org/10.1016/J.ICA.2020.119764>
- Taydakov I.V., Korshunov V.M., Belousov Y.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 513. P. 119922. <https://doi.org/10.1016/J.ICA.2020.119922>
- Pettinari C., Marchetti F., Pettinari R. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 33. P. 14887. <https://doi.org/10.1039/C5DT01964H>
- Pan Z.H., Weng Z.Z., Kong X.J. et al. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 457. P. 214419. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214419>
- Ferreira A.C., Martinho J.F., Branco J.B. // Chem-CatChem. 2022. V. 14. № 7. P. 1. <https://doi.org/10.1002/cctc.202101548>
- Bell D.J., Natrajan L.S., Riddell I.A. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 472. P. 214786. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214786>
- Zhu C., Zhou Y., Yang J. et al. // Org. Chem. Front. 2023. V. 10. № 5. P. 1263. <https://doi.org/10.1039/d2qo01930b>
- Moinet E.C., Wolf B.M., Tardif O. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2023. V. 62. P. e202219316. <https://doi.org/10.1002/anie.202219316>
- Xie Y., Song Y., Sun G. et al. // Light Sci. Appl. 2022. V. 11. № 1. P. 813. <https://doi.org/10.1038/s41377-022-00813-9>
- Jobin F., Paradis P., Aydin Y.O. et al. // Opt. Express. 2022. V. 30. № 6. P. 8615. <https://doi.org/10.1364/oe.450929>

13. *Belousov Y.A., Drozdov A.A., Taydakov I.V. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 445. P. 214084. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2021.214084>
14. *Barkanov A., Zakharova A., Vlasova T. et al.* // *J. Mater. Sci.* 2022. V. 57. № 18. P. 8393. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06721-4>
15. *Ilmi R., Zhang D., Tensi L. et al.* // *Dye. Pigment.* 2022. V. 203. P. 300. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110300>
16. *Metlina D.A., Goryachii D.O., Metlin M.T. et al.* // *Materials (Basel).* 2023. V. 16. № 3. P. 31243. <https://doi.org/10.3390/ma16031243>
17. *Galland M., Le Bahers T., Banyasz A. et al.* // *Chem. – A Eur. J.* 2019. V. 25. № 38. P. 9026. <https://doi.org/10.1002/chem.201901047>
18. *Dasari S., Singh S., Sivakumar S. et al.* // *Chem. – A Eur. J.* 2016. V. 22. № 48. P. 17387. <https://doi.org/10.1002/chem.201603453>
19. *Xie C., Chau H.F., Zhang J.X. et al.* // *Adv. Ther.* 2019. V. 2. № 11. P. 1900068. <https://doi.org/10.1002/adtp.201900068>
20. *Cabral Campello M.P., Palma E., Correia I. et al.* // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. № 14. P. 4611. <https://doi.org/10.1039/c9dt00640k>
21. *Liu Y.C., Chen Z.F., Song X.Y. et al.* // *Eur. J. Med. Chem.* 2013. V. 59. P. 168. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.11.001>
22. *Kwong W.L., Wai-Yin Sun R., Lok C.N. et al.* // *Chem. Sci.* 2013. V. 4. № 2. P. 747. <https://doi.org/10.1039/c2sc21541a>
23. *Li H., Xie C., Lan R. et al.* // *J. Med. Chem.* 2017. V. 60. № 21. P. 8923. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.7b01162>
24. *Li H., Lan R., Chan C.F. et al.* // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. № 74. P. 14022. <https://doi.org/10.1039/c5cc05461c>
25. *Li H., Harriss B.I., Phinikaridou A. et al.* // *Nanotheranostics.* 2017. V. 1. № 2. P. 186. <https://doi.org/10.7150/ntno.18619>
26. *Chandra A., Singh K., Singh S. et al.* // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. № 2. P. 494. <https://doi.org/10.1039/c5dt04470g>
27. *Moore E.G., Samuel A.P.S., Raymond K.N.* // *Acc. Chem. Res.* 2009. V. 42. № 4. P. 542. <https://doi.org/10.1021/ar800211j>
28. *Kanal E.* // *Magn. Reson. Imaging.* 2016. V. 34. № 10. P. 1341. <https://doi.org/10.1016/j.mri.2016.08.017>
29. *Bellin M.F., Van Der Molen A.J.* // *Eur. J. Radiol.* 2008. V. 66. № 2. P. 160. <https://doi.org/10.1016/j.ejrad.2008.01.023>
30. *Goodwin C.A.P., Ortu F., Reta D. et al.* // *Nature.* 2017. V. 548. № 7668. P. 439. <https://doi.org/10.1038/nature23447>
31. *Guo F.S., Day B.M., Chen Y.C. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. № 38. P. 11445. <https://doi.org/10.1002/anie.201705426>
32. *Rosado Piquer L., Sañudo E.C.* // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. № 19. P. 8771. <https://doi.org/10.1039/c5dt00549c>
33. *Chen J.T., Yan H., Wang T.T. et al.* // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 48. P. 19097. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02474>
34. *Georgiev M., Chamati H.* // *ACS Omega.* 2022. V. 7. № 47. P. 42664. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06119>
35. *Liu C.M., Sun R., Wang B.W. et al.* // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 46. P. 18510. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02743>
36. *Mautner F.A., Bierbaumer F., Fischer R.C. et al.* // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 29. P. 11124. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00958>
37. *Canaj A.B., Kakaroni F., Collet A. et al.* // *Polyhedron.* 2018. V. 151. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.05.005>
38. *Stavgianoudaki N., Siczek M., Lis T. et al.* // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. № 2. P. 343. <https://doi.org/10.1039/c5cc07243c>
39. *Peristeraki T., Samios M., Siczek M. et al.* // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. № 11. P. 5175. <https://doi.org/10.1021/ic2004744>
40. *Hosoi A., Yukawa Y., Igarashi S. et al.* // *Chem. – A Eur. J.* 2011. V. 17. № 30. P. 8264. <https://doi.org/10.1002/chem.201100769>
41. *Yukawa Y., Aromí G., Igarashi S. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. № 13. P. 1997. <https://doi.org/10.1002/anie.200462401>
42. *Kong X.J., Ren Y.P., Long L.S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. № 22. P. 7016. <https://doi.org/10.1021/ja0726198>
43. *Sopasis G.J., Orfanoudaki M., Zampas P. et al.* // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. № 2. P. 1170. <https://doi.org/10.1021/ic2024007>
44. *Bezzubov S.I., Bilyalova A.A., Zharinova I.S. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 9. P. 1197. <https://doi.org/10.1134/S0036023617090030>
45. *Bezzubov S.I., Churakov A.V., Belousov Y.A. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2017. V. 17. № 3. P. 1166. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01563>
46. *Du W.X., Zhang J.J., Hu S.M. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2004. V. 701. № 1–3. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.05.011>
47. *Liu Q.De, Gao S., Li J.R. et al.* // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. № 12. P. 2488. <https://doi.org/10.1021/ic990860k>
48. *Liu Q.De, Li J.R., Gao S. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003. № 4. P. 731. <https://doi.org/10.1002/ejic.200390101>
49. *Sopasis G.J., Canaj A.B., Philippidis A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. № 10. P. 5911. <https://doi.org/10.1021/ic300538q>
50. *Igarashi S., Hoshino Y., Masuda Y. et al.* // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. № 12. P. 2509. <https://doi.org/10.1021/ic991027q>
51. *Zhang J.J., Hu S.M., Xiang S.C. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2005. V. 748. № 1–3. P. 129. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.03.021>
52. *Komiyama T., Igarashi S., Hoshino Y. et al.* // *Chem. Lett.* 2005. V. 34. № 3. P. 300. <https://doi.org/10.1246/cl.2005.300>
53. *Khatib A., Agra F.* // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2009. V. 30. № 9. P. 2017. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2009.30.9.2017>