

К 300-летию со дня основания Санкт-Петербургского государственного университета

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ С ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. П. Б. Гусева¹, А. Р. Бадиков¹, Е. Д. Кадыгроб¹, Я. Э. Саитов¹, Н. А. Богачев¹,
М. Ю. Скрипкин¹, О. Н. Пестова¹, А. С. Мерещенко^{1,*}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: a.mereshchenko@spbu.ru

Поступило в редакцию 17 июля 2023 г.

После доработки 8 ноября 2023 г.

Принято к печати 8 ноября 2023 г.

Методом потенциометрического титрования в широком диапазоне pH определены константы устойчивости комплексов ионов трехзарядных ионов лантаноидов с анионами лимонной кислоты стехиометрии 1:2 и проведен анализ связи констант и природы лантаноида. Предложена математическая модель, описывающая равновесия в исследуемых растворах.

Ключевые слова: комплексы лантаноидов, редкоземельные элементы, лимонная кислота, цитраты, константы устойчивости

DOI: 10.31857/S0044460X23120156, **EDN:** ODJWQC

Соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) интенсивно исследуют вследствие их высокой практической значимости – возможности создания на их основе перспективных материалов, проявляющих оптические, магнитные, каталитические, биологически активные свойства [1, 2]. Особое внимание в последние годы привлекают металлоорганические каркасные соединения, содержащие ионы РЗЭ – основа полифункциональных материалов, сенсоров, источников белого света, соединений полимодального биоимиджинга, систем доставки лекарств и др. [3]. Разработка методик направленного дизайна таких соединений требует всестороннего понимания влияния условий синтеза на механизм формирования зародышей металлоорганических каркасных соединений и последующих процессов нуклеации и кристаллизации целевых соединений [4–8]. В частности, для понимания механизма формирования зародышей металлоорганических каркасных соединений необходимо знать константы устойчивости соответствующих комплексов. Для систем на основе РЗЭ такие исследования в

настоящий момент носят несистемный характер. Цитрат-ион является одним из часто используемых и экологически безопасных полидентатных лигандов при синтезе металлоорганических каркасных соединений [9–11]. Однако, литературные сведения о константах устойчивости ионов лантаноидов с лимонной кислотой [12–21] носят разрозненный, а иногда и противоречивый характер. Для систематического сравнения устойчивости комплексов требуется иметь данные для всего ряда лантаноидов, полученные одним методом при одинаковых условиях. В целях восполнения этого недостатка в данной работе мы приводим результаты исследования комплексообразования лантаноидов с лимонной кислотой в широком диапазоне pH.

Методом исследования выбрано потенциометрическое титрование со стеклянным индикаторным электродом. Данный метод привлекателен простотой исполнения эксперимента, повсеместной распространенности и доступности потенциометрического оборудования. Метод потенциометрического титрования обладает преимуществом

непрерывности эксперимента и часто используется в комбинации с методами исследования равновесий комплексообразования, требующими приготовления отдельных растворов. Значение водородного показателя исследуемого раствора в каждой точке экспериментально регистрируемой кривой титрования является результатом установления кислотно-основного равновесия между всеми присутствующими в растворе формами комплексов, а также несвязанными в комплексы формами – остатками лимонной кислоты и свободными ионами металла. Обработка кривой титрования предполагает математическое моделирование равновесий с введением наиболее вероятных форм комплексов и не связанных в комплексы форм.

Лимонная кислота содержит в своем составе четыре функциональные группы: три карбоксильные и одну гидроксильную. В процессе комплексообразования диссоциация кислоты может происходить по всем группам, что приводит к появлению полностью депротонированного цитрат-иона $C_6H_4O_7^{4-}$ [17–22]. По этой причине при моделировании равновесий комплексообразования в растворах, содержащих катионы металлов и лимонную кислоту, последнюю часто рассматривают как четырехосновную (H_4Cit).

Анализ литературных данных показал, что целесообразно исследовать равновесные процессы при соотношении металл:лиганд $\leq 1:2$, поскольку при этом соотношении вклад гидролиза и образования полиядерных комплексов РЗЭ незначительно и может не учитываться при построении модели [17, 18]. Распределение форм комплексов определяется pH раствора: при низких значениях pH 2–4 образуются $Ln(H_3Cit)_2^+$ ($Ln = Ce, Pr$) [16], в диапазоне pH 3–5, $Ln(H_2Cit)_2^-$ ($Ln = Tb-Tm$) [19], при pH 3.5–5.5 обнаруживается небольшое количество комплекса $Ln(H_2Cit)(HCit)^{2-}$ ($Ln = Er, Dy$) [17, 18], при pH 4–9 в растворе преобладает комплекс $Ln(HCit)_2^{3-}$ ($Ln = Ce, Nd, Eu, Dy, Er, Yb$) [13, 15, 17, 18]. Сведения о составе и устойчивости перечисленных комплексов довольно надежны, во-первых, ввиду всесторонности их исследования. Например, комплекс $Ln(HCit)_2^{3-}$ обнаружен в разных работах разными методами, такими как потенциометрический, ЯМР, электромиграция, ионообменный. Во-вторых, в кислой и нейтральной области pH цитратные растворы РЗЭ содержат

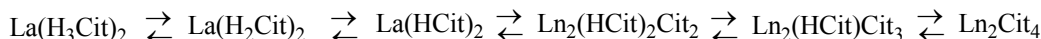
ограниченное число мало влияющих друг на друга форм, диапазон индивидуального существования каждой из которых довольно широк. Это свойство систем дает возможность экспериментального подбора области превалирования конкретной комплексной формы и детального ее изучения. Некоторые методы исследования, например, ионообменный, хроматографический, позволяют изучать комплексные соединения напрямую, а не косвенно, посредством выделения их из раствора и количественного анализа их состава.

Дальнейшее депротонирование цитратов в составе комплексных соединений лантаноидов связано с отрывом четвертого протона от лимонной кислоты. Как показывают результаты работ [17–20], этот процесс сопровождается димеризацией комплексов как способом преодоления стерических ограничений, возникающих при замыкании большого количества циклов с участием центрального атома. Насыщение координационной сферы лантаноида и реализация максимальной дентатности лимонной кислоты за счет депротонирования и образования мостиковых связей – термодинамически выгодный процесс для систем, содержащих ион лантаноида и цитрато-лиганд. Он реализуется при образовании большого числа устойчивых комплексов, сосуществующих в узкой области pH, что затрудняет их исследование. Вопрос существования, состава и устойчивости форм с близкой степенью протонирования носит уже вероятностный характер и решается нахождением наивысшей корреляции между экспериментальными и расчетными данными. Авторами работ [18, 19] обнаружены наиболее протонированные гомологи $Dy_2(H_3Cit)_3(H_2Cit)^+$ и $Ln_2(H_2Cit)_2(HCit)_2^{4-}$ ($Ln = Tb-Tm$), а при увеличении pH системы образование димеров еще более характерно, что подтверждается разнообразием обнаруженных в работах [17–18] комплексов: $Ln_2(HCit)_4^{6-}$, $Ln_2(HCit)_3Cit^{7-}$, $Ln_2(HCit)_2Cit_2^{8-}$, $Ln_2(HCit)Cit_3^{9-}$, $Ln_2Cit_4^{10-}$ ($Ln = Dy, Er$). Образование смешанных гидроксцитратных комплексов характерно только для соотношения металл–лиганд 1:1 (2:2) – $Ln_2OHCit_2^{3-}$ и $Ln_2(OH)_2Cit_2^{4-}$ ($Ln = Dy, Er$) [17, 18]. Моделирование равновесий в предположении одновременного нахождения в растворе тех или иных вероятных форм комплексов с расчетом констант их устойчивости, проводили в программе CLINP 2.1 [23].

Модель 2



Базовая модель



Модель 3

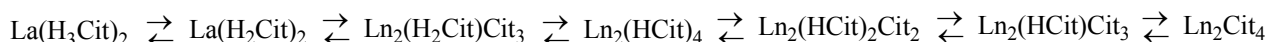


Рис. 1. Модели математического моделирования равновесий в системах Ln^{3+} – H_4Cit , 1:2 (заряды комплексов опущены).

Исходными данными служили экспериментально полученные зависимости pH раствора смеси нитрата РЗЭ и лимонной кислоты в соотношении 1:2 от объема прибавленного титранта (NaOH) или степени оттитрованности α – количества эквивалентов щелочи на один протон лимонной кислоты. Комплексообразование между ионами лантаноидов и нитрат-ионами в исследуемых системах в первоначальных расчетах не учитывалось ввиду того, что константы устойчивости цитратных комплексов лантаноидов по крайней мере на пять порядков превышают таковые для нитратных ($\lg \beta_1$ от -0.85 до 0.3) [24].

Для аппроксимации экспериментальных кривых титрования на основе анализа литературных данных предложено три модели комплексообразования (базовая модель, модель 2 и модель 3) (рис. 1). Базовая модель учитывает наиболее вероятные по стехиометрии комплексы в системе и возможность образования димеров в щелочной среде. Модель 2 включает лишь мономерные формы, что оказалось оптимальным для описания системы, содержащей катион лантана. Усложненным вариантом относительно базовой модели, с расширенным в кислую область раствора числом димерных форм, является модель 3. Использование этой модели позволяет достичь максимального согласования с экспериментальными данными для систем, содержащих катионы церия, празеодима и гольмия. Так, значения относительной остаточной

дисперсии S_0 составляли около 3% по базовой модели и менее 2% по модели 3.

Использованные модели являются модификациями моделей, приведенными в литературе [17–19], но помимо известных комплексных форм они дополнены формами, ввод которых улучшает корреляцию и адекватен для данной области pH и данного РЗЭ. Некоторые комплексные формы прямо подсказаны видом кривых титрования: судя по наличию четко разрешенных точек эквивалентности при α 3 и 4 (где α – степень оттитрованности, т. е. количество эквивалентов щелочи на один протон лимонной кислоты), в растворе обязательно присутствуют комплексы стехиометрии $\text{Ln}(\text{HCit})_3^{3-}$ и LnCit_2^{5-} с константами устойчивости, существенно отстоящими по величине от более гидролизированных форм. Другие формы найдены путем тщательной аппроксимации расчетной кривой титрования. Так, при построении базовой модели для улучшения корреляции потребовался ввод частицы, промежуточной по стехиометрии между $\text{Ln}(\text{HCit})\text{Cit}^{4-}$ и LnCit_2^{5-} . Такая частица существует только в предположении димеризации комплексов: между $\text{Ln}_2(\text{HCit})_2\text{Cit}_2^{8-}$ и $\text{Ln}_2\text{Cit}_4^{10-}$ может образовываться $\text{Ln}_2(\text{HCit})\text{Cit}_3^{9-}$. Предположение димеризации в еще более кислой области раствора требует учет частицы $\text{Ln}_2(\text{HCit})_3\text{Cit}^{7-}$. Однако ее ввод в математическую модель не улучшает корреляцию, что позволяет оценить приблизительную границу димеризации: образование биядерных комплексов

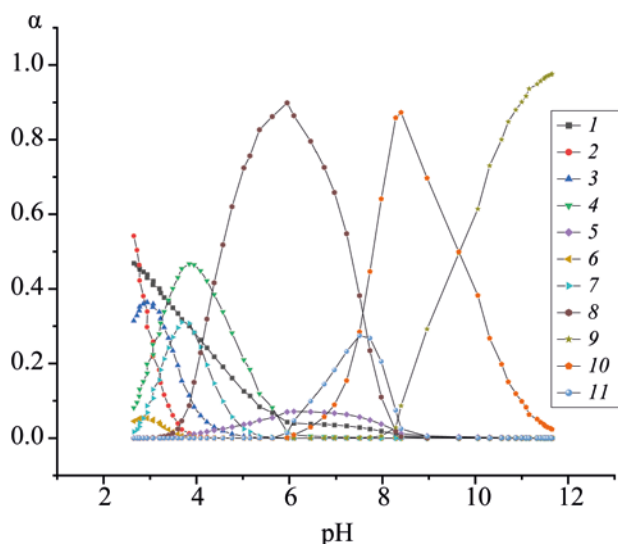


Рис. 2. Рассчитанные мольные доли компонентов системы, содержащей ионы лутеция, в зависимости от pH. 1 – Lu^{3+} , 2 – H_4Cit , 3 – H_3Cit^- , 4 – $\text{H}_2\text{Cit}^{2-}$, 5 – HCit^{3-} , 6 – $\text{Lu}(\text{H}_3\text{Cit})_2^+$, 7 – $\text{Lu}(\text{H}_2\text{Cit})_2$, 8 – $\text{Lu}(\text{HCit})_3^{3-}$, 9 – $\text{Lu}_2(\text{Cit})_4^{10-}$, 10 – $\text{Lu}_2(\text{HCit})(\text{Cit})_3^{9-}$, 11 – $\text{Lu}_2(\text{HCit})_2(\text{Cit})_2^{8-}$.

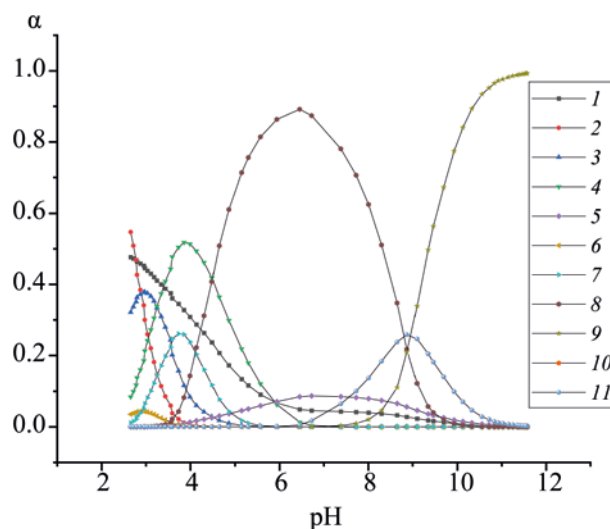


Рис. 3. Рассчитанные мольные доли компонентов системы, содержащей ионы лантана, в зависимости от pH. 1 – La^{3+} , 2 – H_4Cit , 3 – H_3Cit^- , 4 – $\text{H}_2\text{Cit}^{2-}$, 5 – HCit^{3-} , 6 – $\text{La}(\text{H}_3\text{Cit})_2^+$, 7 – $\text{La}(\text{H}_2\text{Cit})_2$, 8 – $\text{La}(\text{HCit})_3^{3-}$, 9 – $\text{La}(\text{Cit})_2^{5-}$, 10 – $\text{La}(\text{HCit})(\text{Cit})^4$, 11 – $\text{La}(\text{OH})(\text{HCit})(\text{Cit})^{5-}$.

еще не характерно для пар $\text{Ln}(\text{HCit})_2^{3-}$ – $\text{Ln}(\text{HCit})\text{Cit}^{4-}$, но характерно для $\text{Ln}(\text{HCit})\text{Cit}^{4-}$ – $\text{Ln}(\text{HCit})\text{Cit}^{4-}$ или, по крайней мере, $\text{Ln}(\text{HCit})\text{Cit}^{4-}$ – LnCit^{5-} .

Распределение комплексных форм, моделирующих равновесия в системах в зависимости от pH, представлено на рис. 2–4 на примере систем с катионами лантана, церия и лутеция. В Дополнительных материалах представлены данные для остальных систем, а также расчетные и экспериментальные кривые титрования.

Из приведенных данных видно, что преобладающими во всех системах являются формы $\text{Ln}(\text{HCit})_2^{3-}$ и $\text{Ln}(\text{Cit})_2^{5-}$ (или димеры данной стехиометрии). Более протонированные комплексы $\text{Ln}(\text{H}_3\text{Cit})_2^+$ и $\text{Ln}(\text{H}_2\text{Cit})_2$ заметно менее устойчивы, что приводит к одновременному существованию в равновесии с ними соответствующих свободных лигандов H_3Cit^- и $\text{H}_2\text{Cit}^{2-}$. Система, содержащая ионы лантана, обнаруживает типичское поведение: для нее не характерно формирование димеров, и она являет собой единственный случай конкуренции процесса диссоциации лимонной кислоты по четвертой ступени с гидролизом иона лантаноида. По всей видимости, вокруг самого крупно-

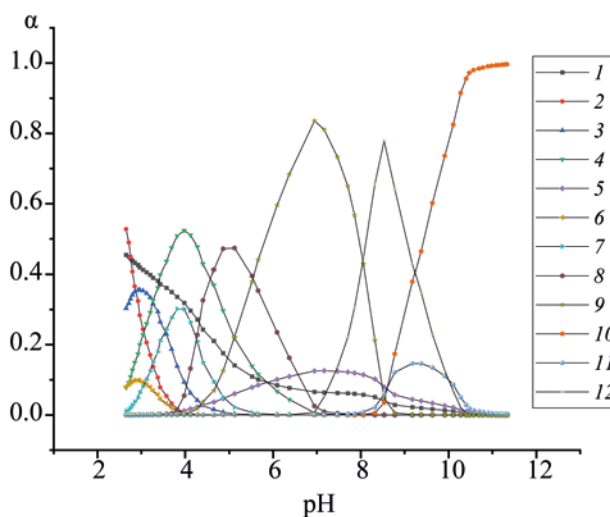


Рис. 4. Рассчитанные мольные доли компонентов системы, содержащей ионы церия, в зависимости от pH. 1 – Ce^{3+} , 2 – H_4Cit , 3 – H_3Cit^- , 4 – $\text{H}_2\text{Cit}^{2-}$, 5 – HCit^{3-} , 6 – $\text{Ce}(\text{H}_3\text{Cit})_2^+$, 7 – $\text{Ce}(\text{H}_2\text{Cit})_2$, 8 – $\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{Cit})(\text{HCit})_3^{5-}$, 9 – $\text{Ce}_2(\text{HCit})_4^{6-}$, 10 – $\text{Ce}_2(\text{Cit})_4^{10-}$, 11 – $\text{Ce}_2(\text{HCit})(\text{Cit})_3^{9-}$, 12 – $\text{Ce}_2(\text{HCit})_2(\text{Cit})_2^{8-}$.

Таблица 1. Значения десятичных логарифмов общих констант устойчивости комплексов лантаноидов с лимонной кислотой, базовая модель, и аналогичные значения из данных литературы^a

Ln	$\text{Ln}(\text{H}_3\text{L})_2$	$\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})_2$	$\text{Ln}(\text{HL})_2$	$\text{Ln}_2(\text{HL})_2\text{L}_2$	$\text{Ln}_2(\text{HL})\text{L}_3$	Ln_2L_4	$S_0, \%$
La	4.35	5.03	7.99	28.3	30.0	35.8	3.03
Ce	4.78 6.2 [18]	5.09	9.45 [13] 7.49 9.65 [13] 7.73 [14]	27.4	32.6	35.8	2.87
Pr	5.66 6.4 [18]	5.96	8.49	29.9	36.2	39.8	3.02
Nd	5.74	6.30	9.03 9.70 [13]	32.1	37.1	38.4	2.20
Sm	6.68	7.27	10.20	35.3	40.9	45.0	3.04
Eu	5.09	6.06	9.19 9.80 [13]	34.7	38.3	45.7	2.42
Gd	1.35	5.16	8.17	31.9	37.1	41.2	2.06
Tb	5.71	5.41 5.47 [19] ^b	8.40	30.4	33.9	37.8	3.04
Dy	5.30	6.04	8.88	33.0	38.9	42.6	2.80
Ho	6.30	7.50 [18] ^b 4.37 [19] ^b 6.27	8.54 [18] ^b	30.4 [18] ^b	34.1 [18] ^b		
Er	5.96	6.39 6.37 [17] ^b 6.77 [19] ^b	9.13 9.02 [17] ^b	32.5 32.2 [17] ^b	37.6 37.0 [17] ^b	40.1 40.8 [17] ^b	2.52
Tm	6.24	7.03 6.57 [19] ^b	9.95	35.0	40.7	44.4	2.91
Yb	6.06	6.38	9.53 8.00 [15]	34.6	40.9	46.1	3.37
Lu	4.49	5.23	8.22	31.2	37.2	40.7	2.35

^a В таблице принято обозначение L = Cit.^b Пересчет констант равновесия на общую константу устойчивости.**Таблица 2.** Значения десятичных логарифмов общих констант устойчивости комплексов лантаноидов с лимонной кислотой (модель 3)^a

Ln	$\text{Ln}(\text{H}_3\text{L})_2$	$\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})_2$	$\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})_3$	$\text{Ln}_2(\text{HL})_4$	$\text{Ln}_2(\text{HL})_2\text{L}_2$	$\text{Ln}_2(\text{HL})\text{L}_3$	Ln_2L_4	$S_0, \%$
Ce	4.78	5.09	17.29	17.52	28.3	31.9	36.5	1.63
Pr	5.66	5.96	19.08	19.14	30.0	35.6	39.6	0.85
Ho	6.30	6.27	19.69	19.27	30.8	34.7	38.9	2.08

^a В таблице принято обозначение L = Cit.

го в ряду лантаноидов катиона лантана лиганды способны сформировать структурно ненапряженные хелатные циклы без построения мостиковых связей. Для меньших по размеру катионов РЗЭ это

невозможно. По этой причине систему $\text{La}^{3+}-\text{H}_4\text{Cit}$, на наш взгляд, некорректно сравнивать с другими системами $\text{Ln}^{3+}-\text{H}_4\text{Cit}$, особенно в щелочной области pH.

В табл. 1, 2 представлены общие константы устойчивости комплексных форм лантаноидов с лимонной кислотой. В рамках базовой модели приведены результаты для всех систем. Значения логарифмов общих констант устойчивости комплексов лантана с лимонной кислотой, рассчитанные по модели 2 представлены ниже. Полученные

Ln	$\text{Ln}(\text{H}_3\text{L})_2$	$\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})_2$	$\text{Ln}(\text{HL})_2$	LnHL_2	LnL_2	$\text{Ln}_2(\text{OH})(\text{HL})_2$	$S_0, \%$
La	4.35	5.03	7.99	12.6	17.1	4.5	1.84

На рис. 5 представлено изменение констант устойчивости цитратных комплексов в ряду лантаноидов, рассчитанных в рамках базовой модели равновесий. Из рисунка видно, что для частиц, содержащих протонированные лиганды, реализуется один из характерных видов зависимости константы устойчивости от атомного номера лантаноида – двугорбая кривая с изломом на гадолинии (так называемый «гадолиниевый угол»). Яцимирский с сотр. [21] объясняли его в терминах теории кристаллического поля: проявлением энер-

гетичности экстрастабилизации кристаллическим полем, отсутствующим у ионов с f^0 , f^7 и f^{14} электронной конфигурацией (La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+}). Среди причин проявления двугорбой зависимости с минимумом на гадолинии отмечается также нарастание дополнительных сил взаимодействия в иттриевой подгруппе, связанных с ковалентной составляющей связи металл–лиганд [25]. В нашем случае наиболее отчетливо «гадолиниевый угол» наблюдается для самой протонированной формы комплекса $\text{Ln}(\text{H}_3\text{Cit})_2$.

Константы устойчивости форм, преобладающих в нейтральной и щелочной области раствора – $\text{Ln}_2(\text{HCit})_2(\text{Cit})_2^{8-}$, $\text{Ln}_2(\text{HCit})(\text{Cit})_3^{9-}$, $\text{Ln}_2(\text{Cit})_4^{10-}$, изменяются в ряду лантаноидов не столь значительно, как константы устойчивости форм, доминирующих в кислой области. Аналогия прослеживается лишь в цериевой подгруппе элементов, а в иттриевой подгруппе константы демонстрируют некоторую разупорядоченность. Отметим, что немонокотное изменение устойчивости однотипных форм цитратных комплексов в иттриевой подгруппе наблюдалось и в предыдущих исследованиях, например, в работе [19] в ряду от тербия до тулия.

Таким образом, в результате работы рассчитаны константы устойчивости ионов лантаноидов с цитрат-ионами в водной среде в большом диапазоне pH. Установлено, что во всех исследованных системах общими комплексными формами являются: $\text{Ln}(\text{H}_3\text{Cit})_2^+$, $\text{Ln}(\text{H}_2\text{Cit})_2^+$, $\text{Ln}(\text{HCit})_2^+$ (или соответствующий димер), $\text{Ln}_2(\text{HCit})_2(\text{Cit})_2^{8-}$, $\text{Ln}_2(\text{HCit})(\text{Cit})_3^{9-}$, $\text{Ln}_2(\text{Cit})_4^{10-}$. Изменение величин констант устойчивости кислых форм комплексов в ряду лантаноидов немонотонно, зависимость

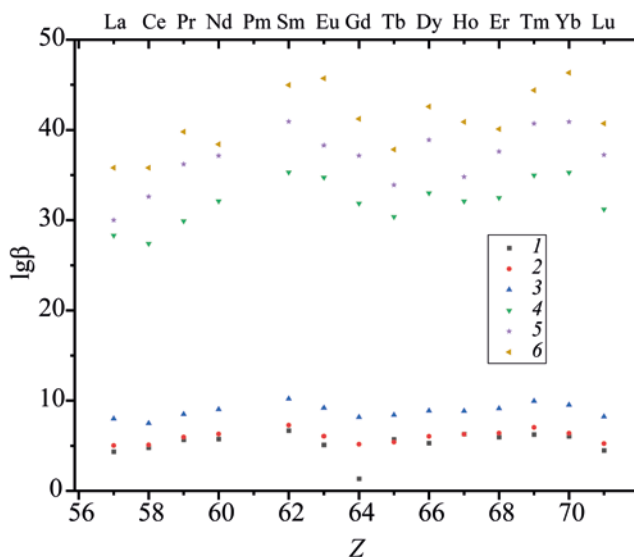


Рис. 5. Константы устойчивости цитратных комплексов лантаноидов, рассчитанные в рамках базовой модели равновесий в зависимости от атомного номера (Z) лантаноида. 1 – $\text{Ln}(\text{H}_3\text{Cit})_2^+$, 2 – $\text{Ln}(\text{H}_2\text{Cit})_2^+$, 3 – $\text{Ln}(\text{HCit})_2^+$, 4 – $\text{Ln}_2(\text{HCit})_2(\text{Cit})_2^{8-}$, 5 – $\text{Ln}_2(\text{HCit})(\text{Cit})_3^{9-}$, 6 – $\text{Ln}_2(\text{Cit})_4^{10-}$.

имеет излом на гадолинии («гадолиниевый угол»). Константы устойчивости щелочных форм изменяются в ряду лантаноидов аналогично константам устойчивости кислых форм в цериевой подгруппе элементов. В целом полученные константы устойчивости коррелируют с известными литературными данными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексообразование в системах 1:2 Ln^{3+} – H_4Cit (где Ln^{3+} – ион лантаноида, H_4Cit – лимонная кислота) изучено методом потенциометрического титрования с комбинированным стеклянным электродом с усилителем (LPP014, LPPCOLTD, Китай), подключенный к USB-самписцу (iCP12, PICcircuit, Малайзия) при постоянной температуре 25°C с использованием жидкостного термостата (BHS-1, JoanLab, Китай). Калибровку электрода проводили с помощью наборов буферных растворов. Пробу – раствор объемом 50 мл – готовили смешением определенных объемов аликвот растворов лимонной кислоты, фонового электролита (KNO_3) и хлорида лантаноида, аналитические концентрации компонентов составляли соответственно 0.004, 0.1 и 0.002 М. Поскольку предварительное поточечное титрование не выявило зон нестабильности значений pH, считали, что равновесие в системе устанавливается быстро, и титрование производили свежеприготовленным 0.105 М. раствором NaOH со скоростью 3 мл/мин с помощью шприцевого насоса (QHZS-001B, LERORA, Китай).

Для приготовления растворов использованы безводные хлориды редкоземельных металлов (99.9%, Химкрафт, Калининград), гидроксид натрия, водный раствор аммиака, хлорид никеля шестиводный, нитрат калия, лимонная кислота, мурексид, Трилон Б (Невареактив, Санкт-Петербург). Реактивы использованы без дополнительной очистки. Стандартизация растворов солей лантаноидов проведена комплексометрически с использованием обратного титрования по следующей методике: к 0.5 мл 0.2–0.3 М. раствора определяемого металла прибавляли 10 мл 0.1 н. трилона Б, 10–15 мл аммиачного буфера (pH 10), 30 мл дистиллированной воды и 0.2 г мурексида, затем избыток трилона Б оттитровывали 0.05 М. раствором NiCl_2 до перехода окраски индикатора из фиолетовой в желтую. Стандартизацию растворов лимонной кислоты и гидроксида натрия проводили методом pH-метрии.

Моделирование равновесий в предположении одновременного нахождения в растворе тех или иных вероятных форм комплексов с расчетом констант их устойчивости проводили в программе CLINP 2.1 [23]. Исходными данными служили экспериментально полученные зависимости pH раствора от объема прибавленного титранта или степени оттитрованности α – количества эквивалентов щелочи на один протон лимонной кислоты.

Стехиометрическую матрицу формировали на основе трех частиц – H^+ , Ln^{3+} и H_4L ($\text{L}^{4-} = \text{Cit}^{4-}$). В качестве обязательных форм были выбраны H_4Cit , H_3Cit^- , $\text{H}_2\text{Cit}^{2-}$, HCit^{3-} , Cit^{4-} , Ln^{3+} , H^+ , OH^- . Общие константы устойчивости β выглядят следующим образом:

$$\beta[\text{Ln}(\text{H}_x\text{Cit})_2^{2x-5}] = \frac{[\text{Ln}(\text{H}_x\text{Cit})_2^{2x-5}]}{[\text{Ln}^{3+}][\text{H}_x\text{Cit}^{x-4}]^2}$$

(для гомолигандных мономеров),

$$\beta[\text{Ln}(\text{H}_x\text{Cit})(\text{H}_y\text{Cit}^{x+y-5})] = \frac{[\text{Ln}(\text{H}_x\text{Cit})(\text{H}_y\text{Cit}^{x+y-5})]}{[\text{Ln}^{3+}][\text{H}_x\text{Cit}^{x-4}][\text{H}_y\text{Cit}^{y-4}]}$$

(для гетеролигандных мономеров),

$$\beta[\text{Ln}_2(\text{H}_x\text{Cit})_z(\text{H}_y\text{Cit})_{4-z}^{zx+(4-z)y-10}] = \frac{[\text{Ln}_2(\text{H}_x\text{Cit})_z(\text{H}_y\text{Cit})_{4-z}^{zx+(4-z)y-10}]}{[\text{Ln}^{3+}]^2[\text{H}_x\text{Cit}^{x-4}]^z[\text{H}_y\text{Cit}^{y-4}]^{4-z}}$$

(для димеров).

В расчетах использованы значения первых трех констант диссоциации лимонной кислоты pK_1 2.89, pK_2 3.24, pK_3 5.62 из работы [26], а также значение константы pK_4 13.3, установленное в работе [27]; значения констант диссоциации гидроксидов лантаноидов, рассчитанные из констант гидролиза лантаноидов по данным работы [28]. При моделировании равновесий учет гидролиза проводили только для тех составов раствора, где этот процесс конкурирует с диссоциацией лимонной кислоты по последней, четвертой ступени. За критерий достоверности модели принята относительная остаточная дисперсия, %:

$$S_0 = \frac{\sum Y_p^2 - Y_3^2}{Y_3^2} \times 100, \\ (n-1)^{1/2}$$

где Y_3 , Y_p – экспериментальное и расчетное значение функции (рН) в каждой точке соответственно, n – количество точек на кривой титрования.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Пестова Ольга Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7368-3410>

Богачев Никита Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9495-0669>

Скрипкин Михаил Юрьевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9841-150X>

Мерещенко Андрей Сергеевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9390-1446>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Криогенный отдел», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Магнитно-резонансные методы исследования».

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук (МД-1191.2022.1.3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S00444460X23120156 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zheng B., Fan J., Chen B., QIN X., Wang J., Wang F., Deng R., Liu X. // Chem. Rev. 2022. Vol. 122. N 6. P. 5519. doi 10.1021/acs.chemrev.1c00644
2. Chen G., Qiu H., Prasad N.P., Chen X. // Chem. Rev. 2014. Vol. 114. N 10. P. 5161. doi 10.1021/cr400425h
3. Saraci F., Quezada-Novoa V., Donnarumma P.R., Howarth A.J. // Chem. Soc. Rev. 2020. Vol. 49. P. 7949. doi 10.1039/D0CS00292E
4. Han Y., Yang H., Guo X. In: Synthesis Methods and Crystallization / Ed. R. Marzouki. IntechOpen, 2019. P. 136. doi 10.5772/intechopen.90435
5. Konrad T.M., Durrani J.T., Cogley C.J., Clarke M.L. // Chem. Commun. 2013. Vol. 49. P. 3306. doi 10.1039/C3CE41291A
6. Salionov D., Semivrazhskaya O.O., Casati N.P.M., Ranocchiari M., Bjelić S., Verel R., Bokhoven J.A., Sushkevich V.L. // Nat. Commun. 2022. Vol. 29. N 13(1). P. 3762. doi 10.1038/s41467-022-31294-4
7. McKinstry C., Cussen E., Fletcher A., Patwardhan S., Sefcik J. // Crystal Growth Design. 2013. Vol. 13. P. 5481. doi 10.1021/cg4014619
8. Van Vleet M.J., Weng T., Li X., Schmidt J.R. // Chem. Rev. 2018. Vol. 118. N 7. P. 3681. doi 10.1021/acs.chemrev.7b00582
9. Wu K., Du C., Ma F., Shen Y., Zhou J. // RSC Adv. 2019. Vol. 9. P. 32270. doi 10.1039/C9RA06939A
10. Koolivand M., Nikoorazm M., Ghorbani-Choghamarani A., Mohammadi M. // Appl. Organomet. Chem. 2022. Vol. 36. N 6. P. e6656. doi 10.1002/aoc.6656
11. Koolivand M., Nikoorazm M., Ghorbani-Choghamarani A., Azadbakht R., Tahmasbi B. // Sci. Rep. 2021. Vol. 11. N 1. P. 24475. doi 10.1038/s41598-021-03857-w

12. *Tonosaki K., Otomo M.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1962. Vol. 35. N 10. P. 1683.
13. *Степанов А.В., Шведов В.П.* // Радиохимия. 1959. Т. 1. Вып. 6. С. 668
14. *Leal R.S.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1959. Vol. 10. N 1–2. P. 159.
15. *Сенявин М.М., Сорочан А.М.* // ЖНХ. 1958. Т. 3. № 2. С. 301
16. *Tompkins E., Mayer S.* // J. Am. Chem. Soc. 1947. Vol. 69. N 11. P. 2859. doi 10.1021/ja01203a068
17. *Иванова В.Ю., Чевела В.В., Ефремова Ю.В., Безрядин С.Г.* // Бутлеровск. сообщ. 2013. Т. 35. № 8. С. 116.
18. *Безрядин С.Г., Чевела В.В., Айсувакова О.П., Иванова В.Ю.* // Бутлеровск. сообщ. 2013. Т. 35. № 8. С. 67.
19. *Сальников Ю.И., Девятков Ф.В.* // ЖНХ. 1980. Т. 25. № 5. С. 1216.
20. *Иванова В.Ю.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Казань, 2008. 19 с.
21. *Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А., Давиденко Н.К., Крисс Е.Е., Ермоленко В.И.* Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наукова думка, 1966. 494 с.
22. *Иванова В.Ю., Чевела В.В., Безрядин С.Г.* // Изв. АН. Сер. хим. 2015. Т. 64. № 8. P. 1842; *Ivanova V.Yu., Chevela V.V., Bezryadin S.G.* // Russ. Chem. Bull. 2015. Vol. 64. N 8. P. 1842. doi 10.1007/s11172-015-1082-4
23. *Мерный С.А., Коняев Д.С., Холин Ю.В.* CLINP 2.1, Программа для робастной параметрической идентификации моделей комплексообразования. Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Украина, 1999.
24. *Peppard D.F., Mason G.V., Hucher T.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1962. Vol. 24. N 7. P. 881.
25. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д.* Комплексоны. М.: Химия, 1970. 416 с.
26. *Haynes W.M.* Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 2016–2017. P. 5.
27. *Султанова Н.М.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2008. 22 с.
28. *Millero F.J.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. Vol. 56. P. 3123. doi 10.1016/0016-7037(92)90293-R

Complexation of Lanthanide Ions with Citric Acid in Aqueous Solutions

P. B. Guseva^a, A. R. Badikov^a, E. D. Kadygrob^a, Ya. E. Saitov^a, N. A. Bogachev^a, M. Yu. Skripkin^a, O. N. Pestova^a, and A. S. Mereshchenko^{a,*}

^a *St. Petersburg University, St. Petersburg, 199034 Russia*

^{*}*e-mail: a.mereshchenko@spbu.ru*

Received July 17, 2023; revised November 8, 2023; accepted November 8, 2023

The stability constants of triply charged lanthanide ions complexes with citric acid of 1:2 stoichiometry were measured by potentiometric titration in a wide pH range, and the relationship between the constants and the lanthanide type was analyzed. A mathematical model for the equilibrium in studied solutions was proposed.

Keywords: lanthanide complexes, rare earth elements, citric acid, citrates, stability constants

COMPLEXATION OF LANTHANIDE IONS WITH CITRIC ACID IN AQUEOUS SOLUTIONS

(Supporting materials)

Guseva P.B., Badikov A.R., Kadygrob E.D., Saitov Ya.E., Bogachev N.A.,
Skripkin M.Yu., Pestova O.N., Mereshchenko A.S.*

St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7-9, St. Petersburg,
199034, Russia

*e-mail: a.mereshchenko@spbu.ru

Figures S1 – S11 shows calculated complex forms distributions of lanthanide ions with citric acid anions in aqueous solutions in depend of pH values. The designation “Cit” means citric anion $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7^{4-}$ in every case.

Figures S12 – S14 shows empirical and simulated titration curves for solutions of 0.002 M LnCl_3 , 0.004 M H_4Cit and 0.1 M KNO_3 . Titrant is 0.105 M NaOH in every case.

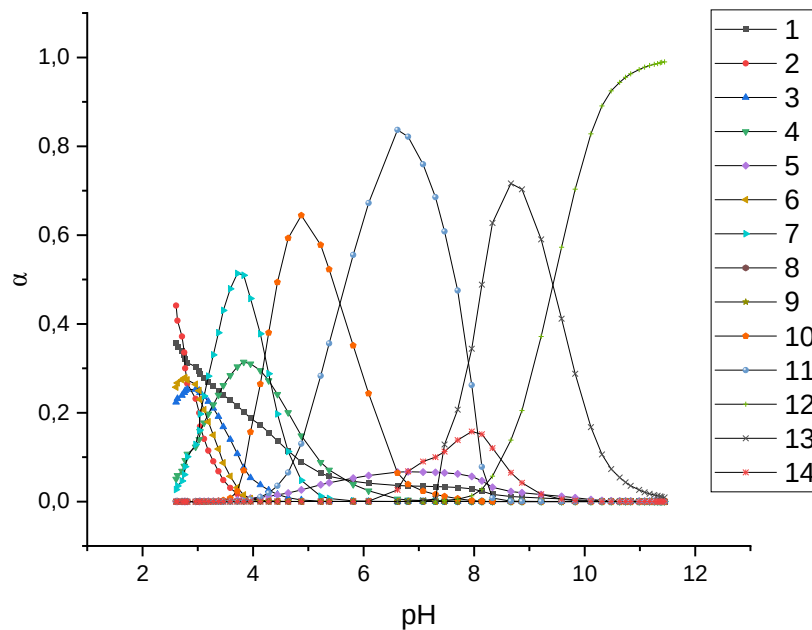


Figure S1. Complex forms distributions of praseodymium ions with citric acid anions in aqueous solutions in depend of pH values: 1 – Pr^{3+} , 2 – H_4Cit , 3 – H_3Cit^- , 4 – $\text{H}_2\text{Cit}^{2-}$, 5 – HCit^{3-} , 6 – $\text{Pr}(\text{H}_3\text{Cit})_2^+$, 7 – $\text{Pr}(\text{H}_2\text{Cit})_2^-$, 8 – $\text{Pr}(\text{H}_2\text{Cit})(\text{HCit})^{2-}$, 9 – $\text{Pr}(\text{HCit})_2^{3-}$, 10 – $\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{Cit})(\text{HCit})_2^{2-}$, 11 – $\text{Pr}_2(\text{HCit})_4^{6-}$, 12 – $\text{Pr}_2(\text{Cit})_4^{10-}$, 13 – $\text{Pr}_2(\text{HCit})(\text{Cit})_3^{9-}$, 14 – $\text{Pr}_2(\text{HCit})_2(\text{Cit})_2^{8-}$.

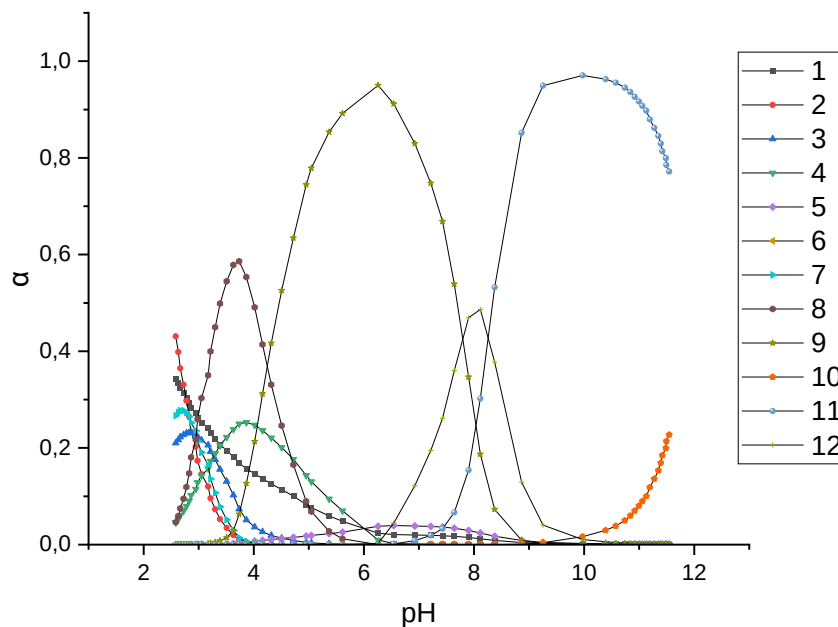


Figure S2. Complex forms distributions of neodymium ions with citric acid anions in aqueous solutions in depend of pH values: 1 – Nd^{3+} , 2 – H_4Cit , 3 – H_3Cit^- , 4 – $\text{H}_2\text{Cit}^{2-}$, 5 – HCit^{3-} , 6 – Cit^{4-} , 7 – $\text{Nd}(\text{H}_3\text{Cit})^{2+}$, 8 – $\text{Nd}(\text{H}_2\text{Cit})^{2-}$, 9 – $\text{Nd}(\text{HCit})_2^{3-}$, 10 – $\text{Nd}_2(\text{Cit})_4^{10-}$, 11 – $\text{Nd}_2(\text{HCit})(\text{Cit})_3^{9-}$, 12 – $\text{Nd}_2(\text{HCit})_2(\text{Cit})_2^{8-}$.

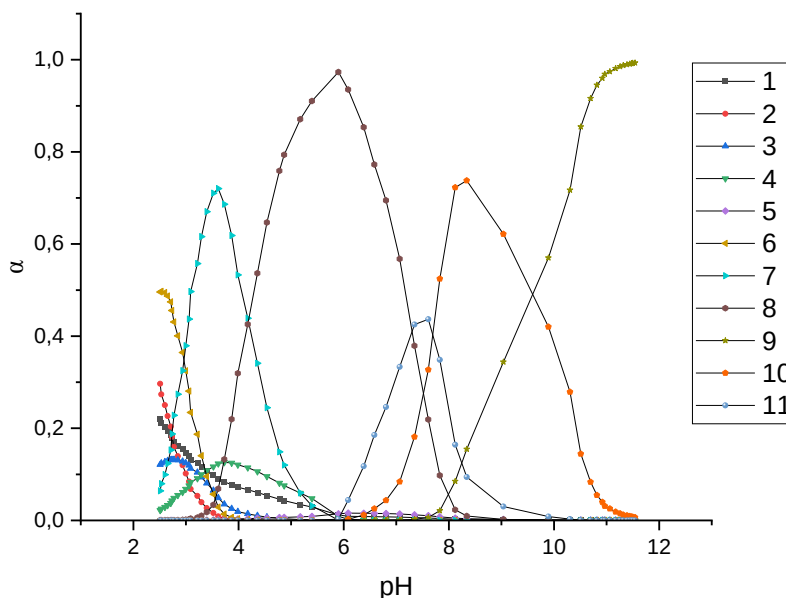


Figure S3. Complex forms distributions of samarium ions with citric acid anions in aqueous solutions in depend of pH values: 1 – Sm^{3+} , 2 – H_4Cit , 3 – H_3Cit^-

, 4 – $\text{H}_2\text{Cit}^{2-}$, 5 – HCit^{3-} , 6 – $\text{Sm}(\text{H}_3\text{Cit})_2^+$, 7 – $\text{Sm}(\text{H}_2\text{Cit})_2^-$, 8 – $\text{Sm}(\text{HCit})_2^{3-}$, 9 – $\text{Sm}_2(\text{Cit})_4^{10-}$, 10 – $\text{Sm}_2(\text{HCit})(\text{Cit})_3^{9-}$, 11 – $\text{Sm}_2(\text{HCit})_2(\text{Cit})_2^{8-}$.

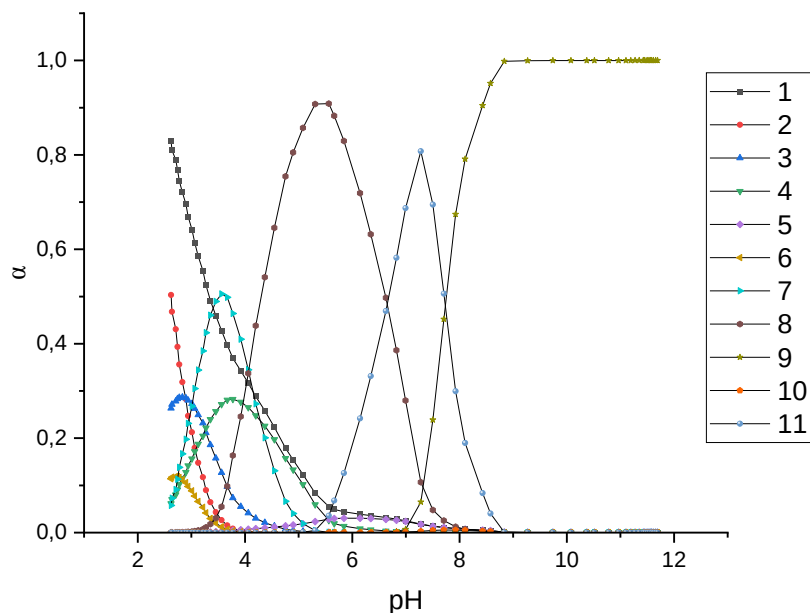


Figure S4. Complex forms distributions of europium ions with citric acid anions in aqueous solutions in depend of pH values: 1 – Eu^{3+} , 2 – H_4Cit , 3 – H_3Cit^- , 4 – $\text{H}_2\text{Cit}^{2-}$, 5 – HCit^{3-} , 6 – $\text{Eu}(\text{H}_3\text{Cit})_2^+$, 7 – $\text{Eu}(\text{H}_2\text{Cit})_2^-$, 8 – $\text{Eu}(\text{HCit})_2^{3-}$, 9 – $\text{Eu}_2(\text{Cit})_4^{10-}$, 10 – $\text{Eu}_2(\text{HCit})(\text{Cit})_3^{9-}$, 11 – $\text{Eu}_2(\text{HCit})_2(\text{Cit})_2^{8-}$.

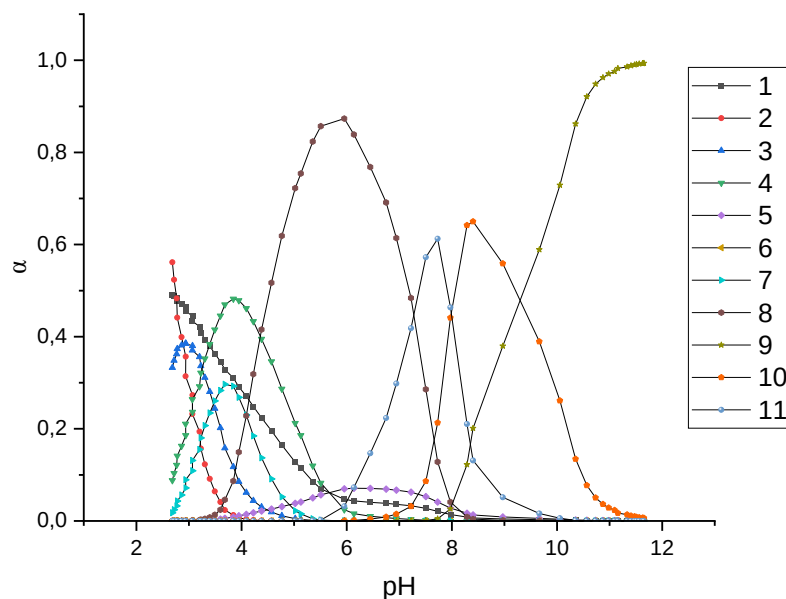


Figure S5. Complex forms distributions of gadolinium ions with citric acid anions in aqueous solutions in depend of pH values: 1 – Gd^{3+} , 2 – H_4Cit , 3 – H_3Cit^- , 4 – $\text{H}_2\text{Cit}^{2-}$, 5 – HCit^{3-} , 6 – $\text{Gd}(\text{H}_3\text{Cit})_2^+$, 7 – $\text{Gd}(\text{H}_2\text{Cit})_2^-$, 8 – $\text{Gd}(\text{HCit})_2^{3-}$, 9 – $\text{Gd}_2(\text{Cit})_4^{10-}$, 10 – $\text{Gd}_2(\text{HCit})(\text{Cit})_3^{9-}$, 11 – $\text{Gd}_2(\text{HCit})_2(\text{Cit})_2^{8-}$.

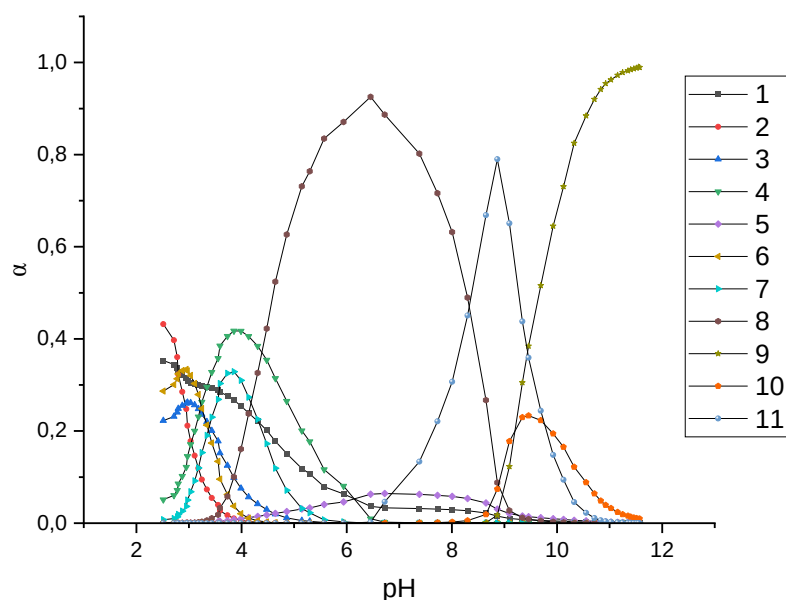


Figure S6. Complex forms distributions of terbium ions with citric acid anions in aqueous solutions in depend of pH values: 1 – Tb^{3+} , 2 – H_4Cit , 3 – H_3Cit^- ,

4 – $\text{H}_2\text{Cit}^{2-}$, 5 – HCit^{3-} , 6 – $\text{Tb}(\text{H}_3\text{Cit})_2^+$, 7 – $\text{Tb}(\text{H}_2\text{Cit})_2^-$, 8 – $\text{Tb}(\text{HCit})_2^{3-}$, 9 – $\text{Tb}_2(\text{Cit})_4^{10-}$, 10 – $\text{Tb}_2(\text{HCit})(\text{Cit})_3^{9-}$, 11 – $\text{Tb}_2(\text{HCit})_2(\text{Cit})_2^{8-}$.

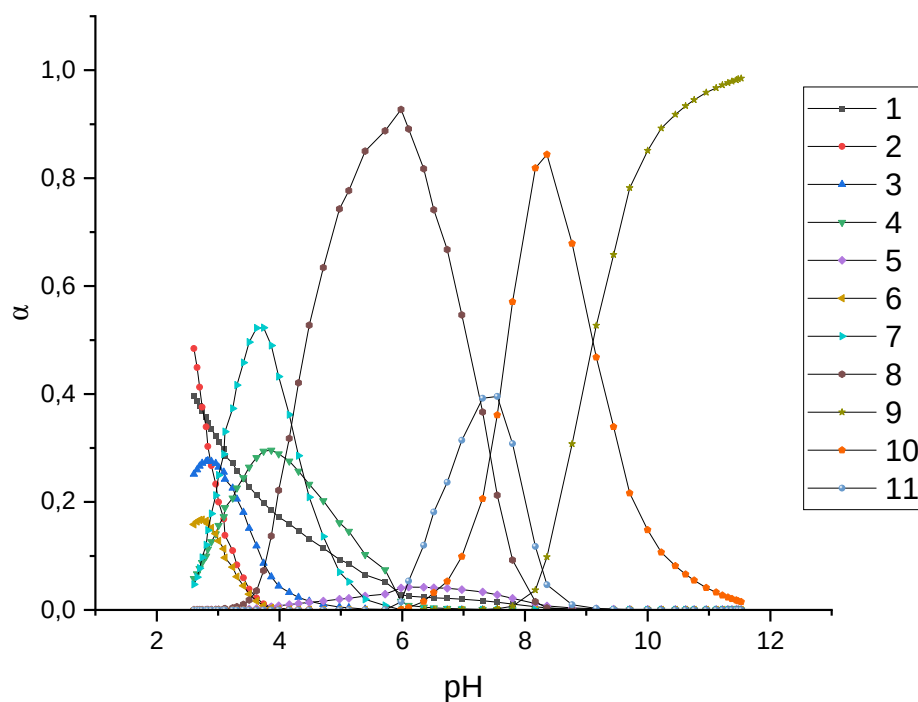


Figure S7. Complex forms distributions of dysprosium ions with citric acid anions in aqueous solutions in depend of pH values: 1 – Dy^{3+} , 2 – H_4Cit , 3 – H_3Cit^- , 4 – $\text{H}_2\text{Cit}^{2-}$, 5 – HCit^{3-} , 6 – $\text{Dy}(\text{H}_3\text{Cit})_2^+$, 7 – $\text{Dy}(\text{H}_2\text{Cit})_2^-$, 8 – $\text{Dy}(\text{HCit})_2^{3-}$, 9 – $\text{Dy}_2(\text{Cit})_4^{10-}$, 10 – $\text{Dy}_2(\text{HCit})(\text{Cit})_3^{9-}$, 11 – $\text{Dy}_2(\text{HCit})_2(\text{Cit})_2^{8-}$.

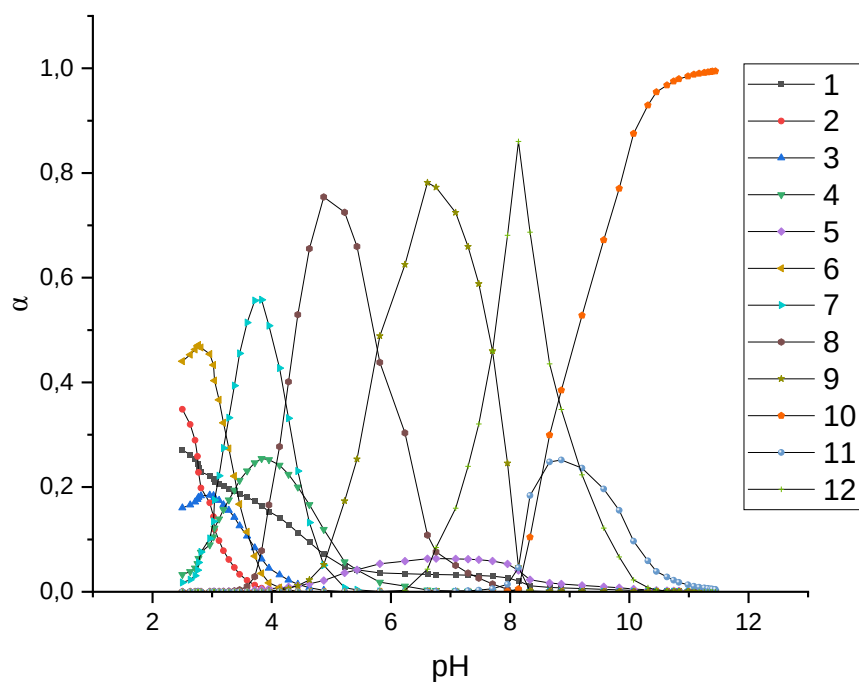


Figure S8. Complex forms distributions of holmium ions with citric acid anions in aqueous solutions in depend of pH values: 1 – Ho^{3+} , 2 – H_4Cit , 3 – H_3Cit^- , 4 – $\text{H}_2\text{Cit}^{2-}$, 5 – HCit^{3-} , 6 – $\text{Ho}(\text{H}_3\text{Cit})_2^+$, 7 – $\text{Ho}(\text{H}_2\text{Cit})_2^-$, 8 – $\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{Cit})(\text{HCit})_3^{5-}$, 9 – $\text{Ho}_2(\text{HCit})_4^{6-}$, 10 – $\text{Ho}_2(\text{Cit})_4^{10-}$, 11 – $\text{Ho}_2(\text{HCit})(\text{Cit})_3^{9-}$, 12 – $\text{Ho}_2(\text{HCit})_2(\text{Cit})_2^{8-}$.

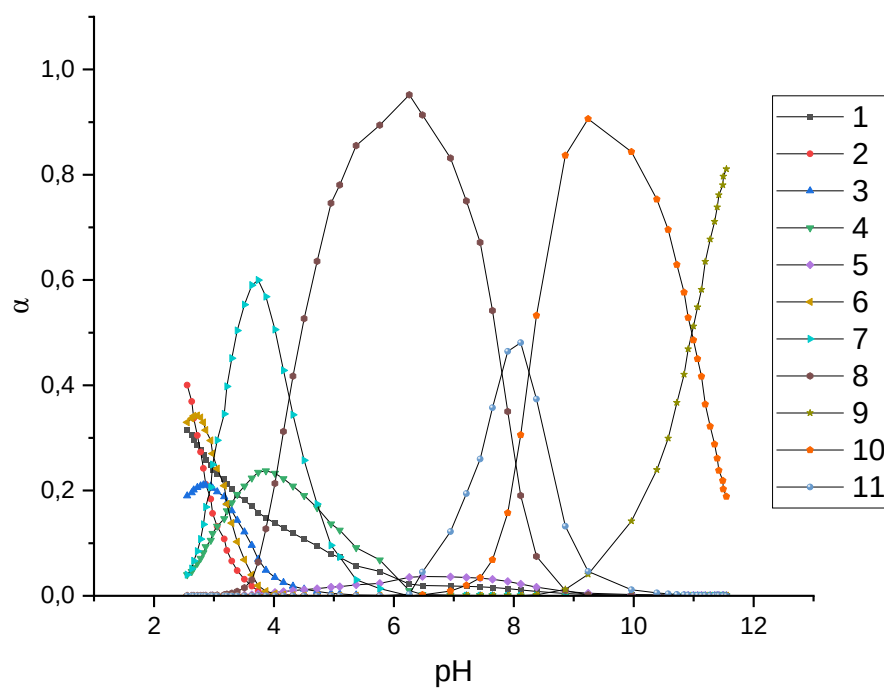


Figure S9. Complex forms distributions of erbium ions with citric acid anions in aqueous solutions in depend of pH values: 1 – Er^{3+} , 2 – H_4Cit , 3 – H_3Cit^- , 4 – $\text{H}_2\text{Cit}^{2-}$, 5 – HCit^{3-} , 6 – $\text{Er}(\text{H}_3\text{Cit})_2^+$, 7 – $\text{Er}(\text{H}_2\text{Cit})_2^-$, 8 – $\text{Er}(\text{HCit})_2^{3-}$, 9 – $\text{Er}_2(\text{Cit})_4^{10-}$, 10 – $\text{Er}_2(\text{HCit})(\text{Cit})_3^{9-}$, 11 – $\text{Er}_2(\text{HCit})_2(\text{Cit})_2^{8-}$.

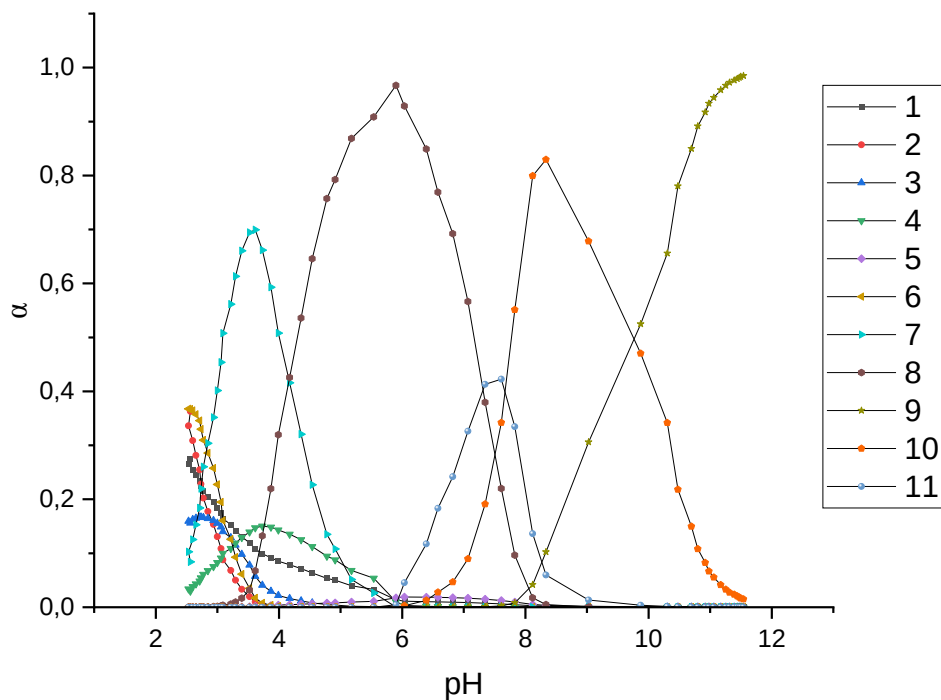


Figure S10. Complex forms distributions of thulium ions with citric acid anions in aqueous solutions in depend of pH values: 1 – Tm^{3+} , 2 – H_4Cit , 3 – H_3Cit^- , 4 – $\text{H}_2\text{Cit}^{2-}$, 5 – HCit^{3-} , 6 – $\text{Tm}(\text{H}_3\text{Cit})_2^+$, 7 – $\text{Tm}(\text{H}_2\text{Cit})_2^-$, 8 – $\text{Tm}(\text{HCit})_2^{3-}$, 9 – $\text{Tm}_2(\text{Cit})_4^{10-}$, 10 – $\text{Tm}_2(\text{HCit})(\text{Cit})_3^{9-}$, 11 – $\text{Tm}_2(\text{HCit})_2(\text{Cit})_2^{8-}$.

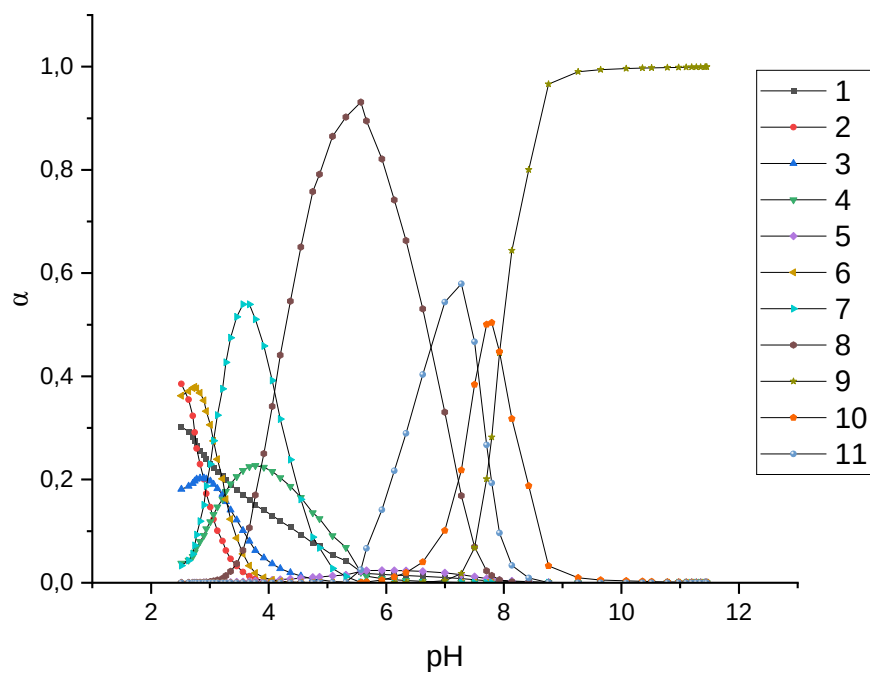


Figure S11. Complex forms distributions of ytterbium ions with citric acid anions in aqueous solutions in depend of pH values: 1 – Yb^{3+} , 2 – H_4Cit , 3 – H_3Cit^- , 4 – $\text{H}_2\text{Cit}^{2-}$, 5 – HCit^{3-} , 6 – $\text{Yb}(\text{H}_3\text{Cit})_2^+$, 7 – $\text{Yb}(\text{H}_2\text{Cit})_2^-$, 8 – $\text{Yb}(\text{HCit})_2^{3-}$, 9 – $\text{Yb}_2(\text{Cit})_4^{10-}$, 10 – $\text{Yb}_2(\text{HCit})(\text{Cit})_3^{9-}$, 11 – $\text{Yb}_2(\text{HCit})_2(\text{Cit})_2^{8-}$.

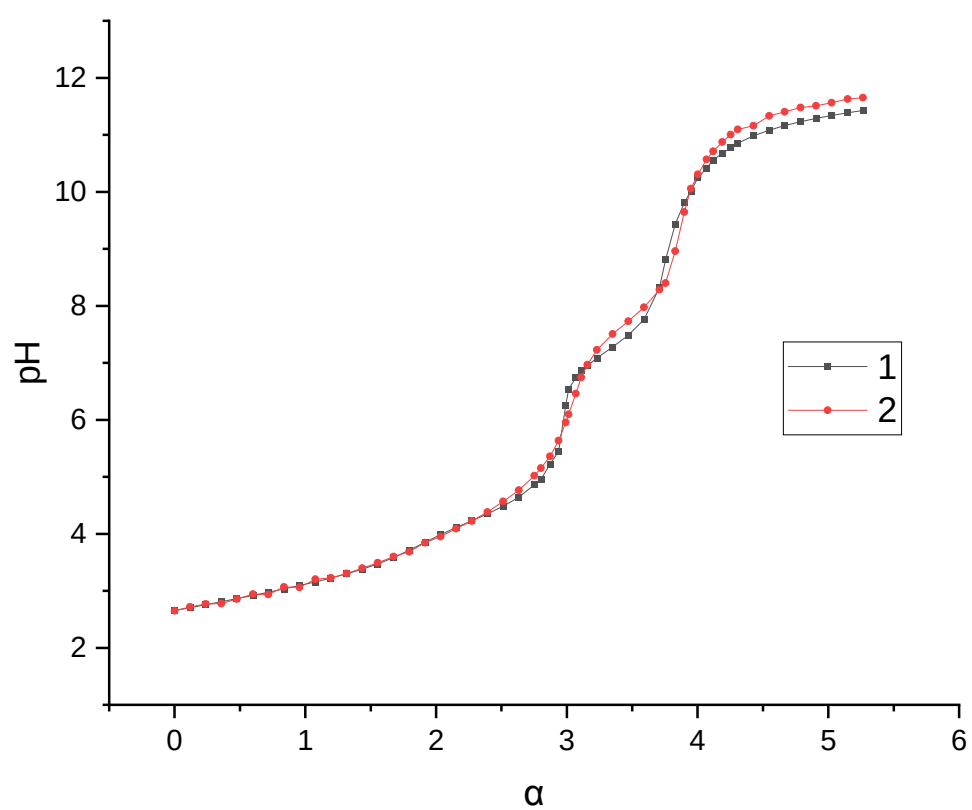


Figure S12. Titration curves for systems with lutetium ions: 1 – simulated curve, 2 – empirical curve.

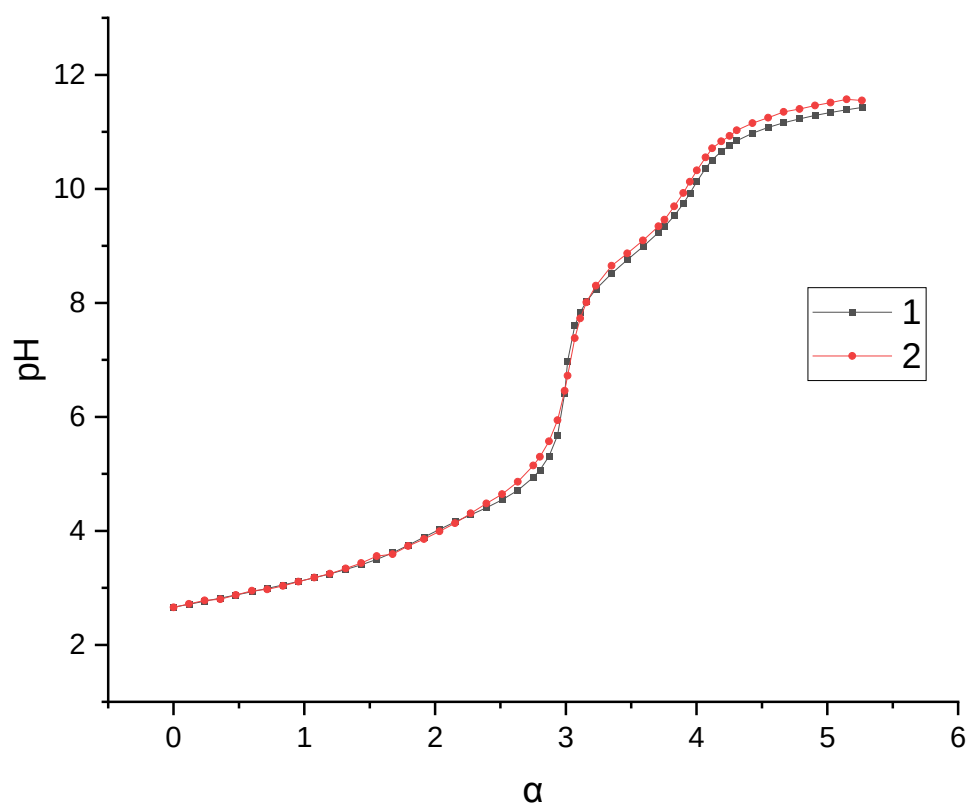


Figure S13. Titration curves for systems with lanthanum ions: 1 – simulated curve, 2 – empirical curve.

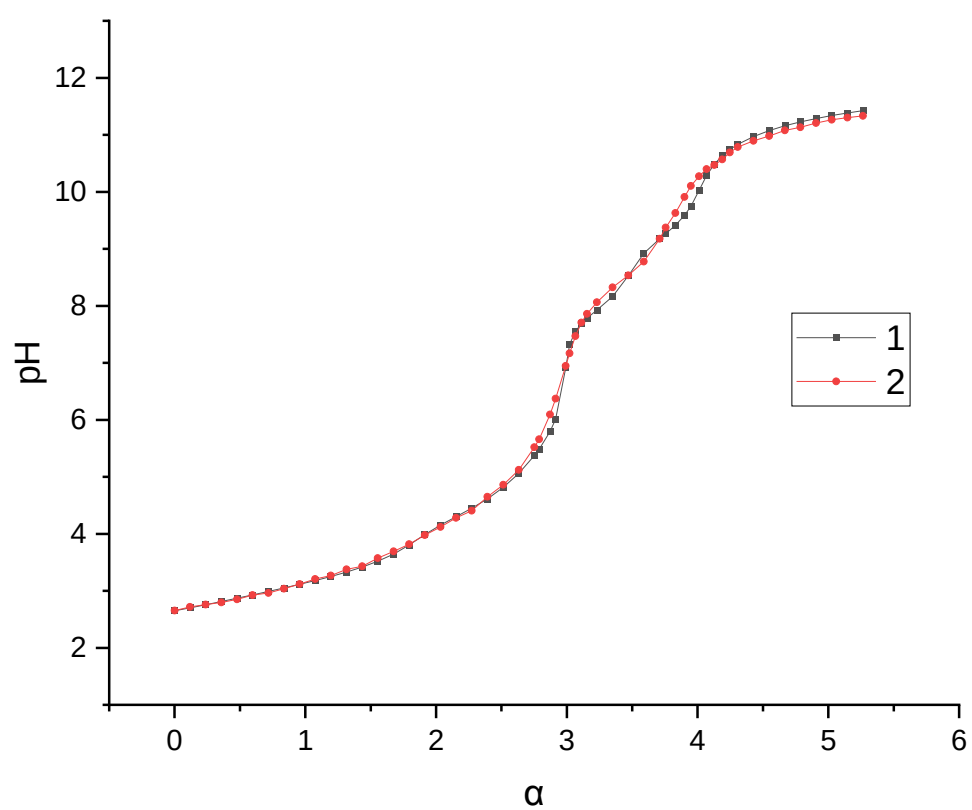


Figure S14. Titration curves for systems with cerium ions: 1 – simulated curve, 2 – empirical curve.