УДК 541.49:[546.654+547.484.34]-386 doi: 10.33609/2708-129X.87.08.2021.99-115

ТЕРМОДЕСТРУКЦІЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК La(III) ІЗ АЛІФАТИЧНИМИ β-КЕТОЕСТЕРАМИ

А. М. Міщенко, О. К. Трунова*, Т. О. Макотрик

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ 03142, просп. Акад. Палладіна, 32/34,
**e-mail: trelkon@gmail.com*

Методом TGA-MS в інтервалі температур 25–900°C в атмосфері гелію досліджено термодеструкцію комплексів La(III) з аліфатичними β-кетоестерами: $LaL_2OH{\cdot}H_2O$ (L=meacac, etacac, alacac), $La(meacac)_2NO_3{\cdot}2CH_3OH$ і $La(meacac)_2(CH_3COO){\cdot}CH_3OH$. Показано, що залежно від ліганду дегідратація гідроксокомплексів La(III) відбувається в температурному діапазоні 120–180 (meacac), 120–190 (etacac) та 110–160 °C (alacac). Розклад різнолігандних комплексів починається в інтервалі температур 60–100 °C із відщеплення метанолу. У випадку $La(meacac)_2NO_3{\cdot}2CH_3OH$ процес деструкції супроводжується частковим окисненням метанолу до вуглекислого газу за рахунок відновлення нітрат-аніона до оксиду азоту(IV). Подальше зростання температури до 300–400 °C призводить до деструкції органічних частин комплексів із виділенням низькомолекулярних кисневмісних органічних сполук (альдегідів, кетонів, спиртів), CO_2 та води. За температур ~500 °C всі досліджені комплекси повністю розкладаються з утворенням оксокарбонату $La_2O_2CO_3$, а при подальшому нагріванні зразків до 850 °C відбувається поступовий розклад $La_2O_2CO_3$ до La_2O_3 з виділенням CO_2.

Ключові слова: комплекси лантану, β-кетоестери, термічний аналіз.

ВСТУП. Координаційні сполуки лантанідів (Ln) із β-кетоестерами на сьогодні вивчено менш ґрунтовно, ніж відповідні комплекси з β-дикетонами. Зокрема наявні в літературі дані щодо складу β-кетоестератів лантанідів у змішаних водно-органічних розчинниках є нечисельними та суперечливими. Так, згідно з [1], у водно-діоксановому середовищі хлориди La(III) і Er(III) взаємодіють з етилацетоацетатом (etacac) з утворенням мономерних комплексів складу $Ln(etacac)_3$. Ці сполуки розчинні як у полярних, так і у неполярних розчинниках, однак при контакті з вологою вони з часом перетворюються на гідроксокомплекси, які нерозчинні в органічних розчинниках. Методом спектрофотометрії встановлено утворення *трис*-комплексів у системах Ln(III)–etacac (Ln(III) = Nd, Ho, Er) у водно-етанольному розчині (80 % об. етанолу) [2]. Аналогічний результат отримано також для комплексів Ln(III) з феніловими

естерами бензоїл- і бромбензоїлоцтової кислот [3]. У роботі [4] з водно-етанольного розчину отримано *трис*-комплекс Eu(III) з етил-(2-фторобензоїл)ацетатом, тоді як у водно-ацетоновому середовищі (75 % об. ацетону) зафіксовано існування лише катіонних *біс*-комплексів $Ln(etacac)_2^+$ [5]. Авторами [6] з етанольних розчинів у твердому стані виділено нейтральні гідроксокомплекси складу $Ln(etacac)_2OH{\cdot}H_2O$, а з водно-спиртових розчинів одержано гідроксокомплекси Y(III), Er(III) і Yb(III) з алілацетоацетатом (alacac) [7, 8], хоча в [9, 10] авторами показано утворення ербієвих комплексів складу $Er(alacac)_3$. Тверді гідроксокомплекси Eu(III) з етилтрифторо-ацетоацетатом [11] та Eu(III) і Gd(III) з трихлорофенілацетоацетатом [12] синтезовано у середовищі тетрагідрофурану. Досить ґрунтовно комплекси іонів Ln(III) з метил- (meacac), етил- і алілацетоацетатом як у розчинах, так і в твердому стані досліджено у роботах [13–17]. Так, у водно-органічних розчинниках (етанол – вода, діоксан – вода – етилацетат) залежно від pH середовища доведено утворення β-кетоестератів лантанідів різного лігандного складу LnL_n (n = 1, 2, 3), для яких визначено логарифми ступінчастих констант утворення lgk_n (n = 1÷3) та області існування [15–17]. Показано, що незалежно від ліганду стійкість відповідних комплексних форм LnL_n зростає зі збільшенням порядкового номера металу, що зумовлено зменшенням іонних радіусів лантанідів внаслідок лантанідного стиснення. Встановлено, що *трис*-комплекси з метил- і етилацетоацетатом, незважаючи на схильність β-кетоестератів лантанідів до гідролізу, є стабільними у змішаному водно- етанольному розчиннику (C_2H_5OH 90 % мас.) і домінують у розчині при pH>7. При цьому lgk_n лантанідних комплексів однакового складу з метил- і етилацетоацетатом близькі, що зумовлено незначним впливом вуглеводневого ланцюга алкоксильного замісника ліганду на розподіл електронної густини у хелатному фрагменті [OCCCO]. Для сполук з алілацетоацетатом встановлено існування лише катіонних *моно*- і *біс*-комплексів незалежно від природи лантаніду [14]. Утворення *трис*-комплексів $Ln(alacac)_3$ не відбувається внаслідок стеричних ускладнень, зумовлених наявністю в молекулі ліганду довгого алільного ланцюга. За даними ЕСП, ІЧ-спектроскопії, РСА встановлено будову β-кетоестератів лантанідів. Наприклад, у *трис*-комплексах Nd(III), Ho(III) і Er(III) з метилацетоацетатом внутрішня координаційна сфера Ln сформована 8 атомами кисню: 6 від трьох аніонів $meacac^-$ і 2 від молекул води [15, 16]. У випадку безводних β-кетоестератів Ln(III) участь у координації можуть брати обидва атоми кисню естерної C(O)O-групи лігандів, як це має місце в димерних *трис*-комплексах Dy(III) з естерами малонової кислоти [18]. В молекулах цих сполук, незалежно від будови радикалу алкоксильних груп, координаційна сфера кожного з іонів диспрозію доповнюється до КЧ=8 (викривлена двошапкова тригональна призма) за рахунок двох атомів кисню естерної групи одного з лігандів іншого фрагменту $[DyL_3]$. В роботі [7] одержано координаційні сполуки Y(III), Er(III) і Yb(III) з етил- і алілацетоацетатом загальної формули $[Na(C_2H_5OH)_6][Ln_9O_2(OH)_8L_{16}]$, причому для комплексу ітрію з етилацето-ацетатом визначено молекулярну структуру. Сполука $[Na(C_2H_5OH)_6][Y_9O_2(OH)_8(etacac)_{16}]$

містить високосиметричний дев'ятиядерний комплексний аніон, що складається з двох квадратно-пірамідальних кластерів $[Y_5]$, сполучених спільною вершиною. Атоми металу, що знаходяться у вершинах трикутних граней пірамід, сполучені між собою μ_3-OH групами, а в центрі основи кожної з пірамід міститься по одному з μ_4-O атомів кисню двох оксо-груп. Половина із 16 β-кетоестератних лігандів координована хелатно, а решта – хелатно-містково. Координаційний поліедр апікального атома ітрію представляє собою квадратну антипризму, а поліедри восьми екваторіальних іонів Y(III) мають геометрію викривлених додекаедрів. Негативний заряд комплексного аніона компенсовано іоном натрію, сольватованого шістьма молекулами етанолу. Загалом, тверді β-кетоестерати лантанідів представлено лише поодинокими прикладами [7, 11, 19]. Що стосується термічних властивостей вищезазначених сполук, то вони майже не досліджені, хоча продукти їхнього термічного розкладу можуть являти собою практичний інтерес для створення ефективних каталізаторів, напівпровідникових або люмінесцентних матеріалів.

Тому метою зазначеного дослідження є вивчення термічної стійкості аліфатичних β-кетоестератів лантанідів (на прикладі лантану), визначення температурних інтервалів їхнього розкладу та складу газоподібних продуктів термолізу.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. β-Кетоестерати лантану одержували взаємодією нітрату La(III) $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ з відповідним β-кетоестером у водних (meacac, etacac) або водно-діоксанових (alacac) розчинах. Метилацетоацетат $CH_3C(O)CH_2C(O)OCH_3$ (meacac) і етилацетоацетат $CH_3C(O)CH_2C(O)OC_2H_5$ (etacac) очищували вакуумною дистиляцією, алілацетоацетат $CH_3C(O)CH_2C(O)OC_3H_5$ (alacac) кваліфікації «ч. д. а.» використовували без додаткового очищення. Синтез проводили за невеликого надлишку β-кетоестеру і мольному співвідношенні метал:ліганд:основа = 1:3:3, яке зазвичай використовують для одержання *трис*-β-дикетонатів лантанідів [20]. Як основу використовували водний розчин аміаку з масовою часткою 10 %. Отримані комплекси являють собою аморфні порошки, забарвлені у білий колір.

Окрім гідроксокомплексів було також одержано дві різнолігандні внутрішньокомплексні сполуки (РЛК) складу $La(meacac)_2L$ ($L=NO_3^-, CH_3COO^-$), в яких позитивний заряд *біс*-комплексу $La(meacac)_2^+$ компенсовано нітрат- або ацетат-аніоном. Синтез різнолігандних комплексів проводили в етанольних розчинах взаємодією $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ з meacac та CH_3COOH, як основу використовували спиртовий розчин NaOH. Отримані комплекси очищували перекристалізацією з метанолу, з якого вони виділялися у формі метанольних сольватів, що встановлено за результатами термогравіметрії.

Склад комплексів La(III) визначали напівкількісним енерго-дисперсійним рентгенівським (EDX) аналізом (рис.1) і кількісним елементним мікроаналізом (табл. 1). Елементний аналіз на вміст вуглецю, водню та азоту виконували на CHN-аналізаторі «Vario MICRO» (Elementar Analysensysteme). Масову частку металу в комплексах визначали трилонометричним титруванням з індикатором арсеназо I [21]. Енерго-дисперсійний рентгенівський

(EDX) аналіз проводили на електронному мікроскопі «JEOL JSM-7500F» (напруга прискорення 16 кВ), який було оснащено двома EDX-детекторами «Oxford Instruments», розміщеними з протилежних сторін під кутом 28° до поверхні зразка. Результати аналізу опрацьовували у програмному пакеті Aztec 3.3.

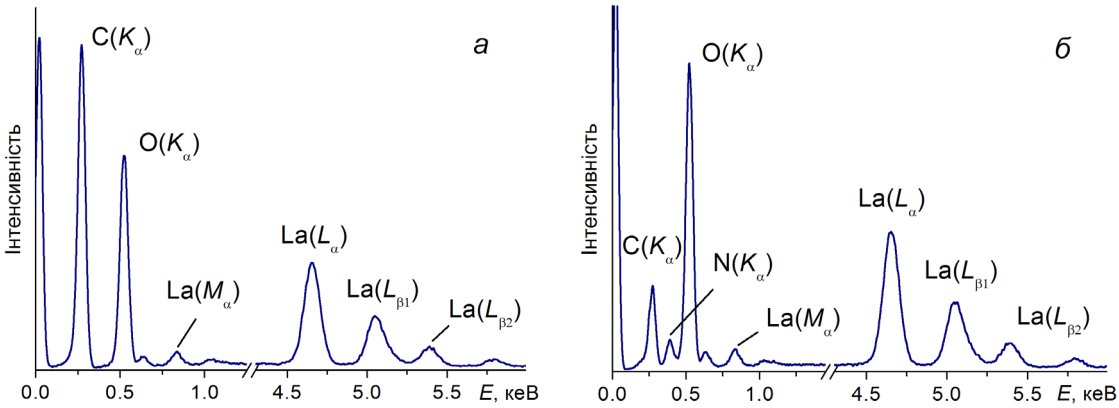


Рис. 1 – EDX-спектри La(meacac)$_2$OH·H$_2$O (*а*), La(meacac)$_2$NO$_3$·2CH$_3$OH (*б*)

Як видно з рис. 1, в EDX-спектрах усіх досліджених комплексів спостерігаємо сигнали K_α-ліній C (0,28 кеВ) та O (0,52 кеВ) і група L_α-ліній La в діапазоні 4,5–6 кеВ. У спектрі La(meacac)$_2$NO$_3$·2CH$_3$OH при 0,39 кеВ також присутній K_α-сигнал азоту (рис. 1, *б*), що підтверджує наявність нітрат-іона у складі комплексу. Результати елементного аналізу свідчать про те, що синтезовані β-кетоестерати лантану є гідратованими гідроксокомплексами складу LaL$_2$OH·H$_2$O, що узгоджується з літературними даними [6, 8], а склад РЛК відповідає формулам La(meacac)$_2$NO$_3$·2CH$_3$OH і La(meacac)$_2$(ac)·CH$_3$OH.

Таблиця 1

Результати елементного аналізу комплексів La(III) з β-кетоестерами

Комплекс	Елемент, знайдено (розраховано), мас. %			
	La	C	H	N
La(meacac)$_2$OH·H$_2$O	34,2 (34,4)	28,8 (29,7)	4,6 (4,3)	–
La(etacac)$_2$OH·H$_2$O	32,9 (32,1)	32,9 (33,2)	5,1 (5,3)	–
La(alacac)$_2$OH·H$_2$O	31,0 (30,5)	30,1 (30,6)	4,8 (5,0)	–
La(meacac)$_2$NO$_3$·2CH$_3$OH	27,8 (28,1)	29,0 (29,1)	4,9 (4,5)	3,0 (2,8)
La(meacac)$_2$(ac)·CH$_3$OH	29,7 (30,1)	33,0 (33,9)	4,2 (4,6)	–

На основі аналізу характеристичних смуг поглинання ІЧ-спектрів різнолігандних комплексів (табл. 2). одержано дані про спосіб координації La(III) з функціональними групами лігандів. В ІЧ-спектрах комплексних сполук $La(meacac)_2NO_3 \cdot 2CH_3OH$ та $La(meacac)_2(ac) \cdot CH_3OH$ відсутня смуга деформаційного коливання La–O–H, яка в спектрі $La(meacac)_2OH \cdot H_2O$ спостерігається при 966 $см^{-1}$ [22], а натомість присутні смуги характеристичних коливань координованих аніонів NO_3^- і CH_3COO^-.

Таблиця 2

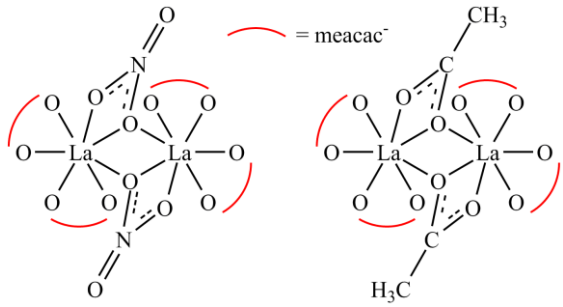
Основні коливальні частоти в ІЧ-спектрах різнонолігандних комплексів La(III) та їхнє віднесення ($см^{-1}$)

$La(meacac)_2NO_3 \cdot 2CH_3OH$	$La(meacac)_2(ac) \cdot CH_3OH$	Віднесення
1632	1633, 1618	$\nu_s(CO)$
–	1555	$\nu_{as}(COO^-)$
1530, 1518, 1508	1545, 1530, 1518	$\nu_{as}(CC)$
–	1464	$\nu_s(COO^-)$
1408	1412	$\nu_{as}(CO)$
1384	–	$\nu(NO)$
1196	–	$\nu_{as}(NO_2)$
1066	1065	$\nu(O–CH_3) + \nu(CC)$
1035	–	$\nu_s(NO_2)$
913	910	$\nu_s(C–O–CH_3) + \nu(C–CH_3)$
813	–	$\delta(NO_3)$
787	794, 784	$\pi(OCO) + \pi(CH)$
752	–	$\pi(NO_3)$
740	738	$\delta(OCO)+\delta_{кільця}+\nu(C–CH_3)$
–	672	$\delta(COO^-)$
620	626, 608	$\delta_{кільця} + \nu(Ln–O)$
–	472	$\pi(COO^-)$
423	424	$\delta_{кільця} + \nu(Ln–O)$

У спектрі $La(meacac)_2NO_3 \cdot 2CH_3OH$ у діапазоні 750–1400 $см^{-1}$ зафіксовано смуги коливання, зумовлені 3 валентними (1384, 1196 і 1035 $см^{-1}$) та 2 деформаційними (813 і 752 $см^{-1}$) коливаннями нітрат-аніона (табл. 2). Така кількість смуг свідчить про зниження локальної симетрії іона NO_3^- з D_{3h} до C_{2v} внаслідок його координації до катіона La(III) [23, 24]. Різниця частот коливань $\nu(NO) - \nu_{as}(NO_2) = 188$ $см^{-1}$ вказує на хелатну або хелатно-місткову форму координації [25].

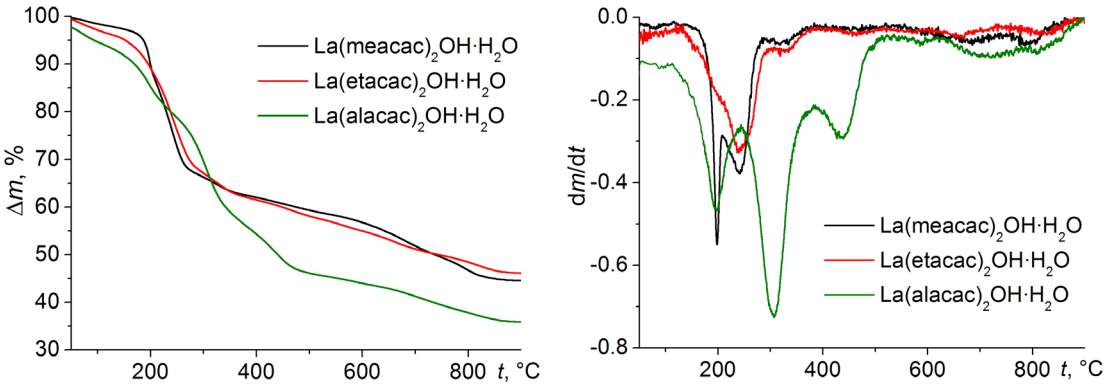
В ІЧ-спектрі $La(meacac)_2(ac) \cdot CH_3OH$ в області 1450–1560 $см^{-1}$ спостерігаємо смуги, які відповідають симетричному та асиметричному валентному коливанню карбоксильної групи ацетат-аніона. Різниця в положенні смуг $\nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-) = 91$ $см^{-1}$ свідчить про хелатно-містковий спосіб координації іона CH_3COO^- [26].

Таким чином, результати ІЧ-спектроскопії дозволяють зробити висновок про те, що розглянуті РЛК лантану мають димерну (або олігомерну) будову і складаються з катіонних фрагментів $[La(meacac)_2]^+$, сполучених містковими аніонами NO_3^- або CH_3COO^- [27, 28]:



$[La(meacac)_4(\mu_2,\mu_1\text{-}NO_3)_2]$ $[La(meacac)_4(\mu_2,\mu_1\text{-}ac)_2]$

Встановлення сольватного складу і дослідження процесів термодеструкції комплексів β-кетоестерів виконували за допомогою термогравіметричного аналізу з мас-спектроскопічним детектуванням продуктів (TGA-MS) на термовагах «TG 209 F1 Libra» («Netzsch»), сполучних з мас-спектрометром «GSD 301 T32 («Pfeiffer Vacuum»), в інтервалі температур 25–900 °C зі швидкістю нагріву 2,5 °C/хв. Іонізацію здійснювали за методом електронного удару (енергія іонізуючих електронів 75 еВ). Іони розділяли у квадрупольному мас-фільтрі. Дослідження проводили в потоці гелію з об'ємною витратою 10 мл/хв. Результати аналізу опрацьовували у програмних пакетах Proteus 6.0.0 та Quadstar 7.03.



а *б*

Рис. 2. Криві TG (*а*) та DTG (*б*) комплексів $LaL_2OH \cdot H_2O$

На рис. 2 наведено термограми гідроксокомплексів лантану з β-кетоестерами.

Дегідратація комплексу La(meacac)$_2$OH·H_2O відбувається в інтервалі температур 120–180 °C і супроводжується видаленням однієї координованої молекули води (Δm=3,7%, $\Delta m_{теор.}$=4,5%). При цьому в мас-спектрах газоподібних продуктів розкладу (рис. 3, *а*) домінують сигнали іонів з m/z = 18 ($H_2O^{\bullet+}$) і 17 (OH^+). У діапазоні температур 200–300 °C відбувається деструкція органічної частини комплексу (Δm=28,7 %). Основними продуктами піролізу є формальдегід, ацетальдегід, ацетон, CO_2 і H_2O, на що вказують сигнали іонів з m/z = 29 (CHO^+), 30 ($CH_2O^{\bullet+}$), 43 (CH_3CO^+), 58 ($CH_3C(O)CH_3^{\bullet+}$), а також m/z = 44 ($CO_2^{\bullet+}$), 12 ($C^{\bullet+}$), 18 і 17 (рис. 3, *б–г*).

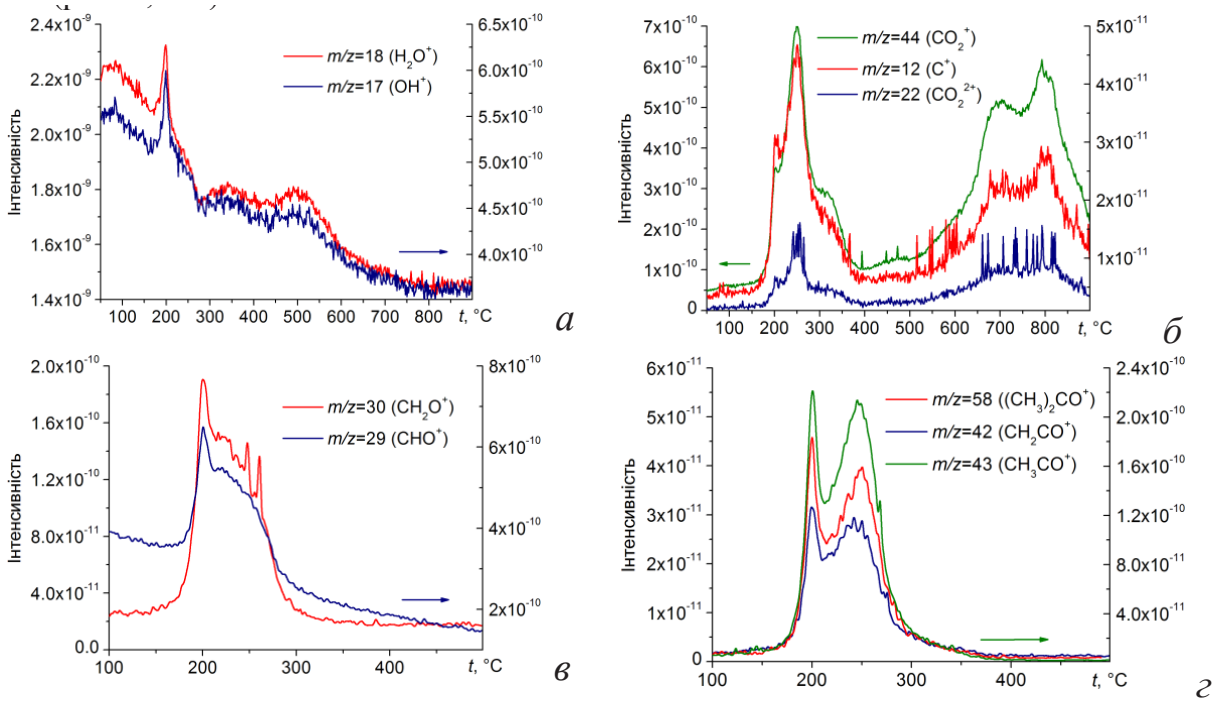
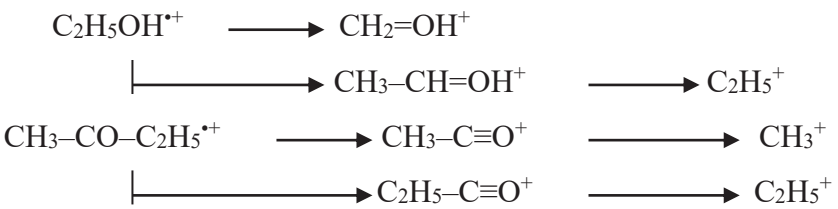


Рис. 3. Криві TGA-MS La(meacac)$_2$OH·H_2O для іонів з m/z = 17, 18 (*а*); 12, 22, 44 (*б*); 29, 30 (*в*); 42, 43, 58 (*г*)

Окрім цього, у мас-спектрах газоподібних продуктів зафіксовано сигнали молекулярних іонів $C_4H_8O^{\bullet+}$ (метилетилкетон, m/z = 72) та $C_4H_{10}O^{\bullet+}$ (бутанол або діетиловий ефір, m/z = 74). Слід відзначити, що процес розкладу комплексу протікає у дві стадії, про що свідчить наявність на кривих DTG (рис. 3, *б*) і TGA-MS (рис. 3, *г*) двох екстремумів за 200 і 250°C. Нагрівання зразка до 500°C призводить до повного руйнування органічної частини молекули комплексу.

Дегідратація комплексу La(etacac)$_2$OH·H_2O з видаленням однієї внутрішньосферної молекули води (Δm=4,7 %, $\Delta m_{теор.}$=4,2 %) відбувається в інтервалі температур 120–190 °C, а розклад органічної частини

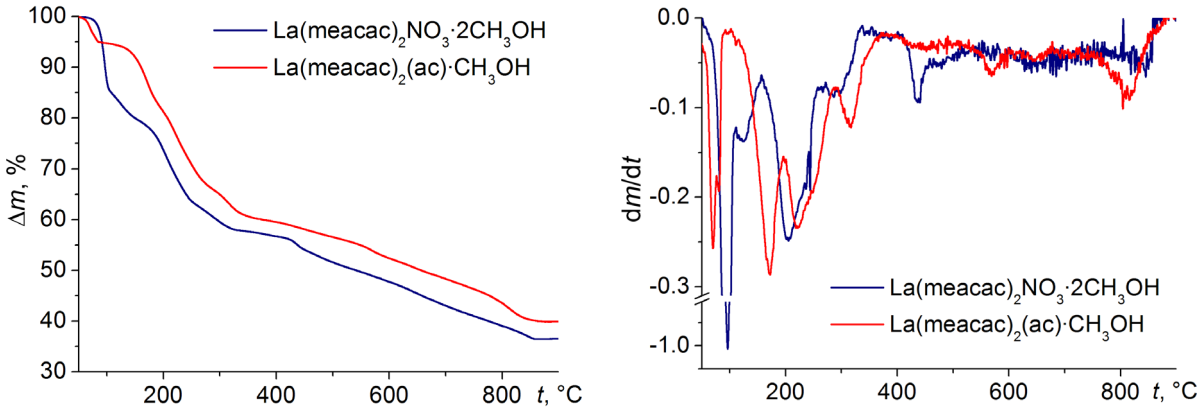
проходить у температурному діапазоні 150–350 °C (Δm = 31,7 %). Серед органічних фрагментів у мас-спектрах найбільш інтенсивними є сигнали вуглеводневих CH_3^+ (m/z=15), $C_2H_2^{\bullet+}$ (m/z=26), $C_2H_3^+$ (m/z=27), $C_2H_5^+$ (m/z=29) та кисневмісних іонів CH_2OH^+ (m/z=31), CH_3CO^+ (m/z=43), $C_2H_4OH^+$ (m/z=45), $C_2H_5OH^{\bullet+}$ (m/z=46), $C_2H_5CO^+$ (m/z=57). Це вказує на те, що основними органічними продуктами піролізу є етанол та метилетилкетон, які фрагментуються за відомими схемами [29]:



Також при термодеструкції $La(etacac)_2OH{\cdot}H_2O$ виділяються CO_2 і H_2O, про що свідчать сигнали іонів $CO_2^{\bullet+}$, $C^{\bullet+}$, $H_2O^{\bullet+}$ і OH^+ на кривих TGA-MS (табл. 2). Подальше нагрівання зразка до 500°C призводить до повного розкладу органічної частини комплексу.

Дегідратація комплексу $La(alacac)_2OH{\cdot}H_2O$ відбувається в інтервалі температур 110–160 °C і супроводжується видаленням однієї молекули води (Δm=4,1 %, $\Delta m_{теор.}$= 3,9 %). Подальше зростання температури до 400 °C призводить до деструкції органічної частини комплексу (Δm = 37,1 %). При цьому на кривих DTG (рис. 2, *б*) спостерігаються два мінімуми за 200 і 300°C, які вказують на те, що процес терморозкладу проходить у дві стадії. Основними органічними продуктами піролізу є ацетальдегід та ацетон, про що свідчать сигнали іонів CHO^+, CH_3CO^+ і $CH_3C(O)CH_3^{\bullet+}$ в мас-спектрах (табл.2).

Термограми різнолігандних координаційних сполук $La(meacac)_2L$ ($L=NO_3^-$, CH_3COO^-) наведено на рис. 4.



а *б*

Рис. 4. Криві TG (*а*) та DTG (*б*) комплексів $La(meacac)_2NO_3{\cdot}2CH_3OH$ та $La(meacac)_2(ac){\cdot}CH_3OH$

Розклад комплексів починається у діапазоні температур 60–100°C із відщеплення метанолу: однієї молекули у випадку $La(meacac)_2(ac)\cdot CH_3OH$ (Δm=5,1 %, $\Delta m_{теор.}$=7,0 %) і двох – у випадку $La(meacac)_2NO_3\cdot 2CH_3OH$ (Δm=14,3 %, $\Delta m_{теор.}$ =12,9 %). При цьому в мас-спектрах спостерігаємо сигнали продуктів фрагментації CH_3OH: CH_2OH^+, $CH_2O^{\bullet+}$, CHO^+ і CH_3^+ (рис. 5). У випадку нітрат-вмісного комплексу процес деструкції супроводжується частковим окисненням метанолу до вуглекислого газу за рахунок відновлення нітрат-аніона до оксиду азоту(IV), на що вказує наявність окремих піків на кривих TGA-MS для іонів $CO_2^{\bullet+}$ і NO_2^+ при ~100 °C.

Подальше зростання температури до 400 °C призводить до повного руйнування РЛ комплексів незалежно від типу протиіона. Як і для $La(meacac)_2OH\cdot H_2O$, основними продуктами піролізу РЛК є CH_2O, CH_3COH, $(CH_3)_2CO$, CO_2 і H_2O. Нітрат-аніон в $La(meacac)_2NO_3$ розкладається з виділенням NO_2. Слід відзначити, що для нітратного комплексу на кривих DTG спостерігається один чітко виражений екстремум за ~210 °C, зумовлений руйнуванням органічної частини комплексу, тоді як для $La(meacac)_2(ac)$ в області 150–400 °C спостерігаємо три мінімуми за 170, 220 і 320 °C, що свідчить про протікання термодеструкції за кілька стадій.

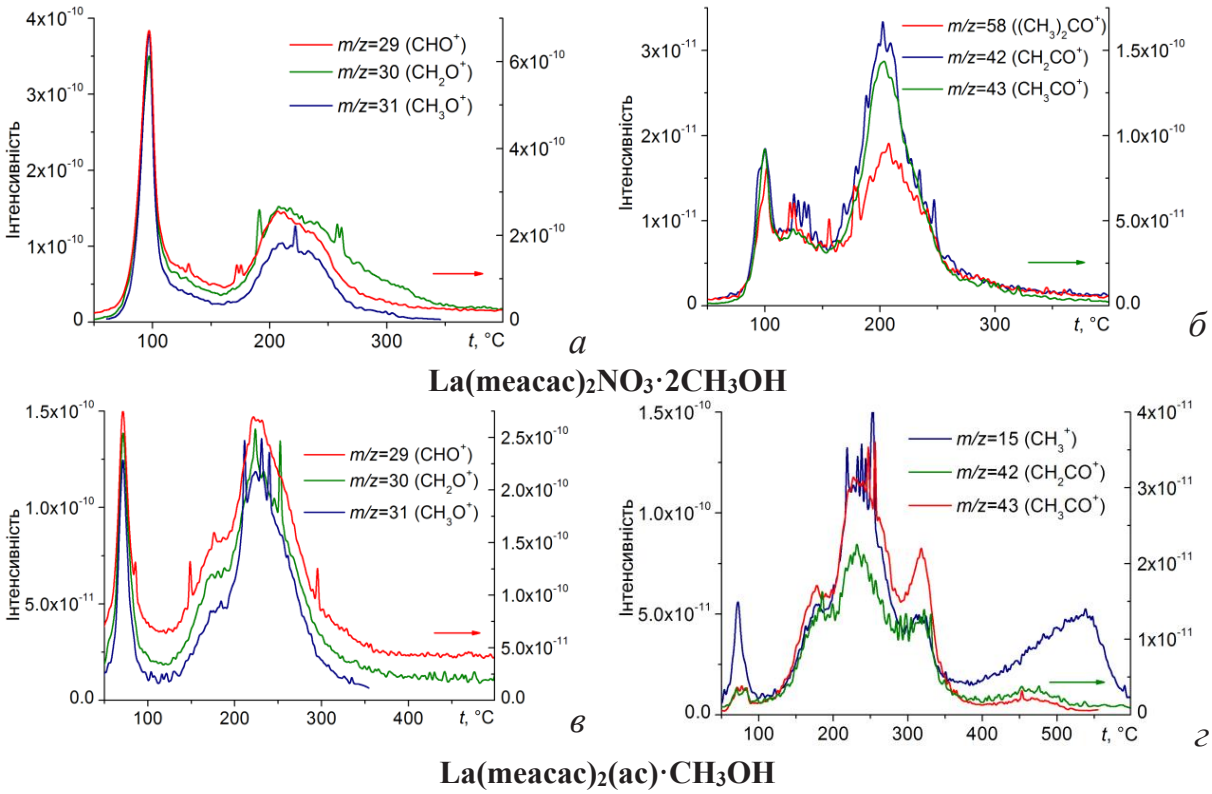


Рис. 5. Криві TGA-MS продуктів термічного розкладу РЛК La(III) для іонів з m/z = 29, 30, 31 (*а, в*); 42, 43, 58 (*б, г*)

Із літератури відомо, що безводний ацетат лантану $La(ac)_3$ стійкий до температури ~300 °C [30, 31], тому останню стадію можна віднести до розкладу ацетат-іона.

Узагальнені результати аналізу процесів термодеструкції β-кетоестератів La(III) у діапазоні температур ≤ 400 °C наведено у табл. 3. Для всіх досліджених комплексів у мас-спектрах газоподібних продуктів розкладу, окрім вищеописаних сигналів, також спостерігається сигнал іона з m/z = 42 (рис. 3, *г*; рис. 5, *б*, *г*), який віднесено до радикал-катіона $CH_2CO^{\bullet+}$ [29]. Поява цього сигналу може бути зумовлена виділенням кетену при піролізі алкілацетоацетатних лігандів.

Таблиця 3

Сольватний склад та термічна стійкість β-кетоестератів La(III)

Комплекс	Десольватація			
	Δ*t*, °C	Δ*m*, %		Сольватний склад
		Експ.	Теор.	
$La(meacac)_2OH{\cdot}H_2O$	120–180	3,7	4,5	1 моль H_2O
$La(etacac)_2OH{\cdot}H_2O$	120–190	4,7	4,2	1 моль H_2O
$La(alacac)_2OH{\cdot}H_2O$	110–160	4,1	3,9	1 моль H_2O
$La(meacac)_2NO_3{\cdot}2CH_3OH$	60–100	13,3	12,9	2 моль CH_3OH
$La(meacac)_2(ac){\cdot}CH_3OH$	60–100	6,1	7,0	1 моль CH_3OH
Комплекс	Деструкція органічної частини			
	Δ*t*, °C	Основні продукти розкладу		
$La(meacac)_2OH{\cdot}H_2O$	200–300	CH_2O, CH_3COH, $(CH_3)_2CO$, CO_2, H_2O		
$La(etacac)_2OH{\cdot}H_2O$	150–350	C_2H_5OH, $CH_3C(O)C_2H_5$, CO_2, H_2O		
$La(alacac)_2OH{\cdot}H_2O$	150–400	CH_3COH, $(CH_3)_2CO$, CO_2, H_2O		
$La(meacac)_2NO_3{\cdot}2CH_3OH$	150–300	CH_2O, CH_3COH, $(CH_3)_2CO$, CO_2, NO_2, H_2O		
$La(meacac)_2(ac){\cdot}CH_3OH$	150–400	CH_2O, CH_3COH, $(CH_3)_2CO$, CO_2, H_2O		

За температур ~500 °C всі досліджені β-кетоестерати La(III) повністю розкладаються з утворенням оксокарбонату $La_2O_2CO_3$, що встановлено за ІЧ-спектрами твердих залишків піролізу (рис. 6, табл. 4), які подібні до описаних у літературі спектрів оксокарбонатів рідкісноземельних елементів [32].

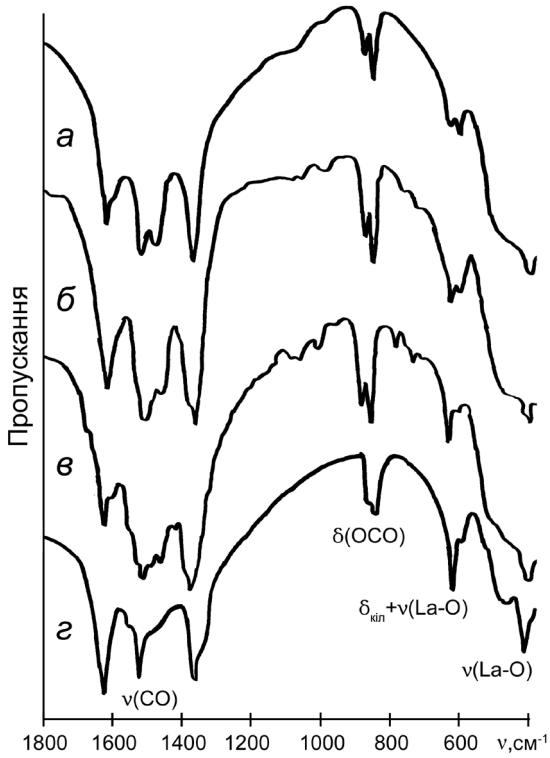


Рис. 6. ІЧ-спектри продуктів піролізу $La(meacac)_2OH{\cdot}H_2O$ (*а*), $La(meacac)_2NO_3{\cdot}2CH_3OH$ (*б*), $La(meacac)_2(ac){\cdot}CH_3OH$ (*в*) і $La(etacac)_2OH{\cdot}H_2O$ (*г*) за 500 °C

Таблиця 4

Основні коливальні частоти в ІЧ-спектрах продуктів термічного розкладу комплексів La(III) за 500 °C та їхнє віднесення (см$^{-1}$)

Вихідний комплекс	ν(C–O)	δ(OCO)	$\delta_{кільця}$ + ν(LaO)	ν(LaO)
$La(meacac)_2OH{\cdot}H_2O$	1616, 1512, 1368	872, 848	620	400
$La(meacac)_2NO_3{\cdot}2CH_3OH$	1616, 1508, 1368	872, 852	624	400
$La(meacac)_2(ac){\cdot}CH_3OH$	1616, 1500, 1368	875, 848	624	392
$Ln(etacac)_2OH{\cdot}H_2O$	1620, 1520, 1360	875, 844	624	416

За подальшого нагрівання зразків до 850 °C відбувається поступовий розклад $La_2O_2CO_3$ до La_2O_3 з виділенням CO_2, що узгоджується з літературними даними [31].

ВИСНОВКИ. Синтезовано комплекси La(III) з аліфатичними β-кетоестерами (метил-, етил-, алілацетоацетатом) загальної формули $LaL_2OH{\cdot}H_2O/LaL_2X{\cdot}nCH_3OH$ (L=meacac, etacac, alacac; X = NO_3, CH_3COO; n = 1, 2). Методами елементного аналізу та EDX, ІЧ-спектроскопії, TGA-MS встановлено їхній склад, будову і термічні характеристики та доведено, що: в комплексах β-дикарбонільні ліганди координовані до іона La(III) бідентатно-циклічно, а змішанолігандні комплекси $La(meacac)_2NO_3{\cdot}2CH_3OH$ і $La(meacac)_2(ac){\cdot}CH_3OH$ мають олігомерну будову і складаються з катіонних фрагментів $[La(meacac)_2]^+$, сполучених містковими нітрат- або ацетат-аніонами; основними газоподібними продуктами термолізу β-кетоестератів є низькомолекулярні кисневмісні органічні сполуки (формальдегід, ацетальдегід, ацетон, етанол), вуглекислий газ та вода, а кінцевими твердими продуктами розкладу залежно від температури є оксокарбонат $La_2O_2CO_3$ ($t \approx 500$ °C) або оксид La_2O_3 ($t \approx 850$ °C).

Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в межах держбюджетної теми «Створення нових гетерополіядерних та різнолігандних комплексів 3d- та 4f-металів із фосфор- та тіовмісними комплексонами, β-дикетонами для отримання композитних та гібридних матеріалів із біохімічними, електропровідними, люмінесцентними властивостями». Державний реєстраційний номер роботи – 0115U002223.

THERMODESTRUCTION OF La(III) COORDINATION COMPOUNDS WITH ALIPHATIC β-KETOESTERS

A.M. Mishchenko, E.K. Trunova*, T.A. Makotryk

Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine,
Akad. Palladin Avenue, 32–34, Kyiv 03680, Ukraine
**e-mail: trelkon@gmail.com*

Mono- and mixed-ligand complexes of La (III) with aliphatic β-ketoesters were synthesized in the solid state. The complexes have the general formulas $LaL_2OH{\cdot}H_2O$ (L=meacac, etacac, alacac) and $La(meacac)_2X{\cdot}nCH_3OH$ (X = NO_3, CH_3COO; n = 1, 2). Their composition, structure, and thermal properties were established by chemical and thermal analysis, IR spectroscopy. It is shown that β-ketoesters are coordinated to the La (III) ion bidentate-cyclically into monoligand hydroxocomplexes. Ligand complexes with methylacetoacetate have an oligomeric structure. They consist of cationic fragments [La(meacac)2]+ with bridged connection of the nitrate or acetate anions.

The thermal destructions of $LaL_2OH{\cdot}H_2O$ (L = meacac, etacac, alacac), $La(meacac)_2NO_3{\cdot}2CH_3OH$ and $La(meacac)_2(CH_3COO){\cdot}CH_3OH$ were studied for the first time in the helium dynamic atmosphere by TGA-MS in the temperature range of 25–900 °C. Depending on the ligand, dehydratation of the hydroxo-complexes takes place in the 120–180 (meacac), 120–190 (etacac) or 110–160 °C (alacac) temperature range, and the mass loss corresponds with the

detachment of one water molecule. Decomposition of mixed-ligand complexes starts with the detachment of methanol in the 60–100 °C range. For $La(meacac)_2NO_3 \cdot 2CH_3OH$ the decomposition process is attended with oxidation of methanol to carbon dioxide due to reduction of the nitrate-ion to nitrogen dioxide. Further heating to 300–400 °C leads to destruction of organic parts of the complexes attended with the release of low-molecular oxygen-containing organic compounds (aldehydes, ketones, alcohols), carbon dioxide and water. At ~500 °C all the La(III) complexes under study totally decompose, yielding the oxycarbonate $La_2O_2CO_3$, which was fixed by IR spectroscopy. Under further heating to 850 °C oxycarbonate gradually decomposes to La_2O_3 liberating CO_2.

Keywords: lanthanum complexes, β-ketoesters, thermal analysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. 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.
2. Полуэктов Н. С., Дробязко В. Н., Бельтюкова С. В., Кононенко Л. И. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования ионов неодима(III), гольмия(III) и эрбия(III) с ацетоуксусным эфиром. Коорд. химия, 1977. **3** (4): С. 476–479.
3. Бельтюкова С. В., Назаренко Н. А., Кравченко Т. Б., Полуэктов Н. С. Корреляция интенсивности сверхчувствительных переходов в растворах комплексов с поляризуемостью молекулы лиганда. Докл. АН СССР, 1981. **259** (2): С. 139–141.
4. Devi R., Bala M., Khatkar S.P., Taxak V.B., Boora P. Investigations of luminescent behavior and intramolecular energy transfer mechanism of europium(III) complexes with fluorinated β-ketoester ligand. J. Fluorine Chem. 2016, **181**: P. 36–44.
5. Dutt N.K., Rahut S. Chemistry of lanthanons-XXIII. The formation constants of the ethyl acetoacetato complexes of rare earths. J. Inorg. Nucl. Chem. 1969, **31** (10): P. 3177–3179.
6. Dutt N.K., Rahut S. Chemistry of lanthanons – XXVII. Rare earth complexes of ethylacetoacetate. J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. **32** (9): P. 2905–2909.
7. Hubert-Pfalzgraf L.G., Miele-Pajot N., Papiernik R., Vaissermann J. A novel example of self-assembly in lanthanide chemistry: synthesis and molecular structure of $[Na(EtOH)_6][Y_9(\mu_4\text{-}O)_2(\mu_3\text{-}OH)_8\{\mu\text{-}\eta^2\text{-}MeC(O)CHC(O)OEt\}_8\{\eta^2\text{-}MeC(O)CHC(O)OEt\}_8]$. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999, P. 4127–4130.
8. Savchenko I. A., Berezhnytska A. S., Ivakha N. B., Trunova E. K. New nanosized systems based lanthanide diketonate complexes for OLEDs. In *Nanocomposites, Nanophotonics, Nanobiotechnology, and Applications*; Fesenko O., Yatsenko L., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2015, P. 85–94.
9. Трунова О. К., Бережницька О. С., Іваха Н. Б., Роговцов О. О., Савченко І. О. Мономерні та полімерні комплекси ербію(III) з β-дикарбонільними лігандами. Укр. хим. журн. 2015, **81** (9): С. 12–19.

10. Іваха Н. Б., Бережницька О. С., Трунова О. К., Савченко І. О., Смола С. С., Русакова Н.В. Лантанідні комплекси та полімери алілацетоацетатів Nd(III), Er(III), Yb(III) як прекурсори люмінесцентних матеріалів. Укр. хим. журн. 2018, **84** (3): С. 3–12.
11. Souza A.P., Almeida Paz F.A., Freire R.O., Carlos L.D., Malta O.L., Alves S. Jr., de Sa G.F. Synthesis, crystal structure, and modeling of a new tetramer complex of europium. J. Phys. Chem. B 2007, **111**: P. 9228–9238.
12. Souza A.P., Alves S. Jr., Malta O.L. New complexes of europium and gadolinium with 2,4,6-trichlorophenyl acetoacetate as ligand. Opt. Mater. 2011, **33** (3): P. 402–407.
13. Berezhnytska O., Savchenko I., Ivakha N., Trunova O., Rusakova N., Smola S., Rogovtsov O. Synthesis, characterization and luminescent properties of polymer complexes of Nd(III) with β-dicarbonyl ligands. Nanoscale Research Letters. 2017, **12** (338): P. 1–8.
14. Mishchenko A.M., Trunova E.K., Berezhnytska A.S. Lanthanide complexes with allylacetoacetate in mixed waterorganic media: formation, stability and bonding. J. Solution Chem. 2015, **44**: P. 2117–2128.
15. Mishchenko A.M., Trunova E.K. Nephelauxetic effect in the lanthanide complexes with methyl Acetoacetate. Spectrosc. Lett. 2016, **49**: P. 619–625.
16. Міщенко А. М., Трунова О. К. Комплексоутворення іонів лантанідів з метилацетоацетатом у водно-етанольному розчині. Укр. хим. журн. 2017, **83** (9): С. 11–21.
17. Мищенко А. М., Трунова О. К Зависимость устойчивости β-дикарбонильных комплесов лантанидов от энергии связи металл – лиганд. Доповіді НАН України. 2019,(4): С. 74–80.
18. Milanov A.P., Seidel R.W., Barreca D., Gasparotto A., Winter M., Feydt J., Irsen S., Becker H.-W., Devi, A. Malonate complexes of dysprosium: synthesis, characterization and application for LI-MOCVD of dysprosium containing thin films. Dalton Trans. 2011, **40** (1): P. 62–78.
19. Lichtenberger R., Baumann S.O., Bendova M., Maurer C., Schubert U. Modification of yttrium alkoxides: β-ketoerate-substituted yttrium alkoxo/hydroxo/oxo clusters. Inorg. Chim. Acta. 2011, **376** (1): P. 463–469
20. Binnemans K. Rare-earth beta-diketonates. In Handbook on the Physics and Chemistry or Rare Earth, **35**; Gschneidner, K.A., Jr.; Bünzli, J.-C.G.; Pecharsky, V.K., Eds.; Elsevier North-Holland: Amsterdam, 2005; P. 107–272.
21. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970, 360 с. Schwarzenbach G., Flashch G. Complexometric titration. – M.: Chemistry. 1970: 360 [in Russian].
22. Mishchenko A.M., Trunova E.K., Zheleznova L.I., Makotryk T.A. IR spectroscopic study of lanthanide hydroxo complexes with esters of acetoacetic acid. J. Appl. Spectrosc. 2019. **86** (2): P. 206–212.
23. Bunzli J.-C.G., Moret E., Yersin J.-R. Vibrational spectra of anhydrous lanthanum, europium, gadolinium, and dysprosium nitrates and oxonitrates. Helvet. Chim. Acta. 1978. **61**: P. 762–771.
24. Klingenberg B., Vannice M.A. Influence of pretreatment on lanthanum nitrate, car-

bonate, and oxide powders. Chem. Mater. 1996. **8** (10): P. 2755–2768.

25. Nakamoto K. Infrared spectroscopy of in-organic and coordination compounds. – M.: Mir.1991: 536 p. [in Russian].
26. Ribot F., Toledano P., Sanchez C. X-ray and spectroscopic investigations of the structure of yttrium acetate tetrahydrate. Inorg. Chim. Acta. 1991, **185** (2): P. 239–245.
27. Wu Y., Morton S., Kong X., Nichol G.S., Zheng Z. Hydrolytic synthesis and structural characterization of lanthanide-acetylacetonato/hydroxo cluster complexes – A systematic study. Dalton Trans. 2011. **40** (5): P. 1041–1046.
28. Рогачев, А.Ю.; Миначева, Л.Х.; Сергиенко, В.С.; Кузьмина, Н.П. Синтез и кристаллическая структура гетеролигандного комплекса $[La(hfa)_2(\mu\text{-}O_2CCF_3)(H_2O)_2]_2$. *Журн. неорг. химии* 2004. **49**(12): С. 1955–1962.
29. Lee T.A. A Beginner's Guide to Mass Spectral Interpretation; John Wiley & Sons: Chichester, 1998
30. Patil K.C., Chandrashekhar G.V., George M.V., Rao C.N.R. Infrared spectra and thermal decompositions of metal acetates and dicarboxylates. Can. J. Chem., 1968, **46** (2): P. 257–265.
31. Hussein, G.A.M. Spectrothermal investigation of the decomposition course of lanthanum acetate hydrate. J. Therm. Anal., 1994, **42**: P. 1091–1102.
32. Turcotte R.P., Sawyer J.O., Eyring, L. Rare earth dioxymonocarbonates and their decomposition. Inorg. Chem., 1969, **8** (2): P. 238–246.

REFERENCES

1. Yatsimirsky K.B., Kostromina N.A., Sheka Z.A., Davidenko N.K., Kriss E.E., Ermolenko V.I. Chemistry of complex compounds of rare earth elementsю. Kiev: Naukova Dumka, 1966 *(In Russian)*.
2. Poluektov N.S., Drobyazko V.N., Beltyukova S.V., Kononenko L.I. Spectrophotometric study of the complexation of neodymium (III), holmium (III) and erbium (III) ions with acetoacetic ether. *Russ. Coord. Chemistry*. 1977. **3** (4): 476–479.
3. Beltyukova S.V., Nazarenko N.A., Kravchenko T.B., Poluektov N.S. Correlation of the intensity of hypersensitive transitions in solutions of complexes with the polarizability of the ligand molecule. *Dokl. AN URSR*. 1981. **259** (2): 139–141 *(In Russian)*.
4. Devi R., Bala M., Khatkar S.P., Taxak V.B., Boora P. Investigations of luminescent behavior and intramolecular energy transfer mechanism of europium(III) complexes with fluorinated β-ketoester ligand. *J. Fluorine Chem*. 2016. **181**: 36–44.
5. Dutt N.K., Rahut S. Chemistry of lanthanons-XXIII. The formation constants of the ethyl acetoacetato complexes of rare earths. *J. Inorg. Nucl. Chem*. 1969, **31** (10): 3177–3179.
6. Dutt N.K., Rahut S. Chemistry of lanthanons – XXVII. Rare earth complexes of ethylacetoacetate. *J. Inorg. Nucl. Chem*. 1970. **32** (9): 2905–2909.
7. Hubert-Pfalzgraf L.G., Miele-Pajot N., Papiernik R., Vaissermann J. A novel example of self-assembly in lanthanide chemistry: synthesis and molecular structure of $[Na(EtOH)_6][Y_9(\mu_4\text{-}O)_2(\mu_3\text{-}OH)_8\{\mu\text{-}\eta^2\text{-}$

MeC(O)CHC(O)OEt}$_8${η^2-MeC(O)CHC(O)OEt}$_8$]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999. 4127–4130.

8. Savchenko I.A., Berezhnytska A.S., Ivakha N.B., Trunova E.K. New nanosized systems based lanthanide diketonate complexes for OLEDs. In *Nanocomposites, Nanophotonics, Nanobiotechnology, and Applications*; Fesenko O., Yatsenko L., Eds. Springer International Publishing: Cham. 2015. 85–94.
9. Trunova E.K., Ivakha N.B., Berezhnytska O.S., Rogovtsov O.O, Savchenko I.A. Monomeric and polymeric complexes of erbium (III) with *β*-dicarbonyl ligands. *Ukr. Khim. Journal.* 2015. **81** (9): 12–19 *(In Ukrainian).*
10. Ivakha N.B., Berezhnytska O.S., Trunova E.K., Savchenko I.A., Smola S.S., Zheleznova L.I., Allyl acetoacetate complexes of Nd(III), Er(III), Yb(III) as precursors ofluminescent materials. *Ukr. Khim. Journal.* 2018. **84** (3): 3–12 *(In Ukrainian).*
11. Souza A.P., Almeida Paz F.A., Freire R.O., Carlos L.D., Malta O.L., Alves S. Jr., de Sa G.F. Synthesis, crystal structure, and modeling of a new tetramer complex of europium. *J. Phys. Chem.* B. 2007. **111**: 9228–9238.
12. Souza A.P., Alves S. Jr., Malta O.L. New complexes of europium and gadolinium with 2,4,6-trichlorophenyl acetoacetate as ligand. *Opt. Mater.* 2011. **33** (3): 402–407.
13. Berezhnytska O., Savchenko I., Ivakha N., Trunova O., Rusakova N., Smola S., Rogovtsov O. Synthesis, characterization and luminescent properties of polymer complexes of Nd(III) with β-dicarbonyl ligands. *Nanoscale Research Letters.* 2017. **12** (338): 1–8.
14. Mishchenko A.M., Trunova E.K., Berezhnytska A.S. Lanthanide complexes with allylacetoacetate in mixed waterorganic media: formation, stability and bonding. *J. Solution Chem.* 2015. **44**: 2117–2128.
15. Mishchenko A.M., Trunova E.K. Nephelauxetic effect in the lanthanide complexes with methyl Acetoacetate. *Spectrosc. Lett.* 2016. **49**: 619–625.
16. Mishchenko A.M., Trunova E.K. Complexation of lanthanide ions with methyl acetoacetate in water-ethanol solution. *Ukr. Khim. Journal.* 2017. **83** (9): 11–21 *(In Russian).*
17. Mishchenko A.M., Trunova E.K. Dependence of the stability of lanthanide β-dicarbonyl complexes on the metal–ligand bond energy. *Dopov. Nac. akad. nauk U*kr. 2019. 4: 74–80.
18. Milanov A.P., Seidel R.W., Barreca D., Gasparotto A., Winter M., Feydt J., Irsen S., Becker H.-W., Devi, A. Malonate complexes of dysprosium: synthesis, characterization and application for LI-MOCVD of dysprosium containing thin films. *Dalton Trans.* 2011. **40** (1): 62–78.
19. Lichtenberger R., Baumann S.O., Bendova M., Maurer C., Schubert U. Modification of yttrium alkoxides: β-ketoesterate-substituted yttrium alkoxo/hydroxo/oxo clusters. *Inorg. Chim. Acta.* 2011. **376** (1): 463–469.
20. Binnemans K. Rare-earth beta-diketonates. In Handbook on the Physics and Chemistry or Rare Earth, **35**; Gschneidner, K.A., Jr.; Bünzli, J.-C.G.; Pecharsky, V.K., Eds.; Elsevier North-Holland: Amsterdam. 2005. 107–272.
21. Schwarzenbach G., Flashch G. Complexometric titration. – M.: Chemistry. 1970:

360 [In Russian].
22. Mishchenko A.M., Trunova E.K., Zheleznova L.I., Makotryk T.A. IR spectroscopic study of lanthanide hydroxo complexes with esters of acetoacetic acid. *J. Appl. Spectrosc*. 2019. **86** (2): 206–212.
23. Bunzli J.-C.G., Moret E., Yersin J.-R. Vibrational spectra of anhydrous lanthanum, europium, gadolinium, and dysprosium nitrates and oxonitrates. *Helvet. Chim. Acta*. 1978. **61**: 762–771.
24. Klingenberg B., Vannice M.A. Influence of pretreatment on lanthanum nitrate, carbonate, and oxide powders. *Chem. Mater*. 1996. **8** (10): 2755–2768.
25. Nakamoto K. Infrared spectroscopy of inorganic and coordination compounds. – M.: Mir.1991: 536 [In Russian].
26. Ribot F., Toledano P., Sanchez C. X-ray and spectroscopic investigations of the structure of yttrium acetate tetrahydrate. *Inorg. Chim. Acta*. 1991. **185** (2): 239–245.
27. Wu Y., Morton S., Kong X., Nichol G.S., Zheng Z. Hydrolytic synthesis and structural characterization of lanthanide-acetylacetonato/hydroxo cluster complexes – A systematic study. *Dalton Trans*. 2011. **40** (5): 1041–1046.
28. Rogache, A.Yu., Minacheva L.Kh., Sergienko V.S .; Kuzmina, N.P. Synthesis and crystal structure of the heteroligand complex $[La(hfa)_2(\mu\text{-}O_2CCF_3)(H_2O)_2]_2$. Russian J. Inorg. Chem. 2004. **49**(12): 1955–1962 *(In Russian)*.
29. Lee T.A. A Beginner's Guide to Mass Spectral Interpretation; John Wiley & Sons: Chichester, 1998.
30. Patil K.C., Chandrashekhar G.V., George M.V., Rao C.N.R. Infrared spectra and thermal decompositions of metal acetates and dicarboxylates. *Can. J. Chem*. 1968. **46** (2): 257–265.
31. Hussein, G.A.M. Spectrothermal investigation of the decomposition course of lanthanum acetate hydrate. *J. Therm. Anal*. 1994. **42**: 1091–1102.
32. Turcotte R.P., Sawyer J.O., Eyring L. Rare earth dioxymonocarbonates and their decomposition. *Inorg. Chem*. 1969. **8** (2): 238–246.

Стаття надійшла 21.09.2021.