



*„Równowagi hydratacyjne związków jonów f-elektronowych –
obraz spektroskopowy i opis termodynamiczny”*

dr Rafał Janicki

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski

Wrocław 2019

I. Dane osobowe

Rafał Janicki

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego ul. F. Joliot-Curie 14; 50-383 Wrocław,
Zespół Spektroskopii, Struktury i Elektrochemii Związków Koordynacyjnych f- i d-elektronowych
Telefon: +48 71 375 7234

e-mail: rafal.janicki@chem.uni.wroc.pl

II. Stopnie naukowe

Magister chemii (2003) Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego,

Tytuł: „Procesy radiacyjno-chemiczne w roztworach ftalocyaniny magnezu.”

Promotor: Prof. dr hab. Elżbieta Nagler-Kalecińska

Doktor nauk chemicznych (2007) Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego,

Tytuł: „Struktura i spektroskopia aminofosfonianów lantanowców i ich analogów”
(praca wyróżniona nagrodą Rektora UWr)

Promotor: Prof. dr hab. Anna Mondry

III. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu

2007 – 2008 asystent Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii;

2008 – obecnie adiunkt Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii;

IV. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o st. naukowych i tytule naukowym oraz o st. i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

Cykl 12 publikacji powiązanych tematycznie

V. Tytuł osiągnięcia naukowego:

„Równowagi hydratacyjne związków jonów f-elektronowych – obraz spektroskopowy i opis termodynamiczny”

V.I. Dane bibliometryczne (*Web of Science 16 III 2019)

Publikacje	Liczba	IF*	Liczba cytowań*
Wszystkie (2003-2019)	27	98,951	176
<i>Do habilitacji</i>	<i>12</i>	<i>56,827</i>	<i>37</i>
Po doktoracie (2007-2019)	22	88,168	123
Przed doktoratem (2003-2007)	5	10,783	53
Indeks Hirscha – 11*			
Wystąpienia na konferencjach (prezentacje ustne)	8		
Wystąpienia na konferencjach (postery)	24		

V.II. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

Lp.	Autorzy / Tytuł	Czasopismo	IF	Liczba cytowań
[H1]	R. Janicki, P. Starynowicz, A. Mondry* „Lanthanide carbonates”	<i>European Journal of Inorganic Chemistry</i> , 2011, 3601-3616	3,049	19
[H2]	R. Janicki* “Synthesis, crystal structure and spectral properties of diammonium dihydrogen N-(methylene-2-pyridine)-N,N-di-(methylenephosphonate).”	<i>Journal of Molecular Structure</i> , 2013, 1036, 35-41	1,599	1
[H3]	R. Janicki,* A. Mondry “A new approach to determination of hydration equilibria constants for the case of [Er(EDTA)(H ₂ O) _n] ⁻ complexes.”	<i>Physical Chemistry Chemical Physics</i> , 2014, 16, 26823-26831	4,493	4
[H4]	R. Janicki,* A. Mondry “Thermodynamics of the hydration equilibrium derived from the luminescence spectra of the solid state for the case of the Eu-EDTA system.”	<i>Physical Chemistry Chemical Physics</i> , 2015, 17, 29558-29565	4,449	1
[H5]	R. Janicki,* A. Kędzierski,* A. Mondry “The first example of <i>ab initio</i> calculations of f–f transitions for the case of [Eu(DOTP)] ⁵⁻ complex - experiment <i>versus</i> theory.”	<i>Physical Chemistry Chemical Physics</i> , 2016, 18, 27808-27817.	4,123	2
[H6]	R. Janicki,* J. Gałęzowska,* A. Mondry “Stoichiometry of lanthanide(III) complexes with tripodal aminophosphonic ligands: a new solution to an old problem.”	<i>Inorganic Chemistry Frontiers</i> , 2017, 4, 1200-1210	5,106	0
[H7]	R. Janicki, A. Mondry, P. Starynowicz* “Carboxylates of rare earth elements.”	<i>Coordination Chemistry Reviews</i> , 2017, 340, 98-133	14,499	10
[H8]	P. Lindqvist-Reis,* F. Réal,* R. Janicki, V. Vallet* “Unraveling the ground state and excited state structures and dynamics of hydrated Ce ³⁺ ions by experiment and theory.”	<i>Inorganic Chemistry</i> , 2018, 57, 10111-10121	4,7	0
[H9]	R. Janicki,* P. Lindqvist-Reis “Eu(III) and Cm(III) tetracarboxylates - in the quest for the limiting species in solution.”	<i>Dalton Transactions</i> , 2018, 47, 2393-2405	4,099	0
[H10]	R. Janicki,* A. Mondry “Structural and thermodynamic aspects of water–carbonate exchange equilibrium for M(III)/IV–EDTA–carbonate systems.”	<i>Inorganic Chemistry Frontiers</i> , 2019, 6, 153–163	5,106	0
[H11]	R. Janicki,* A. Kędzierski,* A. Mondry “Experimental and <i>Ab Initio</i> study on the intensities of f-f transitions for the molecular Eu(III)-DOTP system.”	<i>ChemistrySelect</i> , 2019, 4, 1394-1402	1,505	0
[H12]	R. Janicki,* A. Mondry “Structural and thermodynamic aspects of hydration of Gd(III) systems.”	<i>Dalton Transactions</i> , 2019, 48, 3380-3391	4,099	0

V.III. Przedstawienie wyników badań zawartych w serii publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe

Cel badań

Analiza składu i struktury związków koordynacyjnych jonów pierwiastków f-elektronowych w roztworze to główna myśl przewodnia badań będących przedmiotem niniejszego osiągnięcia naukowego.

Analizę przeprowadzono w oparciu o porównanie właściwości spektroskopowych przejść f-f w widmach roztworów i kryształów.

Podjęta tematyka badawcza jest szczególnie złożonym problemem, ponieważ trójwartościowe jony lantanowców tworzą związki kompleksowe o różnych liczbach koordynacyjnych (zwykle 8 i/lub 9), które w roztworze mogą współistnieć w równowadze. Najczęściej związki te różnią się liczbą skoordynowanych do jonu metalu cząsteczek rozpuszczalnika (np.: H₂O). Stąd też w trakcie prowadzonych badań okazało się, że dla pełnej analizy specyficjnej roztworów konieczne było otrzymanie związków o różnej liczbie koordynacyjnej jonu centralnego w fazie krystalicznej.

W związku z tym wyłoniło się pytanie czy w oparciu o uzyskane wyniki badań strukturalnych kryształów oraz widm elektronowych kryształów i roztworów można zagadnienie równowag hydratacyjnych opisać ilościowo? Warto zauważyć, że podejmowane próby opisu równowag hydratacyjnych (bazujące w głównej mierze na danych rentgenostrukturalnych ciała stałego) ograniczają się zwykle do stwierdzenia, między którymi z pierwiastków szeregu następuje zmiana liczby koordynacyjnej.^I Dostępne dane literaturowe, w których ujęto w sposób ilościowy problem równowag hydratacyjnych w roztworach, są nieliczne.^{II} Wynika to z trudności w doborze odpowiedniej metody wyznaczania stężeń form hydratacyjnych w roztworze, a co za tym idzie z dużego nakładu pracy aby te trudności pokonać.

Dlatego celem przedstawionego osiągnięcia naukowego było:

- 1) przeprowadzenie analizy jakościowej i ilościowej równowag hydratacyjnych w roztworach związków jonów f-elektronowych*



- 2) wyznaczenie parametrów termodynamicznych (ΔG , ΔH , ΔS) powyższej reakcji;*
- 3) zbadanie zależności między zmianą liczby koordynacyjnej jonu Ln(III) a trwałością związków kompleksowych.*

Literatura

I D. Parker, R. S. Dickins, H. Puschmann, C. Crossland, J. A. K. Howard, *Chem. Rev.*, 2002, 102, 1977-2010; b) J. C. G. Bünzli, A. S. Chauvina, H. K. Kimb, E. Deitersa, S. V. Eliseeva, *Coord. Chem. Rev.* 2010, 254, 2623–2633.

II Wszystkie dostępne dane eksperymentalne odnośnie równowag hydratacyjnych związków jonów Ln(III), z wyłączeniem tych będących przedmiotem osiągnięcia naukowego, można znaleźć w następujących pozycjach literaturowych:

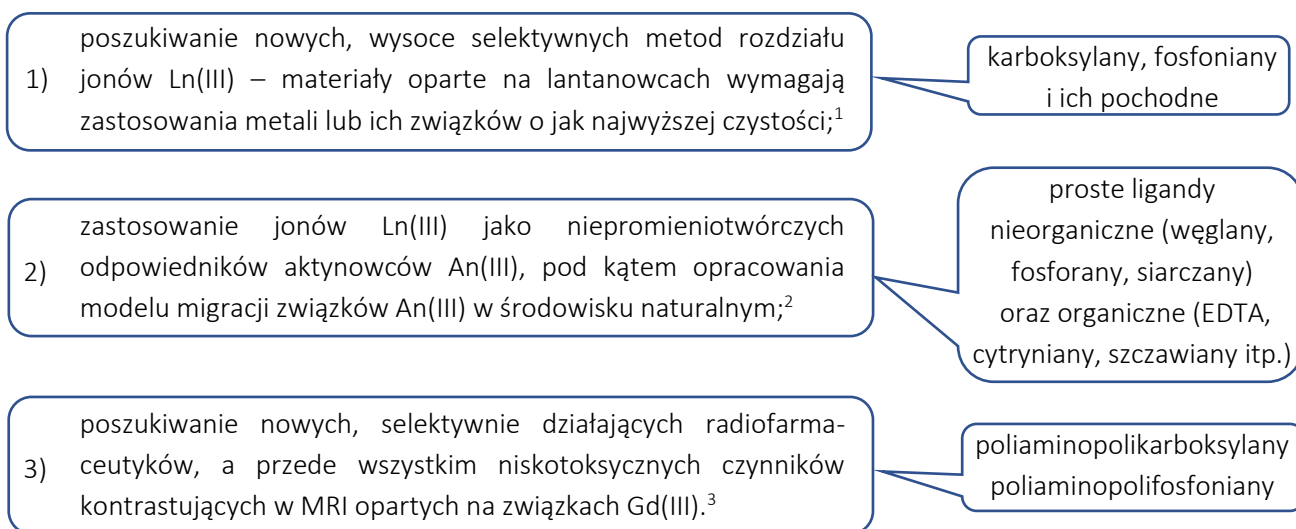
a) G. Geier and U. Karlen, *Helv. Chim. Acta*, 1971, 54, 135-153; b) N. Graeppi, D. H. Powell, G. Laurency, L. Zekany and A. E. Merbach, *Inorg. Chim. Acta*, 1995, 235, 311-326; c) S. Aime, A. Barge, A. Borel, M. Botta, S. Chemerisov, A. E. Merbach, U. Müller, D. Pubanz, *Inorg. Chem.* 1997, 36, 5104-5112; d) É. Toth, O. M. N. Dhuhghaill, G. Besson, L. Helm, A. E. Merbach, *Magn. Reson. Chem.*, 1999, 37, 701-708; e) F. Yerly, F. A. Dunand, É. Tóth, A. Figueirinha, Z. Kovacs, A. D. Sherry, C. F. G. C. Geraldés, A. E. Merbach, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000, 1001-1006; f) F. A. Dunand, S. Aime, S. G. Crich, G. B. Giovenzana, A. E. Merbach, *Magn. Reson. Chem.* 2002; 40, 87-92; g) C. Platas-Iglesias, D. M. Corsi, L. Vander Elst, R. N. Muller, D. Imbert, J. C. G. Bünzli, É. Tóth, T. Maschmeyer, J. A. Peters, *Dalton Trans.*, 2003, 727-737; h) E. Balogh, M. Mato-Iglesias, C. Platas-Iglesias, É. Tóth, K. Djanashvili, J. A. Peters, A. de Blas, T. Rodríguez-Blas, *Inorg. Chem.* 2006, 45, 8719-8728; i) M. Mato-Iglesias, A. Roca-Sabio, Z. Pálinkás, D. Esteban-Gómez, C. Platas-Iglesias, É. Tóth, A. de Blas, T. Rodríguez-Blas, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 7840-7851.

Wprowadzenie

Badania związków koordynacyjnych jonów Ln(III) w roztworach prowadzone są w następujących obszarach:

Obszar badawczy

Rodzaje związków



Jednym z zagadnień będących przedmiotem szczególnych zainteresowań w w/w obszarach badawczych jest określenie właściwości strukturalnych oraz termodynamicznych, związków pierwiastków f-elektronowych głównie w roztworach wodnych. Podobieństwo właściwości fizykochemicznych jonów lantanowców, jest powodem poszukiwania ogólnych zależności w oparciu o modele teoretyczne jak i empiryczne, które pozwoliłyby przewidzieć zmiany właściwości fizykochemicznych związków tych pierwiastków w szeregu.⁴ Zaobserwowano bowiem, że wielkości takie jak promień jonowy Ln(III), długości wiązań Ln-L [H7], czy też stałe trwałości związków kompleksowych wyrażone w skali logarytmicznej⁵ odłożone w funkcji liczby atomowej Z lantanowca zmieniają się liniowo lub niemalże liniowo. Istnieją również liczne przykłady wielkości fizyko-chemicznych jak np.: rozpuszczalność,⁶ ΔH i ΔS reakcji kompleksowania,⁷ czy

¹J. C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Chapter 305 - Rare Earth Separations: Kinetics and Mechanistic Theories, G. A. Picayo, M. P. Jensen, 2018, 54, 145-225.

²a) G. R. Choppin, *J. Alloys Compd.*, 1995, 223, 174-179, b) G. R. Choppin, P. Thakur, J. N. Mathur, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, 250, 936-947.

³V. C. Pierre, M. J. Allen, W. S. Price, B. Balcom, Z. Kovács, G. Tircsó, L. Helm, M. Botta, J. Morrow, C. Platas-Iglesias, T. Scholl, R. Bartha, S. Aime, M. T. McMahon, S. Laurent, L. Vékás, S. Begin-Colin, E. T. Ahrens, A. Y. Louie, P. Caravan, C. T. Farrar, Contrast agents for MRI : experimental methods, RSC, 2018.

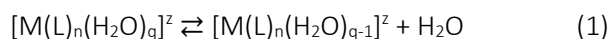
⁴G. R. Choppin, *Radiochim. Acta*, 1983, 32, 43-53.

⁵G. R. Choppin, *Pure Appl. Chem.*, 1971, 27, 23-41.

⁶S. Siekierski, T. Mioduski, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, 37, 1647-1651.

⁷H. Ots, *Acta Chem. Scand.*, 1973, 27, 2344-2350.

cząstkowe objętości molowe (ΔV),⁸ które w szeregu lantanowców zmieniają się nieregularnie. Obserwowane nieregularności przypisuje się zmianie liczby koordynacyjnej (LK) jonów Ln(III), związanej zwykle ze zmianą liczby cząsteczek rozpuszczalnika skoordynowanych do jonu Ln(III).⁹ Opis ilościowy równowag hydratacyjnych w roztworze wydaje się być kluczowy dla zrozumienia złożonego charakteru zmian w/w wielkości fizycznych.



gdzie: M – kation metalu, L – ligand.

Ze względu na fakt, że reakcja (1) polega na usunięciu ze sfery koordynacyjnej jonu metalu obojętnej cząsteczki wody zastosowanie metod elektrochemicznych, najczęściej stosowanych w badaniach reakcji równowagowych w roztworach, jest raczej niemożliwe. Stąd też do wyznaczania średniej liczby skoordynowanych cząsteczek wody wykorzystuje się głównie metody spektroskopowe (Tabela 1).

Tabela 1. Metody fizyczne stosowane do wyznaczania średniej liczby skoordynowanych cząsteczek H₂O

Metoda	Zaleta	Wada
UV-vis - czasy zaniku luminescencji ¹⁰	Prostota pomiaru	Metoda ogranicza się głównie do związków Eu(III) i Tb(III).
Uv-vis - intensywności przejść ${}^7F_0 \leftrightarrow {}^5D_0$ oraz ${}^5D_0 \leftrightarrow {}^7F_1$ ¹¹	Prostota pomiaru	Niska intensywność przejścia ${}^7F_0 \leftrightarrow {}^5D_0$ i duży błąd wyznaczenia q_{H_2O} . Metoda obejmuje jedynie związki Eu(III).
IR – intensywności pasm ν_{OH} i ν_{OD} ¹²	Możliwe porównanie zmian q_{H_2O} w całym szeregu lantanowców.	Zastosowanie roztworów soli Ln(III) o dużym stężeniu. Metoda mało dokładna.
EXAFS ¹³	Możliwe porównanie zmian q_{H_2O} w całym szeregu lantanowców.	Ograniczona dostępność aparaturowa i wysoka cena pomiaru. Wymagane wysokie stężenia soli Ln(III).
ENDOR ¹³	Możliwość wyznaczenia średniej wartości q_{H_2O} w związkach Gd(III)	Pomiar zamrożonych próbek o temperaturze ~4K.
¹⁷ O NMR ¹³	Względna prostota pomiaru	Metoda obarczona dużym błędem i ograniczona jedynie do związków Dy(III)

Spośród zestawionych metod jedynie ta oparta na analizie widm przejść ${}^7F_0 \leftrightarrow {}^5D_0$ oraz ${}^5D_0 \leftrightarrow {}^7F_1$ pozwoliła wyznaczyć udział form hydratacyjnych w roztworach związków Eu(III).¹¹ Wszystkie pozostałe metody pozwalają wyznaczyć zasadniczo średnią wartość skoordynowanych cząsteczek H₂O (q_{H_2O}) w temperaturze pokojowej, co więcej, w zależności od zastosowanej metody uzyskane wyniki mogą różnić się między sobą. Jak zatem widać brakuje dogodnej i ogólnej metody, która pozwoliłaby śledzić zmiany stężeń form hydratacyjnych w różnych temperaturach.

Istnieje dodatkowy powód, dla którego zagadnienie ilościowego opisu równowag hydratacyjnych jest niezwykle istotne. Wszystkie obecnie dopuszczone w diagnostyce MRI czynniki kontrastujące są oparte na związkach Gd(III) z kwasami DTPA (kwas dietylenotriaminopentaoctowy) i DOTA (kwas 1,4,7,10-tetraazacyklododekan-1,4,7,10-tetraoctowy) oraz ich pochodnymi.¹⁴

Podstawą obrazowania MRI jest wykorzystanie różnicowanej ruchliwości cząsteczek wody w tkankach, na skutek czego czasy relaksacji protonów, w poszczególnych strukturach biologicznych są niejednakowe. W obecności silnych substancji paramagnetycznych jak np.: związków Gd(III) następuje znaczące skrócenie czasów relaksacji protonów w wyniku czego uzyskuje się wyraźnie zróżnicowany obraz struktury tkanek. Miarą skuteczności działania czynników kontrastujących jest relaksacyjność (r_1) będąca sumą relaksacyjności

⁸ E. Brücher, C. E. Kukri and R. Király, *Inorg. Chim. Acta*, 1984, 95, 135–139. 25 K. M. Erickson, A. W. Hakin, S. N. Jones, J. L. Liu, S. N. Zahir, *J. Solution Chem.*, 2007, 36, 1679–1726.

⁹ a) H. Kanno, *J. Alloys Compd.*, 1993, 192, 271–273; b) G. R. Choppin, *J. Alloys Compd.*, 1997, 249, 1–8.

¹⁰ W. DeW. Horrocks, Jr., D. R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 334–340

¹¹ a) N. Graepi, D. H. Powell, G. Laurency, L. Zekany, A. E. Merbach, *Inorg. Chim. Acta*, 1995, 235, 311–326; b) L. Tilkens, K. Randall, J. Sun, M. T. Berry, P. S. May, *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 6624–6628.

¹² P. Å. Bergstrom, J. Lindgren, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 1529–1533

¹³ J. R. Morrow and C. J. Bond, „Measuring Water Coordination Numbers (q)” in „Contrast Agents for MRI Experimental Methods”, ed. V. C. Pierre, M. J. Allen, RCS, 2018, 139–152.

¹⁴ J. Wahsner, E. M. Gale, A. Rodríguez-Rodríguez, P. Caravan, *Chem. Rev.*, 2019, 119, 957–1057.

wewnątrz- i zewnątrzsferowej.^{3,14} Korzystając z zależności zaproponowanej przez Solomona i Bloembergena¹⁵ można stwierdzić, że relaksacyjność wewnątrzsferowa jest w ogólności związana z takimi wielkościami fizycznymi jak:

- efektywny moment magnetyczny jonu centralnego – μ_{eff} ;
- liczba cząsteczek H₂O związanych z jonem Gd(III) – $q_{\text{H}_2\text{O}}$;
- odległość Gd-H(H₂O) – $r_{\text{Gd-H}}$;
- czas korelacyjny – τ_c

Największy wkład do wartości r_1 wnosi μ_{eff} , który ze względu na właściwości konfiguracji 4f⁷ jest w zasadzie wielkością stałą, niezależną od związku Gd(III). Drugim co do znaczenia czynnikiem jest liczba skoordynowanych do Gd(III) cząsteczek wody $q_{\text{H}_2\text{O}}$. Liczbę cząsteczek wody można modyfikować poprzez związanie jonu Gd(III) z ligandem chelatującym o odpowiedniej liczbie grup donorowych. Przypuszcza się, że istnienie równowag hydratacyjnych w roztworach może korzystnie wpływać na właściwości kontrastujące związków Gd(III).^{11a} Wniosek ten sformułowano na podstawie wyników badań kompleksów Eu(III).¹³ Do tej pory nie zaproponowano żadnej bezpośredniej metody badania tego typu równowag w roztworach związków Gd(III), chociaż wartość $q_{\text{H}_2\text{O}}$ i jej zmiana w funkcji temperatury, jest jednym z podstawowych parametrów, niezbędnych do oceny skuteczności działania czynników kontrastujących w MRI.¹⁶

Spektroskopia elektronowa przejść f-f jest jedną z niewielu metod fizycznych pozwalającą ukazać wzajemne relacje między strukturą związków w fazie krystalicznej i w roztworze. Intensywność oraz położenie pasm przejść f-f zależą w głównej mierze od geometrii i składu najbliższego otoczeniu jonu Ln(III) tj. liczby koordynacyjnej, symetrii i rodzaju atomów donorowych liganda. Wpływ bardziej zewnętrznych sfer (efekty pasmowe) jest marginalny. Z tego też powodu spektroskopia elektronowa UV-vis-NIR wydaje się być szczególnie predestynowana do badań równowag hydratacyjnych związków pierwiastków f-elektronowych.

Zbadane układy

Przedmiotem badań były związki jonów Ln(III) z prostymi ligandami nieorganicznymi takimi jak: H₂O, CO₃²⁻, a także z ligandami organicznymi poliaminopolikarboksyłowymi (H₄EDTA, H₄CDTA, H₄EGTA, H₅DTPA, H₄DOTA)¹⁷ i poliaminopolifosfonowymi (H₈DOTP, H₄NP₂py).¹⁸ Badania rozszerzono również o związki Cm(III) (tetrawęglany) oraz Th(IV) (Th(IV)-EDTA-węglan). Wszystkie zbadane układy (Schemat 1) wpisują się tematycznie w wymienione we wstępie obszary badawcze.

Jednym z głównych problemów było otrzymanie monokryształów związków Ln(III) zawierających formy kompleksowe o określonym stopniu hydratacji jonu centralnego. Z tego powodu związki Lu(III) i Y(III), które zwykle charakteryzują się niższą liczbą koordynacyjną niż jony Ln(III) z początku szeregu, domieszkowano jonami innych pierwiastków f-elektronowych (Eu(III), Gd(III), Cm(III)). W badaniach ilościowych UV-vis-NIR krystalicznych układów f-elektronowych konieczne jest użycie kryształów związków o jak najlepszych właściwościach optycznych i wymiarach nie mniejszych niż 1,5 x 1,5 x 0,15 mm. Dlatego konieczne było opracowanie warunków hodowli kryształów spełniających powyższe wymogi. W tym celu przeprowadzono próby krystalizacji związków w różnych warunkach pH, stosunkach molowych M:L oraz w obecności kationów takich jak: Na⁺, K⁺, NH₄⁺, [C(NH₂)₃]⁺.

¹⁵ I. Solomon, *Phys. Rev.*, 1955, 99, 559-565; b) N. Bloembergen, *J. Chem. Phys.*, 1957, 27, 572-573.

¹⁶ J. A. Peters, *Contrast Media Mol. Imaging*, 2016, 11, 160-168.

¹⁷ **H₄EDTA** – kwas etylenodiamino-N,N,N',N'-tetraoctowy, **H₄CDTA** – kwas trans-1,2-diaminocykloheksano-N,N,N',N'-tetraoctowy, **H₄EGTA** – kwas etylenoglikol-O-O'-bis(2-aminoetyl)-N,N,N',N'-tetraoctowy, **H₅DTPA** – dietylenotriamino-N,N,N',N'',N''-pentaoctowy, **H₄DOTA** – 1,4,7,10-tetraazacyklododekano-1,4,7,10-tetraoctowy.

¹⁸ **H₈DOTP** – kwas 1,4,7,10-tetraazacyklododekano-1,4,7,10-tetrakis(metylenofosfonowy), **H₄NP₂py** – kwas (N-(metyleno-2-pirydyno)-N,N-di(metylenofosfonowy))

AKWAKOMPLEKSY Ln(III)

[H8,H12]

- $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (Ln=La, Ce, Gd)
- $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_8]\text{Cl}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (M=Y, Ce, Gd)
- $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]\text{Cl}_3 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

TETRAWĘGLANY Ln(III) i Cm(III)

[H1,H9]

- $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_5[\text{Ln}(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(Ln=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb)
- $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_5[\text{Ln}(\text{CO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(Ln=Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y)
Związki Gd(III) oraz Y(III)
domieszkowano jonami Cm(III)

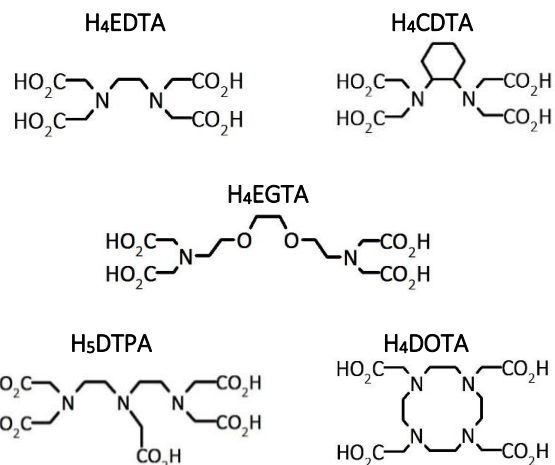
M(III/IV)–EDTA–WĘGLAN

[H10]

- $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_3[\text{Er}(\text{EDTA})(\text{CO}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$
- $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_4[\text{Th}(\text{EDTA})(\text{CO}_3)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

POLIAMINOPOLIKARBOKSYLANY

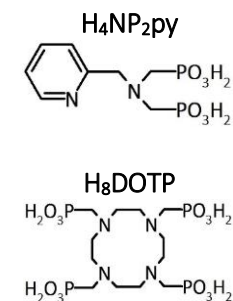
[H3,H4,H7,H10,H12]



- $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ (Ln=Pr, Sm, Eu, Gd)
- $\text{Na}[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ln=Nd, Er)
- $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ln=Er, Yb, Lu)
- $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Lu}(\text{CDTA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Gd}(\text{EGTA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- $[\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{N}_2\text{H}_4)][\text{Gd}(\text{HDTPA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Na}[\text{Gd}(\text{DOTA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_2[\text{Lu}(\text{DOTA})]\text{Cl} \cdot 4.6\text{H}_2\text{O}$
Związki Lu(III) domieszkowano jonami Gd(III)

POLIAMINOPOLIFOSFONIANY

[H2, H5, H6, H11]



- $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_5[\text{Ln}(\text{NP}_2\text{py})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Ln=Eu, Gd)
- $\text{K}_5[\text{Eu}(\text{DOTP})] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
- $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_5[\text{Eu}(\text{DOTP})] \cdot 12.5\text{H}_2\text{O}$

Schemat 1. Związki będące przedmiotem badań w pracach [H1] – [H12].

Metody fizyczne

Otrzymane związki zostały zbadane za pomocą następujących metod fizycznych:

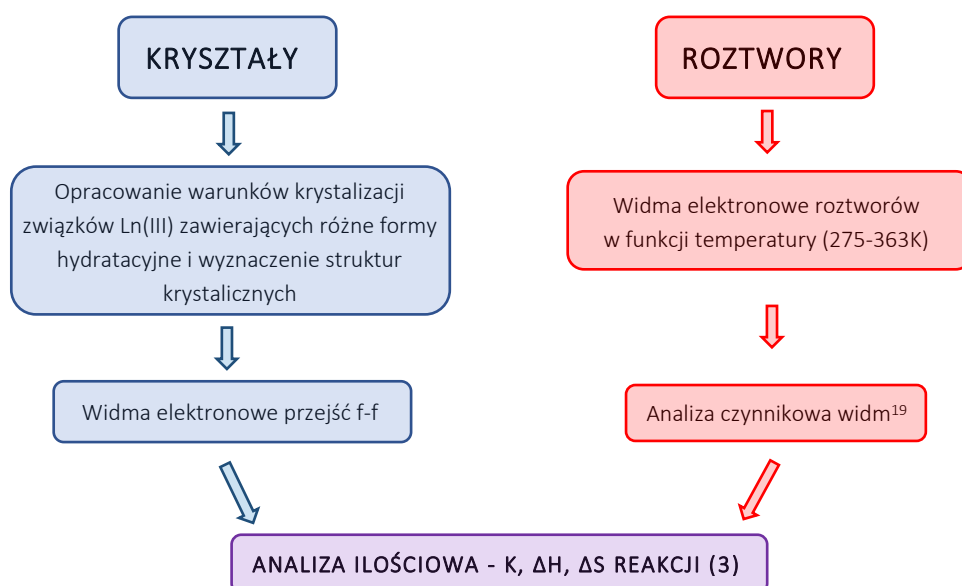
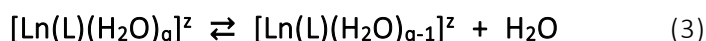
- rentgenografia strukturalna
- spektroskopia absorpcyjna UV-vis-NIR
- spektroskopia emisyjna UV-vis (w tym TRFLS)
- spektroskopia IR oraz Ramana
- spektroskopia NMR
- ICP MS
- potencjometria
- skaningowa mikroskopia elektronowa

Metodyka badawcza

Punktem wyjścia w przeprowadzonej analizie równowag hydratacyjnych była symulacja widm czystych form kompleksowych, w oparciu o widma odpowiednich monokryształów, zawierających ściśle zdefiniowane pod względem strukturalnym formy kompleksowe o określonym stopniu hydratacji jonu centralnego. Widma dopasowano metodą najmniejszych kwadratów korzystając z zależności (2):

$$I_{\text{obl}} = \sum I_{\text{maks}} \cdot \frac{\exp\left[-0,3 \cdot \frac{\lambda - \lambda_{\text{maks}}}{\Delta\lambda}\right]}{\left(1 - \left(\frac{\lambda - \lambda_{\text{maks}}}{\Delta\lambda}\right)^2\right)} \quad (2)$$

gdzie I_{obl} , I_{maks} to intensywność (molowy współczynnik absorpcji lub intensywność emisji), λ – długość fali (nm) $\Delta\lambda$ – szerokość połowkowa pasma. Przeprowadzono analizę czynnikową widm roztworów z wykorzystaniem programu ITFA¹⁹ i określono liczbę form obecnych w roztworze. Następnie widma modelowe posłużyły do wyznaczenia ułamków molowych form hydratacyjnych w roztworze i funkcji termodynamicznych reakcji dehydratacji (3). Metodę postępowania, wg której prowadzono analizę, przedstawia Schemat 2 (szczegóły metody opisano w pracach H3 i H4).



Schemat 2. Metodyka analizy ilościowej reakcji dehydratacji (3).

¹⁹ ITFA – Iterative Target Transformation Factor Analysis; A. Rossberg, T. Reich, G. Bernhard, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003, 376, 631-638.

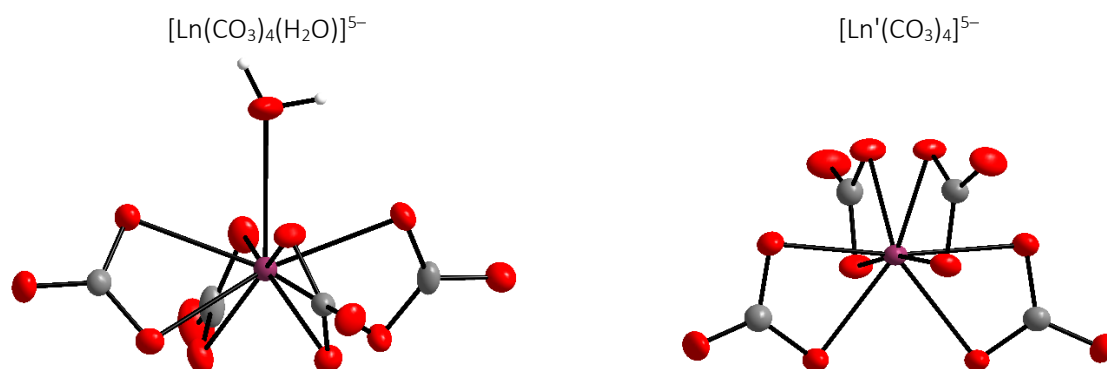
Wyniki i dyskusja

TETRAWĘGLANY ZIEM RZADKICH I KIURU(III)

Prezentowane w niniejszym rozdziale wyniki badań były przedmiotem prac **H1** oraz **H9**

Aniony węglanowe ze względu na szerokie rozpowszechnienie w przyrodzie jak i wysoką zawartość w ciekłych odpadach jądrowych,²⁰ są jednymi z głównych ligandów, które mogą zwiększyć mobilności jonów An^{n+} w środowisku naturalnym.²¹ Przeprowadzone dotychczas badania pozwoliły wykazać, że w rozcieńczonych roztworach węglanów metali alkalicznych tworzą się głównie kompleksy $[M(CO_3)(H_2O)_n]^+$ oraz $[M(CO_3)_2(H_2O)_m]^-$,²² natomiast w bardziej stężonych roztworach postuluje się istnienie form takich jak $[M(CO_3)_3(H_2O)_p]^{3-}$ i $[M(CO_3)_4(H_2O)_r]^{5-}$.²³ Chociaż istnienie względnie trwałych związków kompleksowych o mniejszej liczbie skoordynowanych ligandów CO_3^{2-} nie budzi wątpliwości, tworzenie tetrawęglanowców $M(III)$ w roztworach jest szeroko dyskutowane w literaturze już od lat sześćdziesiątych ubiegłego wieku.²⁴ Na przykładu wg Sherry'ego i in.,²⁴ Fromage'a i in.,²⁵ Fanghänela i in.,²⁶ Rao i in.²⁷ końcową formą kompleksową są związki tetrawęglanowe, natomiast wg Vercouter'a i in.²⁸ oraz Spezii i in.²⁹ jony lekkich $Ln(III)$ tworzą w niewielkim stopniu kompleksy tetrawęglanowe, natomiast jony ciężkich $Ln(III)$ wyłącznie kompleksy triwęglanowe. Co więcej w przypadku związków $Am(III)$ i $Cm(III)$ Vercouter i in.³⁰ postulują istnienie w roztworze co najwyżej formy triwęglanowej. Zastanawiające jest zatem dlaczego w przypadku związków $An(III)$ i $Ln(III)$ obserwuje się odmienne zachowanie, mimo niewątpliwych podobieństw ich właściwości fizyko-chemicznych. W tym kontekście wyniki uzyskane w oparciu o badania strukturalne i spektroskopowe UV-vis-NIR-IR okazały się być szczególnie cenne [**H1,H9**].

Otrzymano serię kompleksów tetrawęglanowych lantanowców o wzorach $[C(NH_2)_3]_5[Ln(CO_3)_4(H_2O)] \cdot 2H_2O$ ($Ln=Pr-Tb$) i $[C(NH_2)_3]_5[Ln(CO_3)_4] \cdot 2H_2O$ ($Ln=Dy-Lu, Y$) [**H1,H9**]. Związki te są jednymi z pierwszych monomerycznych kompleksów węglanowych uzyskanych dla niemalże całego szeregu lantanowców i itru (z wyłączeniem La, Ce oraz Pm). Związki lantanowców od $Pr(III)$ do $Tb(III)$ krystalizują w postaci 9-koordynacyjnych kompleksów o stechiometrii $[Ln(CO_3)_4(H_2O)]^{5-}$, natomiast kryształy związków lantanowców ciężkich od $Dy(III)$ do $Lu(III)$ wraz z $Y(III)$ krystalizują jako 8-koordynacyjne formy kompleksowe o wzorze $[Ln'(CO_3)_4]^{5-}$ (Rysunek 1).



Rysunek 1. Struktury anionów tetrawęglanowych lantanowców; $Ln=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$; $Ln'=Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ oraz Y .

²⁰ C. H. Delegard, S. A. Jones, "Chemical Disposition of Plutonium in Hanford Site Tank Wastes", PNNL-23468 Rev. 1, WTP-RPT-234 Rev. 1, 2015, 3.10-3.12

²¹ D. L. Clark, D. E. Hobart, M. P. Neu, *Chem. Rev.*, 1995, 95 (1), pp 25–48.

²² X. Liu and R. H. Byrne, *J. Sol. Chem.*, 1998, 27, 803-815.

²³ V. Philippini, T. Vercouter and P. Vitorge, *J. Sol. Chem.*, 2010, 39, 747-769.

²⁴ H. S. Sherry, J. A. Marrinsky, *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 330-335.

²⁵ F. Fromage, R. Gobron, *Compt. Rend. Acad. Scienc.*, 1965, 261, 4764.

²⁶ T. Fanghänel, H. Weger, T. Könnecke, V. N. P. Paviet-Hartmann, E. Steinle and J. Kim, *Radiochim. Acta* 1998, 82, 47–53.

²⁷ R. Rao and A. Chatt, *Radiochim. Acta*, 1991, 54, 181–188.

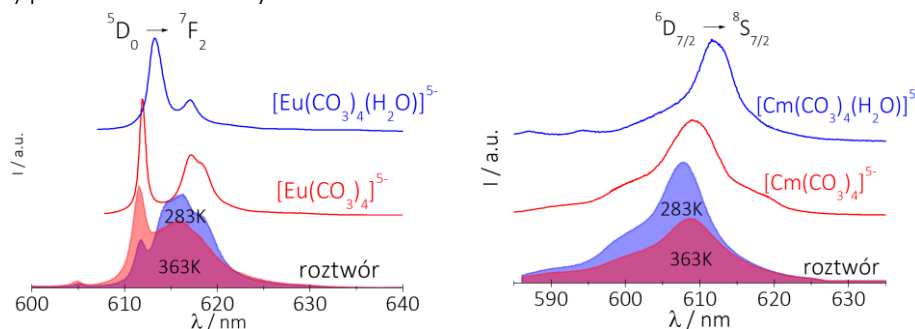
²⁸ T. Vercouter, P. Vitorge, N. Trigoulet, E. Giffaut and Ch. Moulina, *New J. Chem.*, 2005, 29, 544-553.

²⁹ R. Spezia, Y. Jeanvoine and R. Vuilleumier, *J. Mol. Model.* 2014, 20:2398.

³⁰ T. Vercouter, P. Vitorge, B. Amekraz, E. Giffaut, S. Hubert, C. Moulin, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 5833-5843.

W obydwu typach związków aniony węglanowe skoordynowane są w sposób didentny. Warto zauważyć, że zmniejszenie LK jonu Ln(III) nie polega jedynie na usunięciu cząsteczki wody z najbliższego otoczenia jonu Ln(III), ale także na przeorientowaniu przestrzennym ligandów węglanowych. W następstwie tego symetria związków zmienia się z C_4 ($[\text{Ln}(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$) na D_{2d} ($[\text{Ln}(\text{CO}_3)_4]^{5-}$). Długości wiązań Ln-O jak i Ln-OH₂ monotonicznie maleją w serii izostrukuralnych kompleksów, natomiast zmniejszenie LK jonu Ln(III), jakie obserwuje się między Tb i Dy powoduje wyraźne skrócenie długości wiązań Ln-O. Zmniejszenie liczby koordynacyjnej pociąga za sobą również zmiany geometrii skoordynowanych ligandów, przy czym struktura anionów węglanowych jest w większym stopniu zaburzona w 8-koordynacyjnych niż w 9-koordynacyjnych kompleksach. Wyniki te sugerują, że oddziaływanie Ln(III) – węglan wyraźnie wzrasta w przypadku ciężkich lantanowców. Dla potwierdzenia tych wniosków przeprowadzono szczegółowe badania spektroskopowe UV-vis-NIR-IR związków krystalicznych.

Należy podkreślić, że badania spektroskopowe obejmujące cały szereg Ln(III) należą do rzadkości chociaż właśnie na ich podstawie można uzyskać kluczowe informacje odnośnie siły (natury) oddziaływania Ln-ligand. Na podstawie analizy widm IR wykazano, że stałe siłowe drgań rozciągających $\nu_{\text{Ln-O}}$ (w zakresie 250-320 cm^{-1}) są większe dla 8-koordynacyjnych kompleksów $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_4]^{5-}$ ($f \sim 1.35\text{-}1.45 \text{ mDyn}\cdot\text{\AA}^{-1}$) niż dla 9-koordynacyjnych $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ ($f \sim 1.15\text{-}1.2 \text{ mDyn}\cdot\text{\AA}^{-1}$). Hipsochromowe przesunięcie pasma $n \rightarrow \pi^*$ anionu CO_3^{2-} w widmach UV stanowi dodatkowe potwierdzenie wzrostu siły oddziaływania Ln(III) – węglan w szeregu lantanowców. Przeprowadzono analizę przejść f-f w widmach monokryształów. Wyznaczono następujące parametry spektroskopowe: moce oscylatora, parametry Judda³¹ – Ofelta³² Ω_λ , prawdopodobieństwa przejść radiacyjnych, luminescencyjne czasy zaniku poziomów wzbudzonych, wydajności kwantowe oraz intensywność przejść wibronowych. Widma emisyjne przykładowych związków Eu(III) oraz Cm(III) przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 2. Widma emisyjne węglanów Eu(III) i Cm(III) w matrycach krystalicznych i w roztworach.

Wykazano, że zmiana LK odzwierciedla się zarówno w intensywnościach jak i energiach pasm przejść f-f. Usunięcie cząsteczki wody z najbliższego otoczenia koordynacyjnego jonu M(III) powoduje znaczny wzrost siły oscylatora zwłaszcza w przypadku przejść nadczułych.

Szczególnie ciekawe informacje uzyskano w przypadku tetrawęglanów Eu(III) w niedeuterowanych – $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_5[\text{Eu}(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_5[\text{Y}:\text{Eu}(\text{CO}_3)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz deuterowanych – $[\text{C}(\text{ND}_2)_3]_5[\text{Eu}(\text{CO}_3)_4(\text{D}_2\text{O})]\cdot 2\text{D}_2\text{O}$, $[\text{C}(\text{ND}_2)_3]_5[\text{Y}:\text{Eu}(\text{CO}_3)_4]\cdot 2\text{D}_2\text{O}$ matrycach krystalicznych. Wykazano między innymi że: w przypadku 8-koordynacyjnego kompleksu $[\text{Eu}(\text{CO}_3)_4]^{5-}$ moc oscylatora przejścia nadczułego ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ ($P_{\text{eksp}} = 54 \cdot 10^{-8}$), a także wydajność kwantowa luminescencji ($\Phi = 80\%$) przyjmują bardzo wysokie wartości.

Zaobserwowane: zmiany wartości intensywności przejść f-f oraz parametrów Ω_6 , anomalny efekt izotopowy, zmiany wydajności kwantowych luminescencji, a także stałych siłowych drgań ν_{LnO} i siły sprzężenia wibronowego, przypisano zmianom charakteru wiązania Ln-O(CO_3^{2-}). Konieczne wydawało się zatem przeprowadzenie badań teoretycznych, które pozwoliłyby w sposób bardziej ilościowy opisać naturę

³¹ B. R. Judd, *Phys. Rev.*, 1962, 127, 750–761.

³² G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, 1962, 37, 511–519.

oddziaływania Ln-O(CO₃²⁻) oraz Ln-OH₂. Na podstawie obliczeń DFT* zamkniętopowłokowych układów [La(CO₃)₄(H₂O)]⁵⁻ oraz [Lu(CO₃)₄]⁵⁻ wykazano, że wiązanie Lu-O(CO₃²⁻) można opisać jako nakładanie zhybrydowanych orbitali sp^{3.7} tlenu i 6s6p5d⁴ Lu(III), i wiązanie to jest w ~90% spolaryzowane. Obliczone wartości indeksów krotności wiązań Wiberga wskazują, że wiązanie Ln-O(CO₃²⁻) jest bardziej kowalencyjne niż Ln-O(H₂O). Można zauważyć prawie dwukrotny wzrost wartości indeksu krotności wiązania Ln-O(CO₃²⁻) przechodząc od [La(CO₃)₄(H₂O)]⁵⁻ do [Lu(CO₃)₄]⁵⁻. Obserwowany wzrost kowalencyjności wiązania jest najprawdopodobniej dodatkowym czynnikiem stabilizującym trwałość kompleksów węglanowych [Ln(CO₃)₄]⁵⁻.

Uzyskane wyniki badań monokrystalicznych tetrawęglanów Ln(III) były podstawą do identyfikacji form kompleksowych w roztworach M(III) – węglan. Badania spektroskopowe roztworów przeprowadzono w szerokim zakresie stosunków stężeń M(III):węglan, pH (10-13), mocy jonowych (μ=2-18M) oraz temperatur (275-363K) i w obecności różnych kationów (Na, K, Rb, Cs, [C(NH₂)₃]). Zaobserwowano, że położenie pasma przypisywanego drganiom ν_{CO} może być dobrym wskaźnikiem liczby koordynacyjnej jonu Ln(III) w zbadanych układach. Na tej podstawie wysunięto wniosek, że kompleksy węglanowe lantanowców od Pr(III) do Tb(III) w roztworach wodnych w temperaturze pokojowej występują najprawdopodobniej w postaci 9-koordynacyjnych form zaś kompleksy od Dy(III) do Lu(III) w postaci 8-koordynacyjnych związków. Wykazano również, że widma przejść f-f związków węglanowych Dy, Ho, Er, Tm oraz Yb w roztworach wykazują duże podobieństwo do ich odpowiedników w matrycach krystalicznych [C(NH₂)₃]₅[Ln(CO₃)₄·2H₂O]. Analogie te obejmują takie wielkości spektroskopowe jak: intensywności i energie przejść f-f jak również wartości parametrów Ω_λ. Charakterystyczne dla roztworów węglanów ciężkich lantanowców(III) jest również to, że dalsze zwiększanie stosunku węglan:Ln(III) jak i zmiany temperatury w zakresie 275-363K, tylko w niewielkim stopniu zaburzają obraz spektroskopowy przejść nadczułych. Wyniki te okazały się kluczowym argumentem przemawiającym za tym, że to właśnie kompleksy tetrawęglanowe, a nie triwęglane, w przypadku ciężkich lantanowców(III) są końcową formą kompleksową w roztworach tych układów.

Znacznie bardziej złożonym problemem okazała się analiza specyjna roztworów węglanów lekkich lantanowców(III). Nie można było bowiem stwierdzić znaczących podobieństw w obrazie spektroskopowym roztworów i odpowiadających im kryształów zawierających 9-koordynacyjne kompleksy [Ln(CO₃)₄(H₂O)]⁵⁻. Można natomiast zauważyć wyraźne analogie między widmami kryształów domieszkowanych [C(NH₂)₃]₅[Y:M(CO₃)₄·2H₂O (gdzie M=Eu, Cm) zawierających aniony kompleksowe [M(CO₃)₄]⁵⁻, a widmami odpowiednich roztworów, zwłaszcza jeśli widma roztworów mierzono w wyższych temperaturach (363K). Pomiarów czasów zaniku luminescencji poziomu ⁵D₀ pozwoliły wyznaczyć średnią liczbę cząsteczek wody skoordynowanych do jonów Eu(III) (q_{H₂O} = 1,4) i Cm(III) (q_{H₂O} = 1,8). W oparciu o uzyskane wyniki badań spektroskopowych UV-Vis, IR oraz Raman wykazano, że w roztworach węglanów Eu(III) oraz Cm(III) istnieje następująca równowaga (4):



Zauważono, że wzrost stężenia K₂CO₃ przesunął położenie równowagi reakcji (4) w lewo i jest to najprawdopodobniej związane z konkurencyjnym oddziaływaniem K⁺ – CO₃²⁻. Wpływ mocy jonowej na równowagę (4) potwierdzono stosując różne elektrolity podstawowe ([C(NH₂)₃]Cl, CsCl) [H9].

Przeprowadzono analizę widm luminescencyjnych zarejestrowanych w różnych temperaturach oraz mocach jonowych i wyznaczono wartości stałej równowagi reakcji (4). Ponieważ do opisu równowag w roztworach o wysokich mocach jonowych nie można stosować modelu Debye'a-Hückela, konieczne było zastosowanie bardziej złożonych równań w oparciu o model Pitzera.³³ Uzyskane w ten sposób wartości stałych

³³Pitzer, K.S.: *Theory: ion interaction approach: theory and data collection*. In: Pitzer, K.S. (ed.) *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2nd edn., vol. I, pp. 75–153. CRC Press, Boca Raton (1991)

* Badania DFT anionów kompleksowych [La(CO₃)₄(H₂O)]⁵⁻ oraz [Lu(CO₃)₄]⁵⁻ zostały wykonane przez P. Starynowicza w ramach grantu nr 58 Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego.

równowagi ekstrapolowane do zerowych mocy jonowych posłużyły do wyznaczenia wartości $\Delta S^0 = 82 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ i $\Delta H^0 = 31,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ reakcji (4). Dane te są jednymi z pierwszych termodynamicznych wielkości uzyskanych dla węglanów Ln(III) w zerowych mocach jonowych.³⁴ Na ich podstawie wyciągnięto wniosek, że trwałość tetrawęglanowych kompleksów M(III) wzrasta w szeregu pierwiastków f-elektronowych.

Chociaż niewątpliwym czynnikiem destabilizującym tetrawęglany M(III) jest wysoki ładunek ujemny kompleksów (-5), na trwałość tych układów wpływa przede wszystkim:

- wzrost kwasowości jonu centralnego w szeregu lantanowców;
- zmiana liczby koordynacyjnej jaką zaobserwowano między Tb(III) a Dy(III);
- dopasowanie anionów węglanowych do wymogów koordynacyjnych jonów Ln(III);
- pewien, dość znaczny jak na jony Ln(III), udział charakteru kowalencyjnego w wiązaniu Ln-O.

Podsumowanie

Najistotniejsze wnioski jakie wynikają z przeprowadzonych badań zawartych w pracach H1 i H9 są następujące:

- 1) końcową formą kompleksową w przypadku związków węglanowych M(III) (gdzie M = Ln, An) są kompleksy tetrawęglanowe;*
- 2) trwałość tetrawęglanów trójwartościwych pierwiastków f-elektronowych wzrasta wraz z liczbą porządkową metalu;*
- 3) reakcja $[\text{Eu}(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^{5-} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Eu}(\text{CO}_3)_4]^{5-} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$ jest procesem endotermicznym, a duży udział czynnika entropowego jest związany ze zmniejszeniem LK jonu Eu(III) z 9 na 8.*

AMINOFOSFONIANY Ln(III)

Prezentowane w niniejszym rozdziale wyniki badań były przedmiotem prac **H2, H5, H6** oraz **H11**

Kompleksy Ln(III)-NP₂py

Wysoka trwałość termodynamiczna kompleksów Ln(III) z ligandami poliaminopolifosfonowymi, zwykle większa niż analogicznych kompleksów karboksylowych, a przede wszystkim odkryte terapeutyczne właściwości kompleksów radionuklidu ¹⁵³Sm z EDTMP (QUADRAMET®)^{35,36} dały początek dużemu zainteresowaniu aminofosfonianami lantanowców(III) pod kątem ich wykorzystania jako potencjalnych radiofarmaceutyków,³⁵ a także czynników przesunięcia chemicznego - LIS.³⁷

Kwas nitrylotri(metylenofosfonowy) – H₆NTP jest pierwszym w szeregu homologicznym kwasem aminopolifosfonowym. Dane eksperymentalne odnośnie związków kompleksowych Ln(III) z ligandem NTP ograniczają się w głównej mierze do wyników badań potencjometrycznych,³⁸ przy czym istnieją wątpliwości zarówno co do stechiometrii tworzonych kompleksów, jak i ich trwałość w roztworach wodnych.³⁹

Przeprowadzono próby krystalizacji kompleksów Ln(III)-NTP, jednak otrzymane kryształy w postaci soli potasowej były bardzo nietrwałe. Na podstawie pomiarów dyfrakcji promieni X nie udało się uzyskać nawet zgrubnego modelu struktury krystalicznej. Z tego względu podjęto się syntezy zmodyfikowanego liganda tripodalnego, w którym jedna z grup fosfonowych została zastąpiona obojętnym podstawnikiem aromatycznymi – grupą 2-pirydylową (ligand NP₂py) [H2]. Należy jednocześnie podkreślić, że obecność chromoforu aromatycznego polepsza właściwości luminescencyjne jonów Eu(III) i Tb(III) ze względu na efekt anteny. Syntezę liganda przeprowadzono w oparciu o następujące reakcje (Schemat 3):

³⁴R. Guillaumont, T. Fanghänel, V. Neck, J. Fuger, D. A. Palmer, I. Grenthe and M. H. Rand, "Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium" Eds. F. J. Mompean, M. Illemassene, C. Domenech-Orti and K Ben Said, OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank Issy-les-Moulineaux, France 2003.

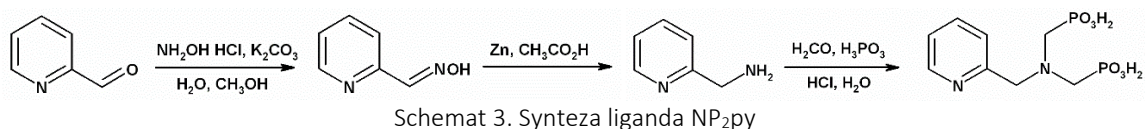
³⁵W. A. Volkert, T. J. Hoffman, *Chem. Rev.*, 1999, 99, 2269-2292

³⁶EDTMP kwas etylenodiamino-N,N,N',N'-tetrametylenofosfonowy. Pierwsze struktury krystaliczne kompleksów Ln(III)-EDTMP zostały opisane w pracach: a) A. Mondry, R. Janicki, *Dalton Trans.*, 2006, 4702-4710; b) R. Janicki, A. Mondry, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 19, 3429-3438.

³⁷N. Bansal, M. J. Germann, I. Lazar, C. R. Malloy, A. Dean Sherry, *J. Magn. Reson. Imag.*, 1992, 2, 385-391.

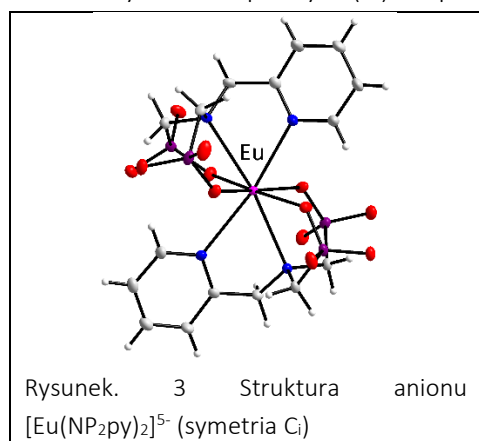
³⁸E. Kozlovski, S. Aleksandrov, L. Chesnokova, *Zh. Neorg. Khim.*, 2002, 47, 1566-1568.

³⁹K. Sawada, M. Kuribayashi, T. Suzuki, H. Miyamoto, *J. Sol. Chem.*, 1991, 20, 829-839.



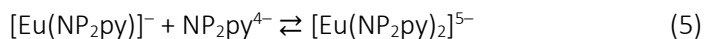
Ligand NP₂py otrzymano w postaci krystalicznej ([NH₄]₂H₂NP₂py), wyznaczono jego strukturę [H2] i określono właściwości kwasowo-zasadowe w roztworze, w oparciu o miareczkowanie spektrofotometryczne UV-vis oraz wyniki pomiarów ¹H NMR oraz ³¹P NMR w funkcji pH [H2, H6].

Otrzymano również kryształy związków [C(NH₂)₃]₅[Ln(NP₂py)₂]·12H₂O (gdzie Ln=Eu, Gd) i wyznaczono ich struktury [H6]. Należy podkreślić, że są to pierwsze przykłady struktur krystalicznych zawierających monomeryczne kompleksy Ln(III) z tripodalnym ligandem aminofosfonowym. Strukturę anionu kompleksowego



przedstawia Rysunek 3. Długości wiązań Ln-L zmieniają się w szeregu: Ln-O < Ln-N_{py} < Ln-N_{amino}. Pomimo silniejszej zasadowości atomu N_{amino} (logK = 10,9) w porównaniu do N_{py} (logK = 5,6) wiązanie Eu-N_{amino} jest o około 0,135 Å dłuższe niż Eu-N_{py}. Wynika to z długości ramion N_{amino}-C-P-O. Różnica ta ilustruje jak istotną rolę odgrywa czynnik geometryczny w tworzeniu związków kompleksowych Ln(III). Przeprowadzono badania spektroskopowe kryształu [C(NH₂)₃]₅[Eu(NP₂py)₂]·12H₂O oraz roztworów kompleksów Ln(III)-NP₂py w różnych warunkach pH i różnych stosunkach molowych Ln:NP₂py (Ln=Eu, Tb) i określono sposób koordynacji liganda NP₂py w funkcji pH. Zaobserwowano, że wzrost

wydajność efektu antenowego jest silnie skorelowany z koordynacją grupy pirydynowej do jonu Tb(III). Wykazano, że kompleks [Eu(NP₂py)₂]⁵⁻ tworzy się w roztworach układów Eu:NP₂py = 1:2, ale dopiero powyżej pH > 8. W takich warunkach stwierdzono istnienie równowagi (5):



Wyznaczona wartość logK_[Eu(NP₂py)₂] reakcji (5) wynosi 4,4±0,5. Aby móc odnieść tę wielkość do danych literaturowych uzyskanych dla kompleksów [Eu(NTA)₂]³⁻ przeprowadzono ekstrapolację wartość logK_[Eu(NP₂py)₂] do zerowych mocy jonowych w oparciu o teorię SIT.⁴⁰ Wyznaczona w ten sposób wartość wynosi logK_[Eu(NP₂py)₂]⁰ = 3,2±0,5. Analogiczna wielkość dla kompleksu [Eu(NTA)₂]³⁻ (gdzie NTA – anion nitrylotrikarboksylowy) wynosi logK_[Eu(NTA)₂]⁰ = 9,32.⁴¹ Tak znacząca różnica logK_[Eu(NTA)₂]⁰ – logK_[Eu(NP₂py)₂]⁰ = 6,1, jest dowodem na destabilizujący wpływ wysokiego ładunku ujemnego grup fosfonowych na trwałość kompleksów fosfonowych [Ln(NP₂py)₂]⁵⁻ oraz [Ln(NTP)₂]⁹⁻. Interesujące jest, że reakcji (5) towarzyszy zwiększenie liczby koordynacyjnej jonu Eu(III) najprawdopodobniej z 7 – [Eu(NP₂py)]⁻ na 8 – [Eu(NP₂py)₂]⁵⁻, i jest to jeden z powodów, dla którego reakcja (5) jest endotermiczna a entropia przyjmuje wartości ujemne (ΔH ≅ 65 kJ·mol⁻¹, ΔS ≅ -130 J·mol⁻¹·K⁻¹).⁴²

Podsumowanie

- 1) Otrzymano po raz pierwszy i scharakteryzowano strukturalnie oraz spektroskopowo monomeryczne kompleksy Ln(III) z tripodalnym ligandem aminofosfonowym NP₂py [C(NH₂)₃]₅[Ln(NP₂py)₂]·12H₂O.
- 2) Korelacja wyników badań strukturalnych i spektroskopowych pozwoliła wykazać, że aniony kompleksowe [Ln(NP₂py)₂]⁵⁻ mogą tworzyć się w roztworach wodnych jedynie w środowisku zasadowym. Reakcji tworzenia (5) kompleksu [Eu(NP₂py)₂]⁵⁻ towarzyszy wzrost LK jonu Eu(III) z 7 do 8.
- 3) Wyznaczona wartość logK_[Eu(NP₂py)₂]⁰ = 3,2±0,5 wskazuje, że wysoki ładunek ujemny grup fosfonowych znacząco destabilizuje trwałość kompleksów Ln(III) z tripodalnymi ligandami aminofosfonowymi.

⁴⁰ I. Grenthe, F. Mompean, K. Spahiu, H. Wanner „Guidelines for the extrapolation to zero ionic strength”, OECD Nuclear Energy Agency, 2013.

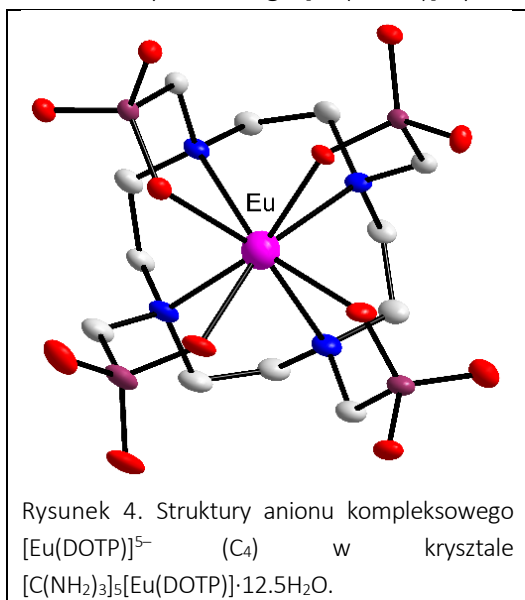
⁴¹ G. Anderegg, *Pure Appl. Chem.*, 1982, 54, 2693–2758.

⁴²Dane niepublikowane.

Kompleksy Eu(III)-DOTP

Szczególnie intensywne badania prowadzone są nad związkami kompleksowymi Ln(III) z DOTP i jego pochodnymi, bowiem ligandy te tworzą z jonami Ln(III) związki kompleksowe o rzadko spotykanej trwałości termodynamicznej i kinetycznej.^{37,43} Wartości $\log\beta_{LnDOTP}$ zmieniają się w zakresie od 27,6 (La(III)-DOTP) do 29,6 (Lu(III)-DOTP), zaś energia aktywacji zmian konformacji szkieletu tetraazacyklododekanowego wynosi aż 101 kJ/mol.⁴⁴ Dane te wskazują na ograniczoną swobodę konformacyjną liganda DOTP, a zarazem świadczą o wysokiej bierności kinetycznej tych układów. Bardzo dobra rozpuszczalność związków w wodzie, związana z wysoce ujemnym ładunkiem kompleksów, jest jednym z powodów, dla którego trudno wyizolować związki Ln(III) z DOTP w fazie krystalicznej, stąd też doniesienia literaturowe odnośnie struktur krystalicznych tych układów są nieliczne [H5].⁴⁵ Kwestią dyskusyjną jest zagadnienie, czy jon Ln(III) związany z DOTP wiąże dodatkową cząsteczkę wody w roztworze, istnieją bowiem rozbieżne doniesienia literaturowe dotyczące tego problemu.^{46,47}

Otrzymano kryształy związków o wzorach: $K_5[Eu(DOTP)] \cdot 11H_2O$, $[C(NH_2)_3]_5[Eu(DOTP)] \cdot 12.5H_2O$ i wyznaczono ich struktury [H5]. Pomimo podjętych prób krystalizacji związków Eu(III)-DOTP w różnych warunkach pH i w obecności różnych kationów (K^+ , $[C(NH_2)_3]^+$), nie stwierdzono koordynacji cząsteczek wody do jonu Eu(III). Cząsteczka H_2O położona najbliżej jonu Eu(III) znajduje się w odległości aż 4 Å. Najbliższe otoczenie jonu Eu(III) uzupełniają atomy donorowe liganda DOTP – 4 atomy O (PO_3^{2-}) i 4 atomy N. Struktura anionu kompleksowego $[Eu(DOTP)]^{5-}$ przedstawia rysunek 4.



W oparciu o uzyskane wyniki badań spektroskopowych (Uv-vis, IR) przeprowadzono analizę intensywności przejść f-f oraz drgań normalnych [H5], [H11]. Wyznaczono parametry intensywności Ω_λ z trzech różnych zbiorów mocy oscylatora (P_{eksp}) uzyskanych z widm: (1) absorpcyjnych, (2) emisyjnych oraz (3) absorpcyjnych i emisyjnych [H11]. Zastosowanie niestandardowego podejścia w parametryzacji Judda–Ofelta pozwoliło poddać krytycznej ocenie wartości parametrów Ω_λ wyznaczone jedynie na podstawie intensywności pasm emisyjnych jonu Eu(III). Wyznaczono także wydajność kwantową (Φ) zbadanych układów, która wynosi około 30%. Uzyskane wyniki strukturalne posłużyły jako wyjściowe dane do obliczeń teoretycznych przeprowadzonych dla anionu $\{K_4[Eu(DOTP)]\}^*$. W ten sposób uzyskano po raz pierwszy na drodze obliczeń *ab initio* widma przejść f-f układów molekularnych. Należy podkreślić dobrą zgodność widm teoretycznych i eksperymentalnych [H5, H11].

Przeprowadzono badania spektroskopowe UV-vis roztworów w różnych warunkach pH i temperatury [H11]. Przykładowe widma zestawiono na rysunku 5. Ze względu na ograniczoną swobodę konformacyjną liganda DOTP i bierność kinetyczną kompleksów $[Eu(DOTP)]^{5-}$, pomimo naturalnie większej dynamiki układów ciekłych w stosunku do krystalicznych, obraz spektroskopowy przejść f-f kompleksu $[Eu(DOTP)]^{5-}$ w roztworze i w kryształach jest niemalże identyczny. Główną (dominującą) formą kompleksową w roztworze jest $[Eu(DOTP)]^{5-}$, przy czym nie stwierdzono obecności kompleksów typu $[Eu(DOTP)(H_2O)]^{5-}$ [H11].

⁴³ A. D. Sherry, J. Ren, J. Huskens, E. Brücher, E. Tóth, C. F. C. G. Geraldes, M. M. C. A. Castro, W. P. Cacheris, *Inorg. Chem.* 1996,35,4604-4612.

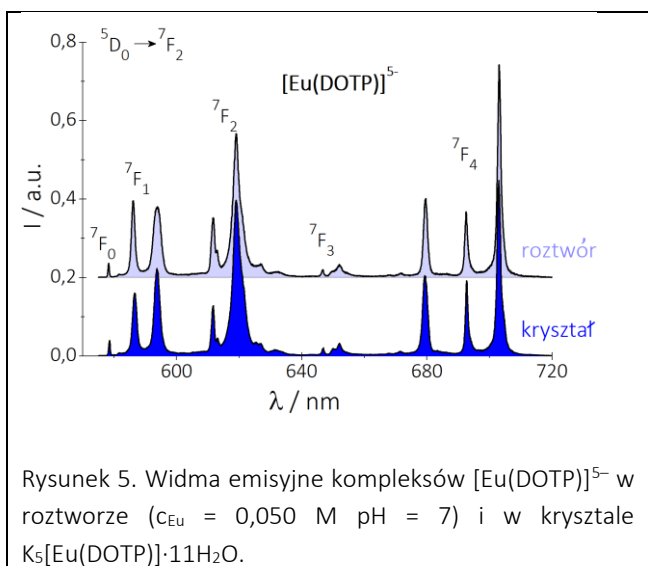
⁴⁴ C. F. G. C. Geraldes, A. D. Sherry, G. E. Kiefer, *J. Magn. Reson.*, 1992, 97, 290-304.

⁴⁵ F. AVECILLA, J. A. PETERS, C. F. G. C. GERALDES, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 4179-4186

⁴⁶ a) P. Táborský, I. Svobodová, Z. Hnatejko, P. Lubal, S. Lis, M. Försterová, P. Hermann, I. Lukeš, J. Havel, *J. Fluor.*, 2005, 15, 507-512.

⁴⁷ C. F. G. C. Geraldes, R. D. Brown, W. P. Cacheris, S. H. Koenig, A. D. Sherry, M. Spillers, *Magn. Reson. Med.*, 1989, 9,94-104.

* Obliczenia teoretyczne zostały przeprowadzone i zinterpretowane przez dr. A. Kędziorskiego z Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu.



Związki te wydały się więc modelowym przykładem do zilustrowania efektów fizycznych jakie mogą wpływać na intensywność emisji związków układów f-elektronowych w roztworze, przy zachowaniu struktury i stechiometrii kompleksu $[\text{Eu}(\text{DOTP})]^{5-}$ w zakresie temperatur 275K – 363K. Wykazano, że intensywność luminescencji zmniejsza się aż o ~30% przy wzroście temperatury od 275K do 363K. Intensywność luminescencji jest liniowo zależna od stosunku T/η (η – współczynnik lepkości dynamicznej) a zatem od współczynnika dyfuzji [H11]. Wyniki te są szczególnie istotnie, bowiem zwracają uwagę na fakt, jak dużą ostrożność należy zachować interpretując wyniki badań termodynamicznych reakcji uzyskanych

na drodze pomiarów luminescencyjnych.

Podsumowanie:

- 1) otrzymano i scharakteryzowano strukturalnie i spektroskopowo związki $\text{K}_5[\text{Eu}(\text{DOTP})] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_5[\text{Eu}(\text{DOTP})] \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$.
- 2) Ze względu na ograniczoną swobodę konformacyjną liganda DOTP, poszerzenie linii spektralnych spowodowane ograniczoną dynamiką tych układów w roztworze jest niewielkie i widma przejść f-f kompleksu $[\text{Eu}(\text{DOTP})]^{5-}$ w obydwu fazach są niemalże identyczne.
- 3) Struktura kompleksu $[\text{Eu}(\text{DOTP})]^{5-}$ w kryształach i w roztworze jest bardzo podobna, nie stwierdzono obecności form typu $[\text{Eu}(\text{DOTP})(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$.

AKWAKOMPLEKSY I POLIAMINOPOLIKARBOKSYLANY Ln(III)

Prezentowane w niniejszym rozdziale wyniki badań były przedmiotem prac H3, H4, H7, H8 i H12

Otrzymano akwakompleksy oraz poliaminokarboksylany Ln(III) w postaci monokrystalicznej (tabela 2) i wyznaczono ich struktury metodami rentgenograficznymi. We wszystkich opisanych związkach jony kompleksowe są monomeryczne. Sfera koordynacyjna jonów Ln(III) składa się z cząsteczek H_2O i/lub atomów donorowych ligandów poliaminopolikarboksylowych. Ligandy chelatujące kooordynują do jonów Ln(III) poprzez:

- 4 atomy $\text{O}(\text{CO}_2^-)$ i 2 atomy N(amino) – EDTA i CDTA;
- 4 atomy $\text{O}(\text{CO}_2^-)$, 2 atomy O(eter) i 2 atomy N(amino) – EGTA;
- 5 atomów $\text{O}(\text{CO}_2^-)$ i 3 atomy N(amino) – DTPA;
- 4 atomy $\text{O}(\text{CO}_2^-)$ i 4 atomy N(amino) – DOTA.

Z przeprowadzonych badań spektroskopowych (UV absorpcyjnych i emisyjnych) monokryształów akwakompleksów wynika, że pasma przejść f-d (Ce(III)) oraz f-f (Gd(III)) ulegają przesunięciu batochromowemu w wyniku zmniejszenia LK jonu Ln(III). Zmiana LK odzwierciedla się także w intensywnościach przejść f-d, co dodatkowo potwierdzono obliczeniami teoretycznymi [H8].

Zaproponowano zależność empiryczną (6), która w prosty sposób pozwala powiązać zmiany energii przejść $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$, $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{3/2}$ oraz $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_{7/2}$ zarejestrowanych w widmach związków kompleksowych Gd(III), z liczbą koordynacyjną jonu Gd(III) oraz rodzajem i liczbą atomów donorowych liganda [H12].

Tabela 2. Otrzymane związki kompleksowe Ln(III)

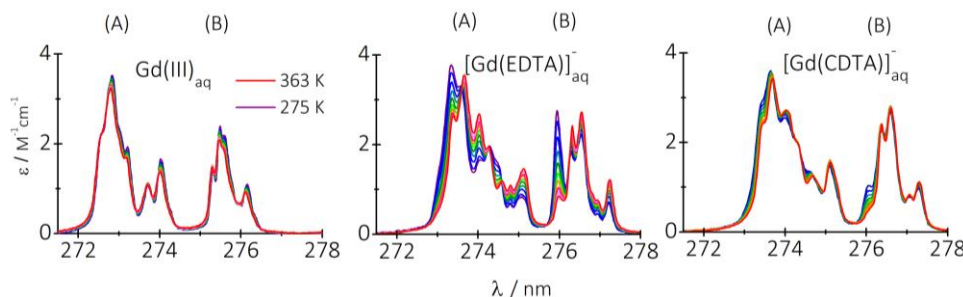
Związek	Jon kompleksowy	LK	Symetria
akwakompleksy			
[La _{0.98} Ce _{0.02} (H ₂ O) ₉](CF ₃ SO ₃) ₃ *	[Ce(H ₂ O) ₉] ³⁺	9	D _{3h}
[Y _{0.99} Ce _{0.01} (H ₂ O) ₈]Cl ₃ ·C ₁₀ H ₂₀ O ₅ *	[Ce(H ₂ O) ₈] ³⁺	8	D _{2d}
[Gd(H ₂ O) ₉](CF ₃ SO ₃) ₃	[Gd(H ₂ O) ₉] ³⁺	9	D _{3h}
[Gd(H ₂ O) ₈]Cl ₃ ·C ₁₀ H ₂₀ O ₅	[Gd(H ₂ O) ₈] ³⁺	8	D _{2d}
[Lu _{0.944} Gd _{0.066} (H ₂ O) ₈]Cl ₃ ·C ₁₂ H ₂₄ O ₆ ·4H ₂ O	[Gd(H ₂ O) ₈] ³⁺	8	D _{4d}
poliaminopolikarboksyliny			
[C(NH ₂) ₃][Gd(EDTA)(H ₂ O) ₃]	[Gd(EDTA)(H ₂ O) ₃] ⁻	9	C ₁
[C(NH ₂) ₃] ₂ [Lu _{0.981} Gd _{0.019} (EDTA)(H ₂ O) ₂]ClO ₄ ·6H ₂ O	[Gd(EDTA)(H ₂ O) ₂] ⁻	8	C ₂
[C(NH ₂) ₃][Lu _{0.995} Gd _{0.005} (CDTA)(H ₂ O) ₂]·6H ₂ O	[Gd(CDTA)(H ₂ O) ₂] ⁻	8	C ₂
[C(NH ₂) ₃][Gd(EGTA)(H ₂ O)]·2H ₂ O	[Gd(EGTA)(H ₂ O)] ⁻	9	C ₁
[C(NH ₂) ₂ (N ₂ H ₄)] [Gd(HDTPA)(H ₂ O)]·2H ₂ O	[Gd(DTPA)(H ₂ O)] ²⁻	9	C ₁
Na[Gd(DOTA)(H ₂ O)]·4H ₂ O	[Gd(DOTA)(H ₂ O)] ⁻	9	C ₄
K ₂ [Lu:Gd_{0.3%}(DOTA)]Cl·4.6H ₂ O	[Gd(DOTA)] ⁻	8	C ₄
*Związki Ce(III) otrzymano w postaci kryształów domieszkowanych, aby móc zarejestrować widma UV intensywnych przejść f-d.			

$$v_{\text{eksp.}} = v_0 - \frac{\sum \delta_i n_i}{LK} \equiv v_{\text{obl.}} \quad (6)$$

gdzie: $v_{\text{eksp.}}$ - energia przejścia $^8S_{7/2} \rightarrow ^{2S+1}L$, v_0 - energia przejścia $^8S_{7/2} \rightarrow ^{2S+1}L$ w jonie swobodnym, δ_i - parametr nefeloauksetyczny, n_i - liczba atomów donorowych danego typu, LK - liczba koordynacyjna, r_i długość wiązania Gd-L.

Chociaż dla związków Gd(III) nie stwierdzono efektu izotopowego związanego z wygaszaniem luminescencji przez oscylatory OH/OD,⁴⁸ zaobserwowano, że dla pary związków Gd(III) z tym samym ligandem, różniących się liczbą skoordynowanych cząsteczek wody, czas zaniku luminescencji poziomu $^6P_{7/2}$ jest krótszy w przypadku kompleksów o mniejszej liczbie koordynacyjnej jonu Gd(III).

Uzyskane wyniki badań strukturalnych i spektroskopowych (UV-vis) kryształów były podstawą do analizy ilościowej równowag hydratacyjnych $[\text{Ln}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_q]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Ln}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_{q-1}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ (3) w roztworach otrzymanych związków. W tym celu zmierzono widma UV związków Ce(III) i Gd(III) w roztworach wodnych o różnych stężeniach, w zakresie temperatur 275-363K. Przykładowe widma przedstawiono na rysunku 6. Z przeprowadzonych badań wynika, że w przypadku akwojonów Ce(III) i Gd(III) w temperaturze pokojowej, około 20% jonów Ce(III), a w przypadku Gd(III) aż ~85% jonów, występuje w postaci 8-koordynacyjnego kompleksu $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$.



Rysunek 6. Widma absorpcyjne UV wybranych związków Gd(III) w roztworze ($c_{\text{Gd}} = 75 \text{ mM}$, Gd:L = 1:1, pH = 7) w różnych temperaturach (275 – 363 K); (A) - $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{11/2}, ^6I_{13/2}, ^6I_{15/2}$; (B) $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{9/2}, ^6I_{17/2}$.

⁴⁸ J. L. Kropp, M. W. Windsor, *J. Chem. Phys.*, 1963, 39, 2769.

Wykazano ponadto że, wzbudzenie światłem UV kompleksu $[Ce(H_2O)_9]^{3+}$ indukuje fotodysocjację cząsteczki wody, w wyniku czego powstaje kation $[*Ce(H_2O)_8]^{3+}$, z którego następuje właściwy proces emisji światła. Wnioski te zostały również potwierdzone wynikami badań teoretycznych [H8].**

Forma 8-koordynacyjna jest zdecydowanie bardziej preferowana w roztworach związków Gd(III)-CDTA niż Gd(III)-EDTA i jest to związane z obecnością usztywniającego pierścienia cykloheksanowego w ligandzie CDTA [H12]. W roztworach pozostałych poliaminopolikarboksylanów Gd(III) stwierdzono obecność jednej dominującej formy kompleksowej ($[Gd(EGTA)(H_2O)]^-$, $[Gd(DTPA)(H_2O)]^{2-}$ oraz $[Gd(DOTA)(H_2O)]^-$) [H12]. Wyznaczone dla reakcji 3 wartości stałych równowagi (K) oraz funkcji termodynamicznych ΔH i ΔS zestawiono w tabeli 3. Należy podkreślić, że są to pierwsze eksperymentalne wyniki badań, które pozwoliły opisać ilościowo równowagi hydratacyjne w związkach Gd(III). W tabeli 3 przedstawiono również literaturowe wartości stałych szybkości wymiany wody k_{ex}^{298} .

Tabela 3. Wybrane wielkości fizyczne (χ_8 , χ_9 – ułamki molowe odpowiednio formy 8- i 9- koordynacyjnej, długości wiązań Ln-OH₂,*** r_i – relaksacyjność, ΔH , ΔS oraz k_{ex}^{298} – stała szybkości wymiany wody) zbadanych związków Ln(III)

Związek	χ_8 [%]	χ_9 [%]	Ln-OH ₂ *** [Å]	r_i [mM ⁻¹ ·s ⁻¹]	ΔH [kJ·mol ⁻¹]	ΔS [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$k_{ex}^{298} \cdot 10^{-6}$ [s ⁻¹]
Ce(III)akwojon	20	80	2,594(2)	–	11,9±0,1	26,6±1,6	–
Gd(III)akwojon	86	14	2,521(2)	11,3 [49]	-6±2	-11±6	830±95 [50]
Gd(III)-EDTA	62	38	2,506(2)	7,15 [49]	18,2±2,6	66±8	456 [51]
Gd(III)-CDTA	82	8	–	–	15,9±1,9	75±6	–
Gd(III)-EGTA	~0	~100	2,428(2)	4,41 [49]	–	–	31±2 [52]
Gd(III)-DTPA	~0	~100	2,404(3)	4,70 [49]	–	–	3,3±0,2 [53]
Gd(III)-DOTA	~0	~100	2,456(2)	4,02 [54]	–	–	4,1±0,2 [53]

***Wartości Ln-OH₂ odnoszą się do najdłuższych wiązań w wyznaczonych strukturach 9-koordynacyjnych kompleksów Ln(III) [H12].

Porównanie danych zawartych w tabeli 3 prowadzi do następujących wniosków:

- obecność różnych form hydratacyjnych w roztworze sprzyja szybkiej kinetyce wymiany wody;
- im mniejsza jest wartość ΔH reakcji dehydratacji (3), tym stała szybkości k_{ex}^{298} jest większa;
- relaksacyjność wzrasta, jeśli długość wiązania Gd-OH₂ jest większa niż 2,50 Å [H12].

Podjęto się również próby opisu równowag hydratacyjnych w szeregu lantanowców. W tym celu przeprowadzono badania układów Ln(III)-EDTA gdzie Ln=Pr [H12], Nd [H12], Sm [H12], Eu [H4,H12], Ho [H12], Er [H3].

Wykazano, że reakcja dehydratacji (3) w roztworach Ln(III)-EDTA jest endotermiczna, a ΔS przyjmuje wartości dodatnie. Zmiany ΔH i ΔS w funkcji liczby atomowej są nieregularne, natomiast ΔG zmienia się niemalże liniowo zarówno w przypadku układów Ln(III)-EDTA jak i akwakompleksów. Zaproponowano następującą zależność (7), która opisuje zmiany ΔG reakcji (3) od liczby elektronów 4fⁿ [H12]:

$$\Delta G = -1,1 \cdot n + b \quad (7)$$

gdzie n to liczba elektronów 4fⁿ, b jest stałą charakterystyczną dla danego typu związku kompleksowego. Wynika stąd, że wyznaczenie wartości ΔG reakcji (3) dla dowolnego jonu Ln(III) pozwala, w oparciu o równanie (8), określić udział form hydratacyjnych dla wszystkich pozostałych jonów Ln(III). Przykładowe diagramy udziału form hydratacyjnych kompleksów Ln(III)-EDTA i Ln(III)-CDTA w roztworze przedstawia rysunek 7. Są to pierwsze tego typu diagramy specyacyjne oparte na wynikach badań eksperymentalnych.

⁴⁹ C. A. Chang, H. G. Brittain, J. Telsler, M. F. Tweedle, *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 4468–4473.

⁵⁰ K. Micskei, D. H. Powell, L. Helm, E. Brücher, A. E. Merbach, *Magn. Reson. Chem.* 1993, 31, 1011-1020.

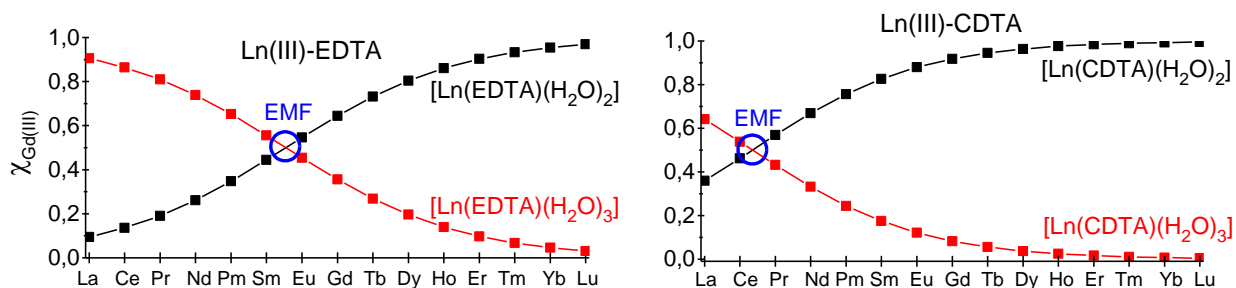
⁵¹ Jong-Hee Hwang in "Magnetic resonance characterisation of gadolinium-based contrast agents" PhD Thesis, 1990, pp. 59

⁵² S. Aime, A. Barge, A. Borel, M. Botta, S. Chemerisov, A. E. Merbach, U. Müller, D. Pubanz, *Inorg. Chem.* 1997, 36, 5104-5112

⁵³ D. H. Powell, O. M. Ni Dhuhghaill, D. Pubanz, L. Helm, Y. S. Lebedev, W. Schlaepfer, A. E. Merbach, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 9333–9346.

⁵⁴ P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurtry, R. B. Lauffer, *Chem. Rev.*, 1999, 99, 2293-2352.

** Obliczenia teoretyczne zostały przeprowadzone przez dr. V. Vellet i dr. F. Real z Uniwersytetu w Lille (Francja).

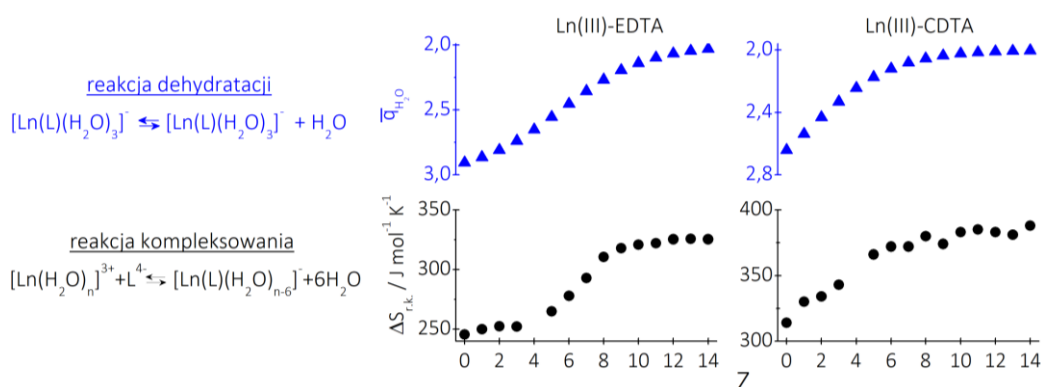


Rysunek 7. Zmiany ułamków molowych form hydratacyjnych w 298K w roztworach Ln(III)-EDTA oraz Ln(III)-CDTA. EMF to punkt przecięcia krzywych specjacji, w którym $\chi_8 = \chi_9$.

Położenie stanu równowagi (3) w szeregu lantanowców w stałej temperaturze, silnie zależy od rodzaju skoordynowanego liganda.

Widać zatem, że punkt przecięcia obydwu krzywych specjacji ($\chi_8 = f(Z)$ and $\chi_9 = f(Z) - EMF$) nie zawsze znajduje się w środku szeregu lantanowców. Można ponadto wskazać, że im mniejsza jest liczba skoordynowanych cząsteczek wody, a liczba grup donorowych danego liganda chelatującego jest większa, tym punkt EMF jest przesunięty wyraźnie w stronę cięższych lantanowców.

Wykazano również, że istnieje korelacja między zmianą $\Delta S_{r.k.}$ reakcji kompleksowania ($Ln + L \rightleftharpoons LnL$)⁵⁵ a średnią liczbą skoordynowanych do jonu Ln(III) cząsteczek wody w danej temperaturze w szeregu lantanowców. Przykładowe zależności $\bar{q}_{H_2O} = f(Z)$ ($T = 298K$) wyznaczone dla reakcji dehydratacji (3) oraz $\Delta S_{r.k.} = f(Z)$ dla reakcji kompleksowania, układów Ln(III)-EDTA i Ln(III)-CDTA przedstawiono na Rysunku 8.



Rysunek 8. Zmiany średniej liczby skoordynowanych cząsteczek wody \bar{q}_{H_2O} reakcji dehydratacji (3) oraz $\Delta S_{r.k.}$ reakcji kompleksowania w zależności od Z, na przykładzie związków Ln(III)-EDTA i Ln(III)-CDTA.

Dla danego typu układu przebieg krzywych $\bar{q}_{H_2O} = f(Z)$ oraz $\Delta S_{r.k.} = f(Z)$ jest bardzo podobny, co więcej współczynnik korelacji Pearsona między \bar{q}_{H_2O} i $\Delta S_{r.k.}$ wynosi $-0,99$ zarówno dla związków Ln(III)-EDTA jak i Ln(III)-CDTA.

Podsumowanie

- 1) W przypadku związków Gd(III) opisano po raz pierwszy równowagi hydratacyjne w funkcji temperatury i wykazano, że współistnienie trwałych termodynamicznie form hydratacyjnych w roztworze jest jednym z głównych powodów szybkiej kinetyki wymiany wody w związkach tego jonu.
- 2) Wyznaczono wartości funkcji termodynamicznych równowag hydratacyjnych związków Ln(III)_{aq}, Ln(III)-EDTA i Ln(III)-CDTA w szeregu lantanowców i zaproponowano ogólną zależność pozwalającą opisać zmiany udziału form hydratacyjnych w roztworze w całym szeregu jonów.
- 3) Wykazano, że zmiany entropii reakcji kompleksowania są silnie skorelowane ze średnią liczbą skoordynowanych do jonu Ln(III) cząsteczek H₂O.

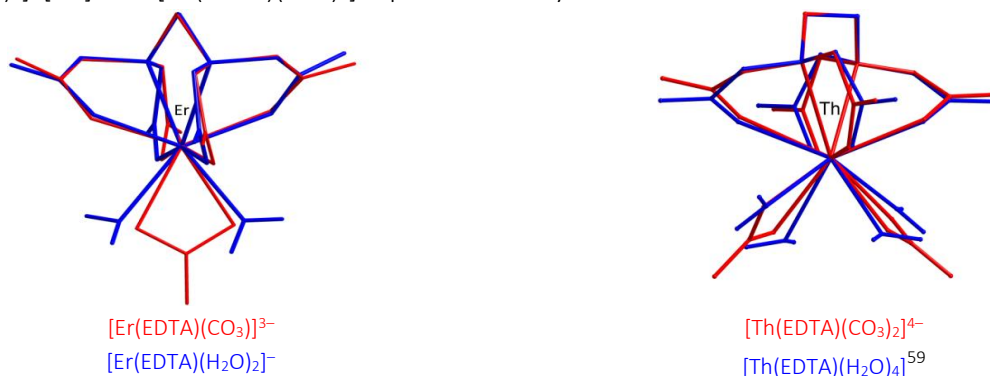
⁵⁵ G. R. Choppin, M. P. Goedken, T. F. Gritmon, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, 39, 2025-2030.

ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE POTRÓJNE M(III/IV)-EDTA-WĘGLAN

Prezentowane w niniejszym rozdziale wyniki badań były przedmiotem prac **H3** oraz **H10**

Związki potrójne typu M(III/IV)-EDTA-węglan (gdzie M=Ln lub An) są rozważane jako formy kompleksowe mogące potencjalnie zwiększać mobilność radionuklidów aktywności (III/IV) w środowisku.⁵⁶ Źródłem tego typu zanieczyszczeń mogą być ciekłe odpady jądrowe, które składowane w postaci roztworów wodnych zawierają oprócz jonów promieniotwórczych aktywności (III/IV) również szereg ligandów organicznych (EDTA, cytryniany itp.) jak i nieorganicznych (węglany, fosforany itp.).⁵⁷ Roztwory takie charakteryzują się wysokimi wartościami pH i mocy jonowych. Ze względu na wysoką radioaktywność nuklidów temperatura panująca wewnątrz zbiorników z odpadami jest znacznie wyższa od pokojowej.⁵⁸ Z tego też względu szczególnie ważne wydawało się określenie trwałości układów M(III/IV)-EDTA-węglan w różnych temperaturach. Jako modelowe związki wybrano układy zawierające jony Er(III) i Th(IV).

Otrzymano i scharakteryzowano strukturalnie dwa nowe związki o wzorach $[C(NH_2)_3]_3[Er(EDTA)(CO_3)] \cdot H_2O$ oraz $[C(NH_2)_3]_4[Th(EDTA)(CO_3)_2] \cdot 5H_2O$ [**H10**]. Struktury anionów kompleksowych $[Er(EDTA)(CO_3)]^{3-}$ oraz $[Th(EDTA)(CO_3)_2]^{4-}$ nałożone wraz z ich akwa-odpowiednikami $[Er(EDTA)(H_2O)_2]^-$ [**H3**] oraz $[Th(EDTA)(H_2O)_4]^{59}$ przedstawia Rysunek 9.



Rysunek 9. Struktury związków kompleksowych M(III/IV)-EDTA-CO₃²⁻ [**H10**] oraz M(III/IV)-EDTA-H₂O [**H3**].

Sfery koordynacyjne jonów Er(III) ($[Er(EDTA)(CO_3)]^{3-}$) i Th(IV) ($[Th(EDTA)(CO_3)_2]^{4-}$) uzupełniają, oprócz atomów donorowych liganda EDTA odpowiednio jeden lub dwa didentne aniony węglanowe. Widać zatem, że zwiększenie zarówno stopnia utlenienia jak i promienia jonu centralnego zmienia stochiometrię kompleksu potrójnego. Podstawienie dwu cząsteczek H₂O przez didentny anion CO₃²⁻ nie powoduje natomiast znaczących zmian geometrii fragmentu $[M(EDTA)]$. Można ponadto zauważyć, że układy o niższej LK jonu centralnego są mniej podatne na zmiany geometrii.

W oparciu o prosty model elektrostatyczny i uzyskane dane strukturalne oszacowano wartości energii wiązań M-O(CO₃²⁻) oraz M-OH₂ (gdzie M=Er, Th). Na tej podstawie można przypuszczać, że trwałość związków kompleksowych powinna zmieniać się w następującym szeregu: $[Er(EDTA)(CO_3)]^{3-} < [Th(EDTA)(CO_3)(H_2O)_2]^{2-} < [Th(EDTA)(CO_3)_2]^{4-}$.

Generalnie trudno porównywać właściwości spektroskopowe układów o niskiej symetrii. Aniony kompleksowe $[Er(EDTA)(CO_3)]^{3-}$ oraz $[Er(EDTA)(H_2O)_2]^-$ są jednymi z rzadko spotykanych przykładów związków o niskiej symetrii, dla których można było przeprowadzić analizę porównawczą właściwości spektroskopowych przejść f-f. Porównanie takie było możliwe ze względu na duże podobieństwo geometrii obydwu anionów kompleksowych. Zaobserwowano, że podstawienie dwu cząsteczek wody didentnym anionem węglanowym powoduje:

⁵⁶ H. Boukhalfa, S. D. Reilly, W. H. Smith, M. P. Neu, *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 5816–5823

⁵⁷ P. Thakur, J. L. Conca, G. R. Choppin, *J. Solution Chem.*, 2012, 41, 599–615.

⁵⁸ A. P. Toste, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1998, 235, 213–219.

⁵⁹ M. Fairley, D. K. Unruh, A. Donovan, S. Abeyasinghe, T. Z. Forbes, *Dalton Trans.*, 2013, 42, 13706–13714.

- zmniejszenie energii środków ciężkości multipletów $^{2S+1}L_J$ oraz wartości rozszczepień spowodowanych polem ligandów;
- około dwukrotne zwiększenie intensywności przejść nadczułych oraz wartości parametru intensywności Judda-Ofelta – Ω_2 .

Zaobserwowane zmiany intensywności przejść f-f, energii poszczególnych multipletów i ich rozszczepień w polu ligandów odzwierciedlają położenie ligandów H_2O oraz CO_3^{2-} w szeregach spektrochemicznym i nefeloauksetycznym.⁶⁰

Zastosowanie komplementarnych metod spektroskopowych (UV-Vis-NIR, ^{13}C NMR) i elektrochemicznych (potencjometria) pozwoliło śledzić zmiany stężeń każdej z form obecnych w roztworze w funkcji temperatury, dzięki czemu wyznaczono po raz pierwszy wartości funkcji termodynamicznych reakcji 9 – 11 (Tabela 4). Wykazano, że kompleks $[Er(EDTA)(H_2O)_2]^-$ ulega hydrolizie w roztworach o $pH > 8$ (reakcja 9). Porównanie intensywności przejść f-f wyznaczonych z widm roztworów Er(III)-EDTA ($pH \sim 12$) oraz kryształu $Na[Er(EDTA)(H_2O)_3] \cdot 5H_2O$, pozwoliły wykazać, że reakcji hydrolizy (9) towarzyszy wzrost LK jonu Er(III) z 8 na 9.

Tabela 4. Wielkości termodynamiczne $\log K$, ΔH [$kJ \cdot mol^{-1}$] i ΔS [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$] reakcji (9), (10) i (11)

Reakcja	$\log K$	ΔH	ΔS
(9) $[Er(EDTA)(H_2O)_2]^- + OH^- \rightleftharpoons [Er(EDTA)(OH)(H_2O)_2]^{2-}$	3,40±0,16	–	–
(10) $[Er(EDTA)(H_2O)_2]^- + CO_3^{2-} \rightleftharpoons [Er(EDTA)(CO_3)]^{3-} + H_2O$	3,66±0,07	-2,8±0,8	62±3
(11) $[Er(EDTA)(OH)(H_2O)_2]^{2-} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons [Er(EDTA)(CO_3)]^{3-} + H_2O + OH^-$	0,20±0,12	28,1±4,6	92±15

Na podstawie danych zawartych w Tabeli 4 można sformułować następujące wnioski:

- tworzenie kompleksu $[Er(EDTA)(CO_3)]^{3-}$ (reakcje 10 i 11) jest warunkowane głównie wzrostem entropii układu;
- podstawienie obojętnych cząsteczek wody didentnym anionem węglanowym jest reakcją egzotermiczną;
- podobne wartości stałych równowagi reakcji (9) oraz (10) wskazują, że proces hydrolizy jest konkurencyjny do reakcji wiązania anionu węglanowego;
- w roztworach o $pH > 10$ substytucja anionu OH^- i dwu cząsteczek wody przez anion węglanowy jest procesem endotermicznym.

Otrzymane wyniki mogą sugerować, że tworzenie trwałych kompleksów mieszanych (potrójnych) $[Ln(EDTA)(CO_3)]^{3-}$ może być powodem osłabienia właściwości kontrastujących kompleksu Gd(III)-EDTA w MRI. Wysoka trwałość kompleksów $[M(EDTA)(CO_3)_n]^{2n-2}$ może się także przyczyniać do wzrostu mobilności An(III/IV) w środowisku. Zablockowanie miejsca aktywnego w kompleksach $[M(EDTA)(H_2O)_{2n}]^{2-}$ poprzez zastąpienie cząsteczek H_2O didentnym anionem węglanowym, znacząco utrudnia hydrolizę układów M(III/IV)-EDTA- H_2O . Hydroliza tych układów powinna bowiem finalnie prowadzić do powstania trudno rozpuszczalnych osadów tlenków/wodorotlenków.

Podsumowanie

- 1) otrzymano nowe związki o wzorach: $[C(NH_2)_3]_3[Er(EDTA)(CO_3)] \cdot H_2O$ oraz $[C(NH_2)_3]_4[Th(EDTA)(CO_3)_2] \cdot 5H_2O$ i wyznaczono ich struktury krystaliczne;
- 2) wyznaczono po raz pierwszy wartości funkcji termodynamicznych reakcji tworzenia $[Er(EDTA)(CO_3)]^{3-}$ w różnych warunkach pH i wykazano, że związek jest trwały termodynamicznie w szerokim zakresie temperatur;
- 3) zaobserwowano, że hydrolizie kompleksu $[Er(EDTA)(H_2O)_2]^-$ towarzyszy wzrost liczby koordynacyjnej z 8 na 9.

⁶⁰ C. K. Jorgensen, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, 1971, 343–353.

Podsumowanie i wnioski końcowe

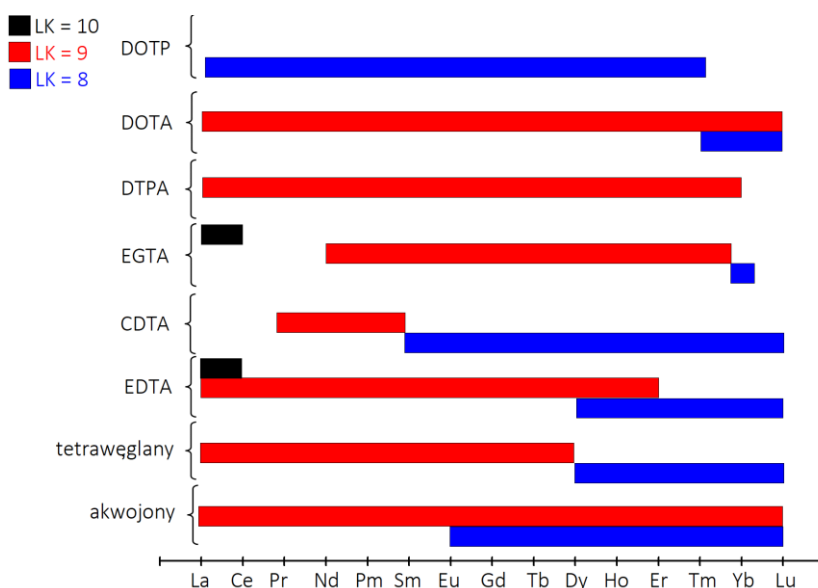
Przeprowadzone badania miały na celu analizę składu form kompleksowych związków pierwiastków f-elektronowych (Ln(III) oraz Th(IV) i Cm(III)) w roztworach wodnych w odniesieniu do równowag hydratacyjnych. Otrzymano w sumie 41 związków pierwiastków f-elektronowych z ligandami takimi jak: H₂O, CO₃²⁻, EDTA, CDTA, EGTA, DTPA, DOTA, NP₂py, DOTP w postaci monokrystalicznej, z czego 23 stanowiły nowe połączenia. Przeprowadzone badania obejmowały:

- syntezę ligandów (NP₂py) [H2,H6];
- syntezę związków kompleksowych [H1-H12];
- charakterystykę strukturalną (X-ray) i spektroskopową (UV-vis-NIR, IR, Raman, SEM) otrzymanych kryształów [H1-H12];
- charakterystykę spektroskopową (UV-vis-NIR, IR, NMR) i elektrochemiczną (potencjometria) roztworów zsyntezowanych związków w różnych warunkach (pH, μ , M:L, T) [H1-H4, H6-H12];
- analizę czynnikową widm (UV-vis-NIR) roztworów [H3, H4, H6, H8-H10, H12];
- analizę trwałości związków w roztworze w wysokich mocach jonowych w oparciu o modele teoretyczne Pitzera³³ oraz SIT [H6, H9].⁴⁰

Następstwa strukturalne zmiany liczby koordynacyjnej jonu Ln(III)

W oparciu o uzyskane wyniki badań strukturalnych [H1, H3, H5-H10, H12] i dane literaturowe⁶¹ (rysunek 10) wykazano że:

- zmiana LK jonu Ln(III) występuje w różnych miejscach szeregu jonów f-elektronowych w zależności od rodzaju liganda i jego właściwości tj: liczby atomów donorowych, swobody konformacyjnej, wymiarów przestrzennych grup donorowych (-CH₂ - PO₃²⁻) itp.;
- zmniejszenie LK jonu Ln(III) nie polega jedynie na usunięciu cząsteczki wody z najbliższego otoczenia jonu metalu, ale zmiana ta powoduje znaczące zmiany konformacji ligandów chelatowych (poliaminopolikarboksylany) lub ich przeorientowanie przestrzenne (węglany). W przypadku układów o ograniczonej swobodzie konformacyjnej liganda tj. Ln(III)-DOTA, symetria kompleksów zostaje zaburzona tylko w nieznacznym stopniu;
- zmniejszenie LK powoduje wyraźne skrócenie wiązań Ln(III)-ligand.



Rysunek 10. Zmiany LK jonu Ln(III) w zbadanych związkach.

⁶¹ C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **2016**, B72, 171-179

Następstwa spektroskopowe zmiany liczby koordynacyjnej jonu Ln(III)

Przeprowadzono systematyczne badania spektroskopowe UV-vis-NIR, IR monokrystalicznych związków. Na ich podstawie można stwierdzić, że zmiany LK odzwierciedlają się bardzo wyraźnie w widmach elektronowych przejść f-f zbadanych układów. Zaobserwowano między innymi że:

- zmniejszenie LK powoduje obniżenie energii środków ciężkości multipletów $^{2S+1}L_J$. W przypadku związków Gd(III) zaproponowano zależność empiryczną, która na podstawie zmian energii wybranych pasm w widmach UV pozwala oszacować LK jonu centralnego.
- Wartości mocy oscylatora przejść nadczułych i parametrów intensywności Judd-Ofelta Ω_λ są większe dla związków o większej LK (Ln(III)-EDTA). W przypadku związków tetrawęglanowych obserwuje się odwrotną zależność.
- Wartości luminescencyjnych czasów życia poziomów wzbudzonych (związki Gd(III) i Eu(III)) są krótsze dla układów o mniejszej LK.
- Wartości stałych siłowych drgania rozciągającego $\nu_{Ln-O(\text{węglan})}$ są większe dla układów o niższej LK.

Analiza form kompleksowych w roztworach – ilościowy opis równowag hydratacyjnych

Wyniki badań strukturalnych i spektroskopowych ciała stałego posłużyły jako modelowe dane w analizie specyjacyjnej otrzymanych związków w roztworach wodnych. Zastosowana metoda polegała na porównaniu ilościowym widm wygenerowanych z widm kryształów, z widmami roztworów zarejestrowanymi w różnych temperaturach. Na tej podstawie wyznaczono udziały form hydratacyjnych w roztworach wodnych oraz funkcje termodynamiczne reakcji dehydratacji (3), a także reakcji tworzenia kompleksów którym towarzyszy zmiana LK (reakcje 4, 5, 9, 11). Wszystkie wyznaczone wartości funkcji termodynamicznych zebrano w Tabeli 5. **Należy podkreślić, że są to jedne z nielicznych przykładów opisujących równowagi hydratacyjne w sposób ilościowy.**

Tabela 5. Wyznaczone wartości funkcji termodynamicznych ΔG^{298} , ΔH , ΔS

Reakcja	$\Delta G^{298} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Reakcje dehydratacji			
$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \rightleftharpoons [\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$	4,0±0,1	11,9±0,1	26±2
$[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \rightleftharpoons [\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$	-2,4±0,5	-6±2	-11±6
$[\text{Pr}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^- \rightleftharpoons [\text{Pr}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	3,5±0,8	20±2	57±2
$[\text{Nd}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^- \rightleftharpoons [\text{Nd}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	2,7±0,8	19±2	55±2
$[\text{Sm}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^- \rightleftharpoons [\text{Sm}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	0,5±0,8	18±2	59±2
$[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^- \rightleftharpoons [\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	-0,5±0,5	18,5±2	64±2
$[\text{Gd}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^- \rightleftharpoons [\text{Gd}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	-1,6±0,5	18,2±2	66±2
$[\text{Ho}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^- \rightleftharpoons [\text{Ho}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	-5,4±0,8	-	-
$[\text{Er}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^- \rightleftharpoons [\text{Er}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	-7,3±0,8	-	-
$[\text{Gd}(\text{CDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^- \rightleftharpoons [\text{Gd}(\text{CDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	-6,9±0,5	16±2	75±6
Reakcje, którym towarzyszy zmiana liczby koordynacyjnej			
$[\text{Er}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Er}(\text{EDTA})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$	3,40±0,16	-30,9*	-30*
$[\text{Er}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^- + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Er}(\text{EDTA})(\text{CO}_3)]^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	3,66±0,07	-2,8±0,8	62±3
$[\text{Er}(\text{EDTA})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Er}(\text{EDTA})(\text{CO}_3)]^{3-} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$	0,20±0,12	28,1±4,6	92±15
$[\text{M}(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^{5-} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{M}(\text{CO}_3)_4]^{5-} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	6,9±2	31,4±2	82±10
$[\text{Eu}(\text{NP}_2\text{py})(\text{H}_2\text{O})_{2,5}]^- + \text{NP}_2\text{py}^{4-} \rightleftharpoons [\text{Eu}(\text{NP}_2\text{py})_2]^{5-} + 2,5\text{H}_2\text{O}$	26±2	65	-130
*Wartości oszacowane na podstawie danych reakcji (10) i (11)			

Jak wynika z danych przedstawionych w Tabeli 5, reakcja dehydratacji jest procesem endotermicznym, a entropia ΔS przyjmuje wartości dodatnie. Wyjątek stanowi reakcja dehydratacji akwojonu Gd(III). Obserwowane zależności są typowe dla układów charakteryzujących się jonowym oddziaływaniem M-L.⁶² Zaproponowano zależność eksperymentalną, na podstawie której można oszacować zmiany ułamków molowych form hydratacyjnych dla danego układu Ln(III)-L w całym szeregu pierwiastków 4f-elektronowych. Udowodniono, że punkt przecięcia krzywych specjacji ($\chi_8 = f(Z)$ i $\chi_9 = f(Z) - \text{EMF}$) nie zawsze przypada w środku szeregu lantanowców. Ponadto wykazano, że im mniejsza jest liczba skoordynowanych cząsteczek wody, a liczba grup donorowych danego liganda chelatującego jest wyższa, tym punkt przecięcia krzywych specjacji (EMF) jest przesunięty wyraźnie w prawo w szeregu lantanowców.

Uzyskane wyniki są pierwszym eksperymentalnym dowodem na istnienie korelacji między zmianami ΔS reakcji kompleksowania w szeregu lantanowców, a średnią wartością skoordynowanych do jonu Ln(III) cząsteczek H₂O.

Poza wartością poznawczą uzyskanych wyników warto podkreślić również ich aspekt praktyczny. Udało się bowiem po raz pierwszy wyznaczyć dokładne wartości ułamków molowych form hydratacyjnych, które odnoszą się bezpośrednio do związków Gd(III). Wartość $q_{\text{H}_2\text{O}}$ jest jednym z głównych parametrów w ocenie efektywności działania związków Gd(III) jako czynników kontrastujących. Wykazano, że związki Gd(III)-DTPA, Gd(III)-DOTA (stosowane jako czynniki kontrastujące w MRI) oraz Gd(III)-EGTA, występują w roztworach w postaci 9-koordynacyjnych form kompleksowych. Natomiast w przypadku związków Gd(III)_{aq}, Gd(III)-EDTA i Gd(III)-CDTA w roztworach wodnych udowodniono współistnienie dwu trwałych form hydratacyjnych. Wykazano, że istnieje korelacja między termodynamiką reakcji dehydratacji, długością wiązania Gd-OH₂ a kinetyką wymiany wody w kompleksach Gd(III).

Wykazano również, że niektórym reakcjom tworzenia związków kompleksowych ([Eu(CO₃)₄]⁵⁻, [Er(EDTA)(OH)(H₂O)₂]³⁻, [Eu(NP₂py)₂]⁵⁻) towarzyszy zmiana LK jonu Ln(III).

Najważniejsze osiągnięcia

- 1) Zaproponowano ogólną metodę wyznaczania funkcji termodynamicznych równowag hydratacyjnych, która może być stosowana do wszystkich jonów f-elektronowych wykazujących przejścia f-f. Należy podkreślić, że w przypadku związków Gd(III) jest to pierwsza bezpośrednia metoda pozwalająca wyznaczyć stopień hydratacji tego jonu. Stwierdzono istnienie korelacji między termodynamiką reakcji dehydratacji, długością wiązania Gd-OH₂ a kinetyką wymiany wody w kompleksach Gd(III). Wyniki te mają szczególne znaczenie w kontekście oceny efektywności działania czynników kontrastujących w MRI.
- 2) Wykazano, że w większości przebadanych związków reakcja dehydratacji jest endotermiczna, zaś tworzenie kompleksów o niższej liczbie hydratacji jest procesem spowodowanym głównie wzrostem entropii układu. Dowiedziono, że reakcjom tworzenia niektórych kompleksów (tj. [M(CO₃)₄]⁵⁻, [M(EDTA)(CO₃)]³⁻ oraz [M(EDTA)(OH)(H₂O)₂]²⁻) towarzyszy zmiana liczby koordynacji jonu M(III).
- 3) Udowodniono, że punkt przecięcia krzywych specjacji ($\chi_8 = \chi_9 - \text{EMF}$) nie zawsze przypada w środku szeregu lantanowców. Ponadto wykazano, że im mniejsza jest liczba skoordynowanych cząsteczek wody, a liczba grup donorowych danego liganda chelatującego jest większa, tym punkt przecięcia krzywych specjacji (EMF) jest przesunięty wyraźnie w kierunku lantanowców ciężkich.

⁶² G. Schwarzenbach, *Pure Appl. Chem.*, 1970, 24, 307-334

V.IV. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

Prowadzone przez mnie badania skoncentrowane są wokół trzech następujących obszarów:

- chemia koordynacyjna związków kompleksowych jonów Ln(III) z kwasami poliaminopolifosfonowymi w kontekście ich zastosowań jako radiofarmaceutyków;
- eksperymentalny rozkład gęstości elektronowej układów zawierających wiązania P-O – w celu opisu złożonej natury wiązania P-O;
- spektroskopia UV-vis związków opartych na halogenkach jonów metali XV grupy oraz układów polijodkowych.

Badania te wpisują się tematycznie w zakres badań podstawowych, których ogólnym celem jest określenie korelacji między strukturą przestrzenną i elektronową związków a ich reaktywnością i właściwościami fotofizycznymi.

Badania układów typu Ln(III) – kwas poliaminopolifosfonowy

Początkowo moje badania, prowadzone w grupie badawczej prof. dr hab. Anny Mondry, skoncentrowane były wokół właściwości strukturalnych i spektroskopowych z związków Ln(III) z liniowymi kwasami poliaminopolifosfonowymi (EDTMP kwas etylenodiamino-N,N-N',N'-tetrametylenofosfonowy) i CDTMP (kwas trans-cykloheksano-1,2-diamino-N,N-N',N'-tetrametylenofosfonowy). Zainteresowanie tą grupą związków wynikało z ich zastosowania jako radiofarmaceutyków.

Kompleks radioizotopu $^{153}\text{Sm(III)}$ z EDTMP został opisany jako potencjalny radiofarmaceutyk przez Goeckelera i jego współpracowników już w 1987 r.⁶³ Chociaż związek ten pod nazwą Quadramet® został dopuszczony do leczenia zmian nowotworowych kości już w 1997 r, pierwsza struktura krystaliczna związku Eu(III) – EDTMP została opisana w 2006 roku w pracy: *A. Mondry, R. Janicki „From structural properties of the Eu(III) complex with ethylenediaminetetra(methylenephosphonic acid)(H₈EDTMP) towards biomedical applications.” Dalton Transactions, 2006, 4702-4710*. Należy podkreślić, że publikacja została zaliczona do 10 najistotniejszych prac z zakresu chemii bionieorganicznej przez czasopismo Dalton Transactions w 2006 r.⁶⁴

W wyniku przeprowadzonych prac udało się otrzymać i określić właściwości strukturalne i spektroskopowe szeregu kompleksów Ln(III) z EDTMP. Należy jednocześnie podkreślić, że są to jedyne opublikowane w literaturze struktury krystaliczne kompleksów lantanowców z EDTMP do tej pory.⁶⁵

Z badań tych wynika, że jon lantanowca związany jest z ligandem EDTMP poprzez cztery atomy tlenu, po jednym z każdej z grup fosfonowych i dwa atomy azotu. Wnęka koordynacyjna, to jest siódme i ósme miejsce koordynacyjne jonu Ln(III), zajęta jest przez atomy tlenu pochodzące z anionu węglanowego (Rys. 11A) lub mostkowej grupy fosfonowej (Rys. 11B). Z przeglądu danych literaturowych wynika również, że koordynacja anionu węglanowego do jonu lantanowca w obecności silnie chelatującego liganda zdarza się rzadko. W przeważającej większości przypadków wewnętrzną sferę koordynacyjną uzupełniają cząsteczki wody lub innego rozpuszczalnika.

⁶³ W. F. Goeckeler, B. Edwards, W. A. Volkert, D. E. Troutner, R. A. Holmes, J. Simon, D. Wilson, *J. Nucl. Med.* 1987, 28, 495.

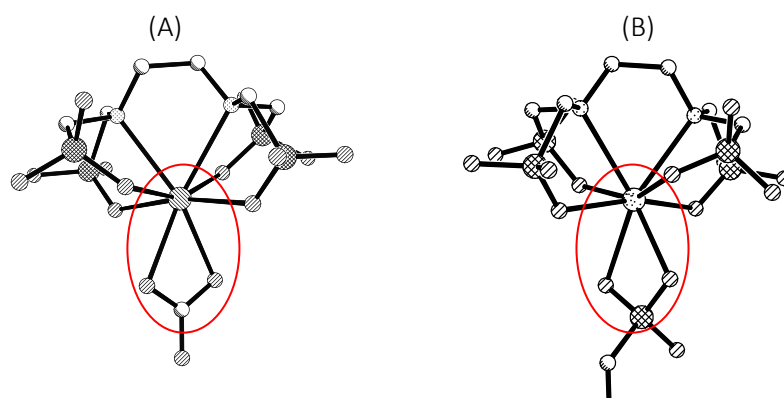
⁶⁴ <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2006/dt/b614386p>

⁶⁵ a) A. Mondry, R. Janicki, *Dalton Trans.*, 2006, 4702–4710;

b) R. Janicki, A. Mondry, *Polyhedron*, 2008, 27, 1942–1946.

c) R. Janicki, A. Mondry, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 3429–3438.


d) R. Janicki, M. Monteil, M. Lecouvey, A. Mondry, *Opt. Mater.*, 2013, 36, 259–264.



Rysunek 11. Schematyczne struktury tetrafosfonianów lantanowców:

(A) $[C(NH_2)_3]_7[Ln(EDTMP)(CO_3)] \cdot 10H_2O$, gdzie Ln= Nd, Eu, Tb;

(B) $[K_{17}H_3][Nd_4(EDTMP)_4] \cdot 36H_2O$, $K_{12}H_8[Eu_4(EDTMP)_4] \cdot 45H_2O$.⁶⁵

Jest zatem prawdopodobne, że didentny sposób koordynacji koliganda typu  w kompleksach z EDTMP może odgrywać istotną rolę w działaniu terapeutycznym tych związków. Prawdopodobnie dopasowanie przestrzenne anionu fosforanowego(V) do wnęki koordynacyjnej kompleksu $[^{153}Sm(EDTMP)]^{5-}$ oraz wysoka zasadowość atomów tlenu grup fosfonowych sprzyja silnemu oddziaływaniu kompleksu z hydroksyapatytem – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

Badanie eksperymentalne gęstości elektronowej układów zawierających wiązanie P-O

Prowadzone badania nad związkami fosfonowymi Ln(III) stały się jednym z powodów zainteresowania strukturą elektronową i naturą oddziaływania P–O w kwasie aminometylofosfonowym – będącym pierwszym homologiem kwasów poliaminopolifosfonowych. Jak bowiem wiadomo wiązanie P–O jest znacznie krótsze niż to wynika z przewidywań.⁶⁶

W tym celu we współpracy z dr hab. P. Starynowiczem przeprowadzono badania strukturalne i określono eksperymentalny rozkład gęstości elektronowej w kwasie aminometylofosfonowym za pomocą dyfrakcji promieniowania X. Badania zostały opublikowane w pracy – *R. Janicki, P. Starynowicz, „Charge density distribution in aminomethylphosphonic acid.” Acta Cryst. B, 2010, B66, 559-567.* Korelacja tych badań z wynikami obliczeń teoretycznych (DFT) pozwoliła wyciągnąć następujące wnioski odnośnie do natury wiązania P–O:

- wiązanie P–O jest silnie spolaryzowane;
- hybrydyzacja fosforu – sp^3 (brak udziału orbitali typu d);
- skrócenie wiązań P–O w porównaniu do wartości przewidywanych jest skutkiem silnego efektu hiperkoniugacji;
- brak oddziaływania typu π w wiązaniu P–O.

Badanie spektroskopowe (UV-vis) układów halogenkowych jonów metali XV grupy oraz układów polijodkowych

We współpracy z dr hab. A. Piechą oraz prof. R. Jakubasem z Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego prowadziłem badania nad właściwościami absorpcyjnymi i emisyjnymi układów opartych na halogenkowych kompleksach metali XV grupy. Materiały hybrydowe organiczno-nieorganiczne oparte na tego typu związkach wykazują szereg bardzo ciekawych właściwości, z których jedną z najważniejszych są ferroelektryczność oraz nieliniowe właściwości optyczne.

⁶⁶ V. Schomaker, V. D. P. Stevenson, J. Am. Chem. Soc. 1941, 63, 37–40.

Badania spektroskopowe UV-vis związków halogenkach Sb(III) i Bi(III) o wzorze ogólnym $R_aM_bX_{3b+a}$ (gdzie R - kation organiczny; M = Sb, Bi; X = Cl, Br, I) w szerokim zakresie temperatur 4K-300K pozwoliły wskazać korelacje między zmianą struktury podsieci anionowej, zbudowanej z odkształconych oktaedrycznych jednostek $[MX_6]$, a strukturą elektronową związków.

W oparciu o model orbitali molekularnych wykazano, że w wyniku przejścia fazowego zwiększenie długości wiązania M-X (w pozycji aksjalnej odkształconego oktaedru) powoduje obniżenie energii orbitalu $1a'^*$ (HOMO) kompleksu w wyniku czego pasmo przypisywane przejściu $1A' \rightarrow 3A'$ ulega batochromowemu przesunięciu. Badania zostały opublikowane w pracach M. Wojciechowska, P. Szklarz, A. Białońska, J. Baran, R. Janicki, W. Medycki, P. Durlak, A. Piecha-Bisiorek, R. Jakubas, Cryst. Eng. Comm., 2016, 18, 6184-6194; Piecha-Bisiorek, A. Gągor, R. Jakubas, A. Ciżman, R. Janicki, W. Medycki, Inorg. Chem. Front., 2017, 4, 1281-1286.

Przeprowadzono również badania UV-vis układów polijodkowych w szerokim zakresie temperatur 150K – 300K. Na ich podstawie wykazano, że w związku o wzorze ogólnym $[C_3N_2H_5^+]_2[I^-I_3^-]$ w ciele stałym zachodzi przejście fazowe typu $[I^-I_3^-] \leftrightarrow [I_4^{2-}]$, a kierunek tego procesu jest warunkowany temperaturą (M. Węctawik, P. Szklarz, W. Medycki, R. Janicki, A. Piecha-Bisiorek, P. Zieliński, R. Jakubas, Dalton Transactions, 2015, 44, 18447-18458.)

