

## Electronic Supplementary Information.

Table S1.  $[\text{Cu}^{2+}]$ -Independence of  $\text{LnDO}_2\text{A}^+$  Dissociation Kinetics<sup>a</sup>.

| $k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$ | $10^3 \times [\text{Cu}^{2+}], \text{mol dm}^{-3}$ |                                  |                                  |                                  |                                  |
|---------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Ln                              | 1.0                                                | 2.0                              | 3.0                              | 4.0                              | 5.0                              |
| La                              | $(3.99 \pm 0.72) \times 10^{-4}$                   | $(3.85 \pm 0.68) \times 10^{-4}$ | $(4.03 \pm 0.89) \times 10^{-4}$ | $(3.99 \pm 0.90) \times 10^{-4}$ | $(3.98 \pm 0.77) \times 10^{-4}$ |
| Eu                              | $(2.50 \pm 0.49) \times 10^{-5}$                   | $(2.44 \pm 0.51) \times 10^{-5}$ | $(2.54 \pm 0.59) \times 10^{-5}$ | $(2.54 \pm 0.63) \times 10^{-5}$ | $(2.58 \pm 0.58) \times 10^{-5}$ |
| Lu                              | $(4.62 \pm 1.41) \times 10^{-6}$                   | $(4.38 \pm 1.46) \times 10^{-6}$ | $(4.64 \pm 1.43) \times 10^{-6}$ | $(4.10 \pm 0.63) \times 10^{-6}$ | $(4.53 \pm 0.18) \times 10^{-6}$ |

<sup>a</sup>pH=4.70 (La), 4.5(Eu/Lu) ;  $[\text{LnDO}_2\text{A}^+]=5.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{Acetate}]=5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\mu=0.1[\text{LiClO}_4]$ .

Table S2. Observed Rate Constants of Effect of Acetate Concentration on  $\text{LnDO}_2\text{A}^+$  Dissociation Kinetics<sup>a</sup>

| $k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1} \setminus \text{Ln(III)}$ |     | La                               | Eu                               | Er                               | Lu                               |
|----------------------------------------------------------|-----|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| $10^3 \times$<br>[acetate],<br>$\text{mol dm}^{-3}$      | 1.0 | $(1.96 \pm 0.38) \times 10^{-4}$ | $(6.69 \pm 0.53) \times 10^{-6}$ | $(4.90 \pm 0.25) \times 10^{-6}$ | $(1.57 \pm 0.08) \times 10^{-6}$ |
|                                                          | 2.0 | $(3.25 \pm 0.61) \times 10^{-4}$ | $(1.11 \pm 0.04) \times 10^{-5}$ | $(5.38 \pm 0.27) \times 10^{-6}$ | $(2.37 \pm 0.02) \times 10^{-6}$ |
|                                                          | 3.0 | $(4.22 \pm 0.67) \times 10^{-4}$ | $(1.37 \pm 0.11) \times 10^{-5}$ | $(7.21 \pm 0.93) \times 10^{-6}$ | $(2.68 \pm 0.22) \times 10^{-6}$ |
|                                                          | 4.0 | $(5.58 \pm 1.28) \times 10^{-4}$ | $(1.70 \pm 0.12) \times 10^{-5}$ | $(7.43 \pm 0.37) \times 10^{-6}$ | $(1.94 \pm 0.03) \times 10^{-6}$ |
|                                                          | 5.0 | $(6.40 \pm 1.27) \times 10^{-4}$ | $(1.99 \pm 0.05) \times 10^{-5}$ | $(8.19 \pm 0.02) \times 10^{-6}$ | $(3.18 \pm 0.75) \times 10^{-6}$ |

<sup>a</sup>pH=4.61,  $[\text{LnDO}_2\text{A}^+]=5.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{Acetate}]= (1.0-5.0) \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}]=1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\mu=0.1$ .

Table S3. The  $k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$  Values of  $\text{LnDO}_2\text{A}^+$  Dissociation Reactions at Various  $[\text{H}^+]$ . Temperature Range:  $19-41^\circ\text{C}$ .  $[\text{LnDO}_2\text{A}^+]=5.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}]=1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{Acetate}]=5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\mu=0.1$ .

|                  |                    | $10^5 \times [\text{H}^+], \text{mol dm}^{-3}$ |                                  |                                  |                                  |                                  |                                  |
|------------------|--------------------|------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| $\text{Ln}^{3+}$ | $T/^\circ\text{C}$ | 1.0                                            | 2.0                              | 4.0                              | 8.0                              | 16                               | 24                               |
| La               | 19                 | $(2.16 \pm 0.10) \times 10^{-4}$               | $(3.25 \pm 0.16) \times 10^{-4}$ | $(4.97 \pm 0.80) \times 10^{-4}$ | $(5.92 \pm 0.30) \times 10^{-4}$ | $(8.39 \pm 0.80) \times 10^{-4}$ | $(1.08 \pm 0.05) \times 10^{-3}$ |
|                  | 25                 | $(3.67 \pm 0.50) \times 10^{-4}$               | $(6.09 \pm 0.13) \times 10^{-4}$ | $(7.99 \pm 0.76) \times 10^{-4}$ | $(1.04 \pm 0.14) \times 10^{-3}$ | $(1.45 \pm 0.11) \times 10^{-3}$ | $(1.80 \pm 0.02) \times 10^{-3}$ |
|                  | 33                 | $(6.02 \pm 0.42) \times 10^{-4}$               | $(9.74 \pm 0.49) \times 10^{-4}$ | $(1.32 \pm 0.07) \times 10^{-3}$ | $(1.92 \pm 0.10) \times 10^{-3}$ | $(2.38 \pm 0.20) \times 10^{-3}$ | $(2.98 \pm 0.15) \times 10^{-3}$ |
|                  | 41                 | $(1.15 \pm 0.02) \times 10^{-3}$               | $(1.68 \pm 0.08) \times 10^{-3}$ | $(2.42 \pm 0.01) \times 10^{-3}$ | $(3.25 \pm 0.16) \times 10^{-3}$ | $(4.21 \pm 0.04) \times 10^{-3}$ | $(4.93 \pm 0.25) \times 10^{-3}$ |
| Pr               | 19                 | $(1.85 \pm 0.35) \times 10^{-5}$               | $(3.34 \pm 0.17) \times 10^{-5}$ | $(4.30 \pm 0.64) \times 10^{-5}$ | $(6.53 \pm 0.33) \times 10^{-5}$ | $(8.41 \pm 1.12) \times 10^{-5}$ | $(1.14 \pm 0.06) \times 10^{-4}$ |
|                  | 25                 | $(3.38 \pm 0.35) \times 10^{-5}$               | $(5.42 \pm 0.32) \times 10^{-5}$ | $(7.67 \pm 0.13) \times 10^{-5}$ | $(1.08 \pm 0.02) \times 10^{-4}$ | $(1.47 \pm 0.09) \times 10^{-4}$ | $(1.72 \pm 0.22) \times 10^{-4}$ |

|    |    |                                  |                                  |                                  |                                  |                                  |                                  |
|----|----|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|    | 33 | $(5.92 \pm 1.73) \times 10^{-5}$ | $(7.65 \pm 0.38) \times 10^{-5}$ | $(1.26 \pm 0.23) \times 10^{-4}$ | $(1.54 \pm 0.08) \times 10^{-4}$ | $(2.26 \pm 0.28) \times 10^{-4}$ | $(2.44 \pm 0.12) \times 10^{-4}$ |
|    | 41 | $(1.13 \pm 0.09) \times 10^{-4}$ | $(1.50 \pm 0.07) \times 10^{-4}$ | $(2.36 \pm 0.14) \times 10^{-4}$ | $(2.88 \pm 0.14) \times 10^{-4}$ | $(4.04 \pm 0.06) \times 10^{-4}$ | $(4.76 \pm 0.24) \times 10^{-4}$ |
| Eu | 19 | $(3.42 \pm 0.17) \times 10^{-6}$ | $(7.75 \pm 0.18) \times 10^{-6}$ | $(1.17 \pm 0.06) \times 10^{-5}$ | $(1.78 \pm 0.06) \times 10^{-5}$ | $(2.41 \pm 0.01) \times 10^{-5}$ | $(3.29 \pm 0.37) \times 10^{-5}$ |
|    | 25 | $(1.19 \pm 0.43) \times 10^{-5}$ | $(2.07 \pm 0.65) \times 10^{-5}$ | $(2.92 \pm 1.02) \times 10^{-5}$ | $(4.27 \pm 1.71) \times 10^{-5}$ | $(5.86 \pm 1.63) \times 10^{-5}$ | $(7.38 \pm 1.44) \times 10^{-5}$ |
|    | 33 | $(1.55 \pm 0.08) \times 10^{-5}$ | $(3.11 \pm 0.58) \times 10^{-5}$ | $(4.08 \pm 0.20) \times 10^{-5}$ | $(6.46 \pm 0.28) \times 10^{-5}$ | $(8.61 \pm 0.43) \times 10^{-5}$ | $(1.15 \pm 0.14) \times 10^{-4}$ |
|    | 41 | $(3.11 \pm 0.16) \times 10^{-5}$ | $(5.91 \pm 1.04) \times 10^{-5}$ | $(7.61 \pm 0.38) \times 10^{-5}$ | $(1.27 \pm 0.30) \times 10^{-4}$ | $(1.66 \pm 0.07) \times 10^{-4}$ | $(2.18 \pm 0.57) \times 10^{-4}$ |
| Er | 19 | $(2.92 \pm 0.15) \times 10^{-6}$ | $(4.46 \pm 0.98) \times 10^{-6}$ | $(8.81 \pm 0.44) \times 10^{-6}$ | $(1.42 \pm 0.10) \times 10^{-5}$ | $(2.41 \pm 0.12) \times 10^{-5}$ | $(3.21 \pm 0.18) \times 10^{-5}$ |
|    | 25 | $(5.68 \pm 2.06) \times 10^{-6}$ | $(7.83 \pm 2.98) \times 10^{-6}$ | $(1.49 \pm 0.02) \times 10^{-5}$ | $(2.35 \pm 0.25) \times 10^{-5}$ | $(3.86 \pm 0.54) \times 10^{-5}$ | $(5.30 \pm 0.74) \times 10^{-5}$ |
|    | 33 | $(1.05 \pm 0.28) \times 10^{-5}$ | $(1.64 \pm 0.30) \times 10^{-5}$ | $(2.96 \pm 0.47) \times 10^{-5}$ | $(4.78 \pm 0.95) \times 10^{-5}$ | $(7.58 \pm 1.85) \times 10^{-5}$ | $(9.71 \pm 2.38) \times 10^{-5}$ |
|    | 41 | $(2.12 \pm 0.11) \times 10^{-5}$ | $(3.98 \pm 0.04) \times 10^{-5}$ | $(8.13 \pm 0.41) \times 10^{-5}$ | $(1.27 \pm 0.14) \times 10^{-4}$ | $(1.81 \pm 0.09) \times 10^{-4}$ | $(2.55 \pm 0.36) \times 10^{-4}$ |
| Lu | 25 | $1.13 \times 10^{-6}$            | $1.95 \times 10^{-6}$            | $3.27 \times 10^{-6}$            | $5.58 \times 10^{-6}$            | $8.98 \times 10^{-6}$            | $1.20 \times 10^{-5}$            |

Table S4. The  $k_{\text{obs}}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) Values of LnDO2A Dissociation Reactions at Various  $[\text{H}^+]$ . pH Range: 1.75~2.65; Temperature Range: 19~41 °C.  $[\text{LnDO2A}^+] = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .  $[\text{cresol red}] = 4.17 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{LiClO}_4 (\mu=0.1)$ .

|    |      | $[\text{H}^+], \text{mol dm}^{-3}$ |                                  |                                  |                                  |                                  |
|----|------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Ln | T/°C | 0.002884                           | 0.005769                         | 0.0115                           | 0.0231                           | 0.0346                           |
| La | 25   | $(6.89 \pm 0.63) \times 10^{-3}$   | $(1.35 \pm 0.05) \times 10^{-2}$ | $(3.09 \pm 0.18) \times 10^{-2}$ | $(4.87 \pm 0.39) \times 10^{-2}$ | $(1.77 \pm 0.25) \times 10^{-1}$ |
| Pr | 19   | $(7.77 \pm 1.65) \times 10^{-4}$   | $(1.27 \pm 0.11) \times 10^{-3}$ | $(2.89 \pm 0.61) \times 10^{-3}$ | $(5.37 \pm 0.42) \times 10^{-3}$ |                                  |
|    | 25   | $(1.16 \pm 0.14) \times 10^{-3}$   | $(2.20 \pm 0.15) \times 10^{-3}$ | $(3.96 \pm 0.17) \times 10^{-3}$ | $(8.53 \pm 1.26) \times 10^{-3}$ |                                  |
|    | 33   | $(1.66 \pm 0.35) \times 10^{-3}$   | $(3.24 \pm 1.04) \times 10^{-3}$ | $(6.09 \pm 0.34) \times 10^{-3}$ | $(2.25 \pm 0.29) \times 10^{-2}$ |                                  |
|    | 41   | $(2.31 \pm 0.56) \times 10^{-3}$   | $(5.44 \pm 0.70) \times 10^{-3}$ | $(1.28 \pm 0.14) \times 10^{-2}$ | $(2.27 \pm 0.29) \times 10^{-2}$ |                                  |
| Eu | 19   | $(2.32 \pm 0.06) \times 10^{-4}$   | $(4.60 \pm 0.61) \times 10^{-4}$ | $(8.80 \pm 1.48) \times 10^{-4}$ | $(3.01 \pm 1.01) \times 10^{-3}$ |                                  |
|    | 25   | $(4.37 \pm 0.31) \times 10^{-4}$   | $(1.05 \pm 0.10) \times 10^{-3}$ | $(2.10 \pm 0.27) \times 10^{-3}$ | $(4.51 \pm 0.49) \times 10^{-3}$ |                                  |
|    | 33   | $(7.45 \pm 0.88) \times 10^{-4}$   | $(1.71 \pm 0.26) \times 10^{-3}$ | $(3.84 \pm 0.68) \times 10^{-3}$ | $(7.17 \pm 1.86) \times 10^{-3}$ |                                  |
|    | 41   | $(1.40 \pm 0.03) \times 10^{-3}$   | $(3.33 \pm 0.37) \times 10^{-3}$ | $(7.05 \pm 1.68) \times 10^{-3}$ | $(1.49 \pm 0.40) \times 10^{-2}$ |                                  |
| Er | 19   | $(5.72 \pm 5.03) \times 10^{-4}$   | $(1.20 \pm 1.27) \times 10^{-3}$ | $(1.79 \pm 1.79) \times 10^{-3}$ | $(2.44 \pm 1.79) \times 10^{-3}$ |                                  |
|    | 25   | $(9.80 \pm 0.49) \times 10^{-4}$   | $(2.32 \pm 0.81) \times 10^{-3}$ | $(3.13 \pm 0.80) \times 10^{-3}$ | $(5.38 \pm 0.45) \times 10^{-3}$ |                                  |
|    | 33   | $(1.59 \pm 0.56) \times 10^{-3}$   | $(3.43 \pm 2.10) \times 10^{-3}$ | $(6.83 \pm 2.60) \times 10^{-3}$ | $(1.31 \pm 0.08) \times 10^{-2}$ |                                  |
|    | 41   | $(3.17 \pm 0.06) \times 10^{-3}$   | $(8.68 \pm 0.87) \times 10^{-3}$ | $(1.44 \pm 0.31) \times 10^{-2}$ | $(2.53 \pm 0.51) \times 10^{-2}$ |                                  |
| Lu | 19   | $(6.36 \pm 2.32) \times 10^{-5}$   | $(1.23 \pm 0.26) \times 10^{-4}$ | $(2.13 \pm 0.14) \times 10^{-4}$ | $(3.43 \pm 0.27) \times 10^{-4}$ |                                  |
|    | 25   | $(1.09 \pm 0.05) \times 10^{-4}$   | $(1.92 \pm 0.04) \times 10^{-4}$ | $(3.31 \pm 0.13) \times 10^{-4}$ | $(4.90 \pm 0.69) \times 10^{-4}$ |                                  |
|    | 33   | $(2.05 \pm 0.17) \times 10^{-4}$   | $(4.11 \pm 0.05) \times 10^{-4}$ | $(8.98 \pm 1.25) \times 10^{-4}$ | $(2.04 \pm 0.24) \times 10^{-3}$ |                                  |
|    | 41   | $(4.10 \pm 0.75) \times 10^{-4}$   | $(8.38 \pm 0.16) \times 10^{-4}$ | $(1.67 \pm 0.34) \times 10^{-3}$ | $(3.73 \pm 0.29) \times 10^{-3}$ |                                  |