

УДК 546.65+548.736

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЦЕТАТОВ И ПИВАЛАТОВ ЦЕРИЯ (III) И ЕВРОПИЯ (III) С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ

И.А. Мартынова, С.В. Кардашев, Н.П. Кузьмина

(кафедра неорганической химии, e-mail: irinamartynova87@gmail.com)

Состав разнолигандных комплексов ацетатов и пивалатов церия(III) и европия(III) с моноэтаноломином определяются условиями синтеза и природой карбоксилатного лиганда. Выделены твердые комплексы $[\text{Ln}(\text{Piv})_3(\text{MEA})_x]$, где Ln – Ce, Eu; HPiv – 2,2-диметилпропионовая (пивалевая) кислота; $x = 1; 1,5$, а также гелеобразные гидроксокомплексы $[\text{Ln}(\text{Carb})_{n-x-y}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_y(\text{MEA})_w(\text{H}_2\text{O})_z]$, где Ln – Ce, $n = 4$; Ln – Eu, $n = 3$; HCarb – уксусная кислота (HAcet) или HPiv, в которых значение коэффициентов x, y, w, z зависит от условий синтеза и термообработки. Полученные соединения охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, ПМР, элементным и термическим анализами, MALDI-MS. Для характеристики процессов, протекающих в растворах, использован метод ESI-MS.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, карбоксилаты, разнолигандные комплексы, моноэтанолламин.

В современной литературе существует достаточно большое число публикаций, где упоминаются этаноламины, в первую очередь, моноэтанолламин (МЕА, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), диэтанолламин (DEA) и триэтанолламин (TEA). Основная часть этих публикаций посвящена применению этаноламинов как реагентов в органическом синтезе, в качестве поглотителей CO_2 в биоорганической химии, в медицине, например [1–3]. Этаноламины активно используются для решения задач синтеза новых материалов и их прекурсоров. Так, МЕА выступает в роли золь-образующего агента при синтезе золь-гель методом тонких пленок оксида цинка [4], нанокристаллов и нанопорошков различного состава, например, нанокристаллов $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ [5] и нанопорошков $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $(\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ [6]. Эффективность такого использования МЕА обусловлена присущими ему свойствами слабого основания ($\text{p}K_{\text{B}} = 4,75$), сравнимого по силе с водным раствором аммиака. В то же время МЕА может выступать как O,N-донорный лиганд в нейтральной или депротонированной формах в координационных соединениях (КС) 3d-элементов. В работе [7] описан синтез комплексов состава



где bpe – 1,2-бис-4-пиридилэтан. В этих комплексах моноэтанолламин депротонирован. В то же время имеются данные о разнолигандных комплексах

(РЛК), в состав которых МЕА входит как нейтральная молекула, например,



где $\text{H}_{-1}\text{pap} = \text{N,N}'$ -бис-2-гидроксииминопропионил-1,3-диаминопропан) [8].

Таким образом, по отношению к 3d-элементам моноэтанолламин может выступать как щелочь, нейтральный или анионный аминокислотный лиганд. До недавнего времени в литературе сведения о соединениях редкоземельных элементов (РЗЭ) с моноэтаноломином ограничивались лишь данными об образовании аминокислотных комплексов при взаимодействии МЕА с изопророксидами или безводными галогенидами в абсолютированной среде [9, 10]. Насколько нам известно, других сведений о соединениях РЗЭ с МЕА в литературе нет.

Мы использовали МЕА как золь-образующий агент для получения тонких пленок CeO_2 методом химического осаждения из раствора (*Metal Organic Chemical Solution Deposition, MOCSD*) [11]. При этом было показано, что взаимодействие ацетата Ce^{3+} с МЕА в неабсолютированных условиях приводит к образованию разнолигандных гидроксокомплексов Ce^{4+} , содержащих МЕА. В работе [12] описана структура уникального моноядерного разнолигандного комплекса



где $\text{HPiv} = 2,2$ -диметилпропионовая (пивалева) кислота. Образование этого комплекса свидетельствует о том, что МЕА по отношению к карбоксилатам Се(III) может выступать не только как гидролизующий агент, создающий условия для окисления Се(III)/(IV), но и как O,N-донорный лиганд. Выявление условий, в которых проявляются различные функции МЕА как лиганда, представляет интерес не только для координационной химии РЗЭ, но и в перспективе использования соединений РЗЭ с МЕА в качестве прекурсоров в методе МОСДС.

В данной работе изучены особенности взаимодействия МЕА с карбоксилатами РЗЭ $[\text{Ln}(\text{Carb})_3 \cdot \text{L}_x]$ ($\text{Ln} = \text{Ce(III)}, \text{Eu(III)}$; $\text{HCarb} - \text{уксусная кислота (HAcet)}, \text{HPiv}$; $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{HCarb}$) в неабсолютированных органических растворителях. Опробованы различные варианты синтеза РЛК карбоксилатов Се(III)/Eu(III) с моноэтаноламином. Продукты взаимодействия охарактеризованы данными ПМР-, ИК-спектроскопии, элементного, термического и масс-спектрометрических методов анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты

В качестве исходных реагентов были использованы: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («ч.»), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («х.ч.»), 25%-й водный раствор NH_3 («ч.д.а.»), уксусная кислота («х.ч.»), пивалева кислота («ч.»), $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{O}$ («х.ч.»), $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ («Sigma-Aldrich», 99%).

Растворители – CH_3OH (MeOH) («ч.»), *n*-гексан («ч.д.а.»), CH_3CN (MeCN) («ч.д.а.»).

Ацетат церия ($\text{Ce}(\text{Acet})_3 \cdot 2\text{HAcet}$) получали по методике [13] взаимодействием $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с уксусной кислотой в среде уксусного ангидрида при кипячении. Величина эффективного магнитного момента полученного продукта составила 2,4 мБ. Содержание церия в полученном соединении определяли гравиметрически. Для $\text{CeC}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_{10}$ (437) рассчитано: 32,04% Се; найдено: 32,0% Се.

Пивалат церия состава $[\text{Ce}(\text{Piv})_3 \cdot 3\text{HPiv}]_2$ получали по методике [14] взаимодействием водных растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6,9 ммоль) и аммонийной соли пивалева кислоты (27,6 ммоль) с последующей перекристаллизацией полученного продукта из 5%-го раствора HPiv в *n*-гексане. Для $\text{Ce}_2\text{C}_{60}\text{H}_{114}\text{O}_{24}$ (1498) рассчитано (%): С (48,1), Н (7,6), Се (18,7); найдено (%): С (48,0), Н (7,4), Се (18,6).

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2962, 2931, 2907, 2872 $\nu(\text{CH})$; 1684 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1583, 1544 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$; 1461; 1407 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$; 1220, 1031 $\nu(\text{C}-\text{O})$; 939, 897, 804, 791 $\nu(\text{C}-\text{C})$.

Ацетат европия ($\text{Eu}(\text{Acet})_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$) получен при взаимодействии Eu_2O_3 (6,2 ммоль) с уксусной кислотой (37,4 ммоль) в воде при кипячении с последующим упариванием полученного раствора на воздухе. Для $\text{EuC}_6\text{H}_{20}\text{O}_{11,5}$ (428) рассчитано: 35,59% Eu; найдено: 35,4% Eu.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3276–3181 $\nu(\text{OH})$; 1535 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$; 1450; 1411 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$; 1353; 1050, 1022 $\nu(\text{C}-\text{O})$; 961, 939 $\nu(\text{C}-\text{C})$.

Пивалат европия ($\text{Eu}(\text{Piv})_3 \cdot 0,5\text{HPiv}$) получали взаимодействием карбоната европия (3,92 ммоль) с пивалева кислотой (46,8 ммоль) в водной среде при кипячении с обратным холодильником в течение 3 ч. Для $\text{EuC}_{17,5}\text{H}_{32}\text{O}_7$ (506) рассчитано: 30,12% Eu; найдено: 30,0% Eu.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2963, 2873 $\nu(\text{CH})$; 1681 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1525 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$; 1418 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$; 1032 $\nu(\text{C}-\text{O})$; 938, 903, 868, 813, 792 $\nu(\text{C}-\text{C})$.

Методы исследования и анализа

Содержание углерода, водорода и азота определяли методом элементного микроанализа на С,Н,N-анализаторе кафедры органической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

ИК-спектры твердых образцов записывали в режиме нарушенного полного внутреннего отражения на приборе «Perkin Elmer SpectrumOne FTIR» в области 4000–380 см^{-1} .

Масс-спектры с лазерной десорбционной ионизацией (MALDI-MS) твердых образцов регистрировали на приборе «Autoflex II» (Bruker Daltonics», Германия) в режиме регистрации положительных ионов при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для ионизации образцов использовали азотный лазер ($\lambda = 337$ нм) с продолжительностью импульса 1 нс.

Масс-спектрометрический анализ (ESI-MS) растворов образцов с ионизацией электрораспылением при атмосферном давлении проводили на приборе «Agilent LC/MSD 1100 SL» с ионизацией пробы при атмосферном давлении в режиме регистрации положительных ионов (масс-анализатор типа «ионная ловушка»). Условия съемки спектров: скорость подачи раствора 10 мкл/мин, температура газа-осушителя (N_2) 120–320°C, напряжение на

небулайзере 3,5–5,5 кВ, напряжение на капилляре изменяли в диапазоне 0–300 В.

Спектры ПМР записывали на спектрометре «AC-600P» фирмы «Bruker» (CCl_4 -ДМСO d_6 /TMC).

Термический анализ проводили на приборе фирмы «NETZSCH» серии STA 409 (Германия) в интервале температур 30–1000°C в токе воздуха (скорость нагревания 10 град/мин, навеска 5 мг, алундовый тигель).

Методики синтеза

Методика 1. Смесь МЕА (11,9 ммоль) и $\text{Ln}(\text{Carb})_3 \cdot \text{L}_x$ (1,7 ммоль) в метаноле или ацетонитриле (50 мл) нагревали в круглодонной колбе с обратным холодильником в течение 1 ч. При охлаждении реакционной смеси до комнатной температуры в случае пивалатов европия (III) и церия (III) наблюдалось образование осадков, которые отделяли фильтрованием, а в случае ацетатов – гелеобразных продуктов. Термообработку гелей для удаления растворителя проводили в следующих условиях: при 50 или 120°C и пониженном давлении (0,01 мм рт. ст.) в течение 1 ч; при 70°C на воздухе в течение 30 мин. Состав реакционных смесей и обозначение гелей приведены в табл. 1.

Ниже приведены состав исходных пивалатов, а также данные элементного и ИК-анализов для полученных осадков.

$[\text{Eu}(\text{Piv})_3\text{МЕА}(\text{H}_2\text{O})]$

$\text{Ln}(\text{Carb})_3 \cdot \text{L}_x = \text{Eu}(\text{Piv})_3 \cdot 3\text{HPiv}$,
растворитель MeOH

Для $\text{EuC}_{17}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{N}$ (534) рассчитано (%): Eu (28,5), С (38,3), Н (6,7), N (2,6); найдено (%): Eu (29,8), С (38,7), Н (6,4), N (2,6).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3346 $\nu(\text{OH})$; 3270 $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$; 3193 $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$; 2957, 2925, 2869 $\nu(\text{CH})$; 1548, 1523 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) + \delta(\text{NH}_2)$; 1484, 1423 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$; 1376, 1358, 1329, 1297, 1228 $\nu((\text{CH}_3)_3\text{C})$; 1088, 1057, 1030 $\nu(\text{C}-\text{O})$; 985, 938, 894, 861, 806, 791, 672, 656, 593 $\nu(\text{C}-\text{C})$.

$[\text{Eu}(\text{Piv})_3\text{МЕА}]$

$\text{Ln}(\text{Carb})_3 \cdot \text{L}_x = \text{Eu}(\text{Piv})_3 \cdot 3\text{HPiv}$,
растворитель – MeCN

Для $\text{EuC}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_7\text{N}$ (516) рассчитано (%): Eu (29,5), С (39,5), Н (6,6), N (2,7); найдено (%): Eu (29,2), С (39,4), Н (6,4), N (2,9).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3353 $\nu(\text{OH})$; 3268 $\nu(\text{NH}_2)$; 2956, 2923, 2868 $\nu(\text{CH})$; 1549, 1524 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) + \delta(\text{NH}_2)$; 1484, 1422 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$; 1376, 1358, 1327, 1297, 1228 $\nu((\text{CH}_3)_3\text{C})$; 1088, 1057 $\nu(\text{C}-\text{C})$; 1035 $\nu(\text{C}-\text{O})$; 984, 937, 893, 861, 806, 791, 592 $\nu(\text{C}-\text{C})$.

$[\text{Ce}(\text{Piv})_3\text{МЕА}]$

$\text{Ln}(\text{Carb})_3 \cdot \text{L}_x = [\text{Ce}(\text{Piv})_3 \cdot 3\text{HPiv}]_2$,
растворитель – MeCN

Для $\text{CeC}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_7\text{N}$ (504) рассчитано (%): Ce (27,8), С (40,5), Н (6,8), N (2,8); найдено (%): Ce (26,2), С (39,6), Н (6,2), N (3,0).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3292 $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$; 3170 $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$; 2956, 2921, 2870 $\nu(\text{CH})$; 1519 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) + \delta(\text{NH}_2)$; 1483, 1416 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$; 1374, 1225 $\nu((\text{CH}_3)_3\text{C})$; 1029 $\nu(\text{C}-\text{O})$; 977, 893, 792, 775 $\nu(\text{C}-\text{C})$.

Таблица 1

Составы реакционных смесей, обозначение гелей и осадков, выделенных из них

Номер геля и осадка	Метод синтеза	Состав реакционной смеси	Обозначение геля и осадков*
1	1	$\text{Eu}(\text{Acet})_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O} - 7\text{МЕА}$	Гель1-50
2		$\text{Ce}(\text{Acet})_3 \cdot 2\text{HAcet} - 7\text{МЕА}$	Гель2-120
3		$\text{Ce}(\text{Piv})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - 10\text{МЕА}$	Гель3-70/Гель3-120
4	2а	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 3\text{HAcet} - 5\text{МЕА}$	Гель4-70/Гель4-120
5		$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 3\text{HPiv} - 10\text{МЕА}$	Осадок 5 Гель5-70/Гель5-120
6		$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 3\text{HAcet} - 5\text{МЕА}$	Гель6-70/Гель6-120
7	2б	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 - 3\text{HPiv} - 5\text{МЕА}$	Осадок 7
8		$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 5\text{HAcet} - 5\text{МЕА}$	Гель8-50

*Первая цифра в обозначении соответствует номеру раствора, а вторая – температуре термообработки.

Гель 1–50 – [Eu(Acет)_{2,5}(ОН)_{0,5}(МЕА)_{2,5}]Ln(Carb)₃·L_x = Eu(Acет)₃·5,5H₂O,

растворитель MeOH

Для EuC₁₀H_{25,5}O₈N_{2,5}(460,5) рассчитано (%): C (26,1), H (5,5), N (7,6); найдено (%): C (25,3), H (5,1), N (7,4).

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3098 ν(OH) + ν(NH₂); 2928, 2873 ν(CH); 1535 ν_{ас}(COO) + δ(NH₂); 1400 ν_с(COO); 1336 δ_с(CH₃); 1070, 1016 ν(C–O); 936, 842, 805, 670, 649, 615 ν(C–C).

Методика 2а. К смеси Ln(NO₃)₃·6H₂O (Ln = La, Ce, Eu) (0,75 ммоль; 0,325 г) в 50 мл ацетонитрила последовательно приливали HCarb (2,25 ммоль) и MEA (3,75 ммоль), реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. Растворы после отделения осадков, образующихся в микроскопическом количестве, превращались в гели (табл. 1). Для осадков, выделенных из растворов 5 и 7, выполнен анализ MALDI-MS.

Осадок 5

МАЛДИ-МС, (m/z):

[Ce(NO₃)(Piv)(H₂O)]⁺ (321);[Ce(NO₃)_x(МЕА)_{2-x}]⁺ (326);[Ce(NO₃)_x(МЕА)_{2-x}(H₂O)]⁺ (344);[Ce(NO₃)₂(ОН)(МЕА)(H₂O)]⁺ (358);[Ce(NO₃)₃(МЕА)(H₂O)]⁺ (405).**Осадок 7**

МАЛДИ-МС, (m/z):

[Eu(NO₃)(ОН)(H₂O)₅]⁺ (319/319,9);[Eu(ОН)₂(МЕА)(H₂O)₃]⁺ (335/336,03);[Eu₂(ОН)₅(МЕА)₃(H₂O)₂]⁺ (606/606,03).

Методика 2б. К эквимольной смеси (3,75 ммоль) HCarb и MEA в 25 мл ацетонитрила приливали раствор Ln(NO₃)₃·6H₂O (Ln = Ce, Eu; 0,75 ммоль; 0,325 г) в 25 мл ацетонитрила, реакционные смеси кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. После охлаждения реакционных смесей в синтезах с HPiv были получены мелкокристаллические осадки, которые были отделены фильтрованием, а в синтезах с HAcet – гелеобразные продукты (табл. 1).

[Eu(Piv)₃(МЕА)_{1,5}]

Для EuN_{1,5}O_{7,5}C₁₈H_{37,5}(546,5) рассчитано (%): C (39,5), H (6,9), N (3,8); найдено (%): C (39,1) H (6,2), N (3,4).

[Ce(Piv)₃(МЕА)]

Для CeN₁O₇C₁₇H₃₄(504) рассчитано (%): C (40,5), H (6,7), N (2,8); найдено (%): Ce (27,9), C (40,0) H (6,5), N (3,0).

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3292 ν_{ас}(NH₂); 3172 ν_с(NH₂); 2983, 2956, 2921, 2869 ν(CH); 1520 ν_{ас}(COO) + δ(NH₂); 1418 ν_с(COO); 1359, 1226 ν((CH₃)₃C); 1030 ν(C–O); 978, 893, 881, 792 ν(C–C).

Гель8-50 – [Eu(NO₃)_{0,9}(Acет)_{1,9}(ОН)_{0,2}(МЕА)_{3,4}]

Для EuN_{4,3}O_{10,1}C_{10,6}H_{35,6}(530,7) рассчитано (%): C (24,0), H (5,6), N (11,3); найдено (%): C (24,0), H (5,3), N (11,7).

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3392 ν(OH); 3070 ν(NH₂); 2972, 2913, 2770 ν(CH); 1555 δ(NH₂) + ν_{ас}(COO); 1411, 1326 ν_с(COO); 1065, 1007 ν(C–O); 941, 826, 669 ν(C–C).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении комплексообразования карбоксилатов РЗЭ с MEA в органических растворителях необходимо принимать во внимание конкуренцию как минимум двух процессов: комплексообразования и гидролиза. Из общих соображений следует, что возможность преобладания одного из них определяется соотношением величин констант устойчивости гидроксо- и карбоксилатных комплексов РЗЭ, природой органического растворителя и присутствием в нем воды. Так, в работе [15] указано, что при переходе от нитратов к ацетатам РЗЭ повышается значение рН осаждения гидроксо соединений, что связано с большей устойчивостью КС РЗЭ с ацетатными лигандами по сравнению с нитратами.

Особенности взаимодействия MEA с карбоксилатами РЗЭ изучены на примере пивалатов и ацетатов церия (III) и европия (III). Выбор церия (III) обусловлен потребностями в прекурсорах для метода МОСДС, а европия (III) – тем, что этот элемент также принадлежит к цериевой группе РЗЭ, и его изотопный состав облегчает интерпретацию данных масс-спектрометрических методов. При переходе от ацетатов к пивалатам по мере разветвления углеводородного радикала увеличивается устойчивость и растворимость карбоксилатов РЗЭ в органических растворителях [16]. Сопоставление констант устойчивости карбоксилатных, нитратных и гидроксокомплексов показывает, что среди них наиболее устойчивыми являются гидроксопроизводные [17].

В этой работе проверена возможность образования соединений [Ln(Carb)₃(МЕА)_x], и для этого опробованы два известных метода синтеза РЛК карбоксилатов РЗЭ с нейтральными донорными лигандами. В основе первого [16] лежит реакция обмена нейтральными лигандами, протекающая при взаимодействии гидратов (Ln(Carb)₃·nH₂O) или комплексов с протонированными кислотами (Ln(Carb)₃(HCarb)_m) с MEA в среде органических растворителей (схема 1). Возможность образования

РЛК в этом методе зависит от соотношения донорной способности обменивающихся лигандов (H_2O или HPiv и MEA), стехиометрических соотношений реагирующих веществ, растворимости исходных и образующихся соединений в ацетонитриле или метаноле. В синтезах, выполненных по методике 1, с пивалатами РЗЭ были получены твердые продукты, а с ацетатами – гелеобразные.

Второй метод синтеза (схема 2) основан на взаимодействии гидратированных нитратов РЗЭ с соответствующей карбоновой кислотой и MEA в ацетонитриле. По этой методике были получены РЛК состава $[\text{Ln}_2(\text{MDEA})_2(\text{Piv})_6]$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$; $\text{MDEA} - \text{N}$ -метилдиэтаноламин) [18]. Можно предположить, что такой вариант синтеза РЛК карбоксилатов РЗЭ возможен именно с аминспиртами, поскольку их аминогруппы способны присоединять протон и таким образом депротонировать карбоновую кислоту. Это, по-

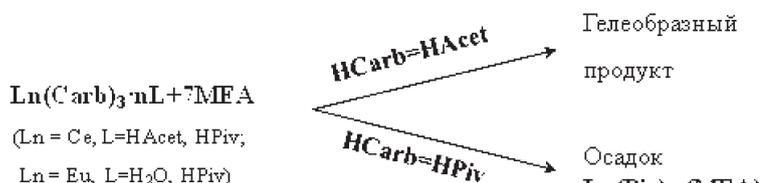
видимому, приводит к образованию карбоксилатов РЗЭ и их РЛК с аминспиртом. Известно, что MEA связывает сильные кислоты в ионные пары состава [19]



образование которых может нейтрализовать щелочные свойства MEA . Для проверки этого предположения в методике 2 меняли порядок сливания реагентов $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HCarb и MEA (схема 2, *a* и *б*).

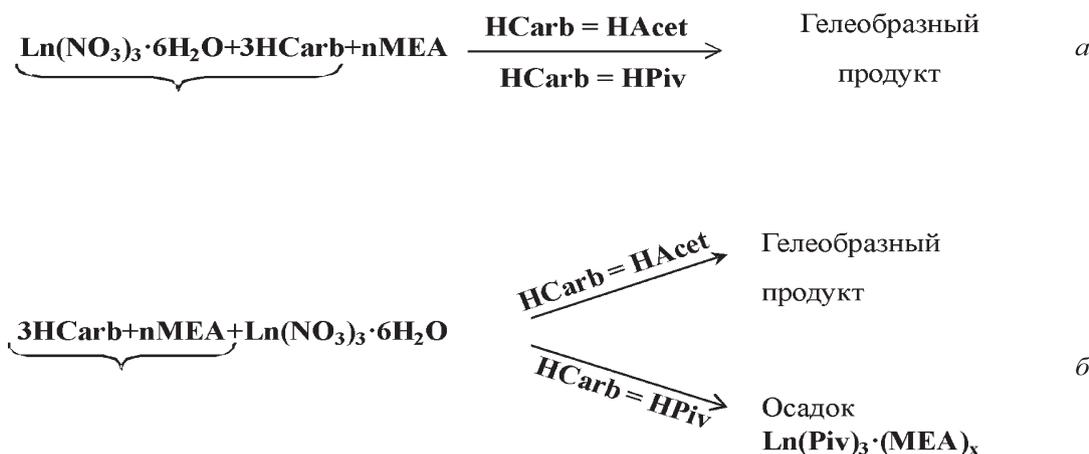
При взаимодействии стехиометрических количеств нитратов РЗЭ и карбоновых кислот с последующим добавлением пятикратного избытка MEA наблюдалось образование гелеобразных продуктов (схема 2, *a*). В синтезах по схеме 2, *б* с пивалевой кислотой выделены твердые продукты, а с HAcet – гелеобразные. По данным элементного анализа и ИК-спектроскопии твердые продукты,

Схема 1



Взаимодействие карбоксилатов РЗЭ с моноэтаноламином
в метаноле/ацетонитриле

Схема 2



Взаимодействие нитратов РЗЭ с карбоновыми кислотами
и моноэтаноламином

полученные по методикам 1 и 2, имеют общий состав $[\text{Ln}(\text{Piv})_3(\text{MEA})_x]$ (**I**). Содержание MEA в комплексах церия не зависит от метода синтеза – $[\text{Ce}(\text{Piv})_3(\text{MEA})]$ (**Ia**), а в соединениях европия – меняется в зависимости от растворителя и методики синтеза. По методике 1 в ацетонитриле выделен $[\text{Eu}(\text{Piv})_3(\text{MEA})]$ (**Ib**), в метаноле – $[\text{Eu}(\text{Piv})_3(\text{MEA})(\text{H}_2\text{O})]$ (**II**), а по методике 2б получен комплекс $[\text{Eu}(\text{Piv})_3(\text{MEA})_{1,5}]$ (**Ic**).

ИК-спектры комплексов **I**, **II** имеют сходный характер и в них проявляются полосы, характерные и для MEA, и для карбоксилатов РЗЭ. В области 3292–3270 и 3193–3170 cm^{-1} наблюдаются полосы поглощения асимметричных и симметричных валентных колебаний аминогруппы, которые смещены относительно их положения в спектре MEA – 3290 и 3160 cm^{-1} соответственно [20]. Колебания $\delta(\text{NH}_2)$ и $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ перекрываются и проявляются в виде широкой полосы в области 1549–1519 cm^{-1} .

В спектре **II** отмечена дополнительная полоса при $\sim 3350 \text{ cm}^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями OH-группы молекулы воды. Таким образом, для пивалатов церия (**III**) и европия (**III**) возможно образование негидролизированных РЛК с MEA. Производные европия выделены с переменным содержанием MEA, что характерно для РЛК на основе карбоксилатов РЗЭ [21].

В некоторых синтезах по методике 2а кроме гелеобразных продуктов были выделены очень небольшие количества осадков, отделенные от реакционных смесей фильтрованием.

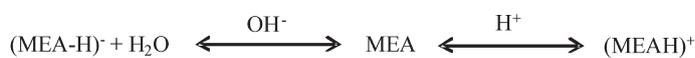
Состав полученных осадков (№ 5 и № 7, табл. 1) определяли методом MALDI-MS, результаты которого указывают на присутствие в них разнолигандных гидроксокомплексов типа



При гидролизе солей и КС РЗЭ типичным является образование гелеобразных продуктов, которые представляют собой разнолигандные гидроксокомплексы и в большинстве случаев имеют полимерное строение [22, 23].

Для полученных гелеобразных продуктов, как потенциальных прекурсоров оксидных материалов, мы определяли состав, термическую устойчивость и условия превращения в оксиды. Обозначения гелей, полученных после термообработки реакционных смесей, представлены в табл. 1. Для расшифровки процессов, протекающих в растворах и предшествующих образованию гелей, были измерены спек-

Схема 3

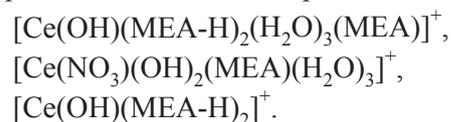


Возможные равновесные состояния MEA в растворе

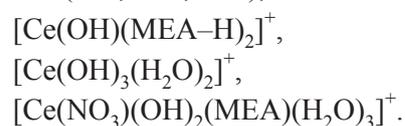
тры ESI-MS тестовых растворов, составы которых указаны в табл. 2. Интерпретация спектров была затруднена из-за близких значений молекулярных масс MEA, нитратных и ацетатных групп. Кроме того, по данным этого метода нельзя сделать однозначного вывода о форме, в которой MEA входит в состав комплексных ионов, поскольку возможно существование различных равновесных форм этого аминоспирта (схема 3). Тем не менее этот метод позволил оценить состав соединений, присутствовавших в растворах.

Общей особенностью всех полученных спектров является присутствие в них пиков ионов гидроксокомплексов, содержащих MEA (табл. 2). При этом в растворах, содержащих европий и ацетатный лиганд, происходило практически мгновенное образование гелей или осадков, в результате чего в спектрах этих растворов практически отсутствовали сигналы Eu-содержащих ионов.

Гидролиз соединений церия (**III**) при взаимодействии с MEA сопровождается окислением до церия (**IV**), сигналы гидроксокомплексов которого были обнаружены в спектрах растворов. Так, в спектре раствора № 1 (табл. 2) присутствуют пики ионов гидроксокомплексов, содержащих MEA, например,



При замене нитрата на ацетат (раствор № 2) в характере спектра не происходит существенных изменений. В целом, карбоксилатные лиганды не оказывают определяющего влияния на состав ионов, содержащих Ce^{4+} . В спектрах растворов как с ацетатными, так и пивалатными лигандами (табл. 2, № 3–6) доминируют ионы с одинаковыми значениями m/z (227, 277, 351), соответствующие



Увеличение количества MEA в растворах сопровождается увеличением значений m/z и содержания самого MEA в гидроксоионах (№ 3, № 4, № 5 и № 6). В спектрах растворов № 7 и № 8 зафиксиро-

Составы растворов, полученных по методикам 1–2, и основные пики в масс-спектрах

Номер раствора	Состав раствора	Основные пики ионов в ЭС-МС спектрах растворов*
1	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O–3МЕА	[Ce(OH)(МЕА-Н) ₂ (H ₂ O) ₃ (МЕА)] ⁺ (391); [Ce(NO ₃)(ОН) ₂ (МЕА)(H ₂ O) ₃] ⁺ (351); [Ce(OH) ₃ (H ₂ O) ₂] ⁺ (227); [Ce(OH)(МЕА-Н) ₂] ⁺ (277)
2	Ce(Acet) ₃ ·2HAcet–7МЕА	[Ce(OH)(МЕА-Н) ₂] ⁺ (277); [Ce(OH) ₃ (H ₂ O) ₂] ⁺ (227); [Ce(OH) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁺ (244); [Ce(OH) ₃ (H ₂ O) ₂ (МЕА)] (288); [Ce(OH) ₃ (МЕА) ₂ (H ₂ O) ₃] ⁺ (368)
3	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O–3HAcet–5МЕА	[Ce(NO ₃)(ОН) ₂ (H ₂ O) ₂ (МЕА)] ⁺ (332); [Ce(Na ⁺)(ОН) ₂ (МЕА-Н) ₂] ⁺ (317); [Ce(OH) ₃ (МЕА)(H ₂ O) ₃] ⁺ (304); [Ce(Na ⁺)(ОН) ₄ (H ₂ O) ₃ (МЕА)] ⁺ (347); [Ce(OH) ₃ (H ₂ O) ₂ (МЕА)] ⁺ (288)
4	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O–3HAcet–10МЕА	[Ce(NO ₃) ₂ (ОН)(МЕА) ₂] ⁺ (404); [Ce(NO ₃)(ОН) ₂ (H ₂ O)] ⁺ (254); [Ce(OH) ₃ (МЕА) ₂ (H ₂ O) ₃] ⁺ (367); [Ce(OH)(МЕА-Н) ₂ (H ₂ O) ₃ (МЕА)] ⁺ (391)
5	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O–3HPiv–5МЕА	[Ce(NO ₃)(ОН) ₂ (H ₂ O) ₂ (МЕА)] ⁺ (332); [Ce(Na ⁺)(ОН) ₂ (МЕА-Н) ₂] ⁺ (317); [Ce(OH) ₃ (МЕА)(H ₂ O) ₃] ⁺ (304); [Ce(Na ⁺)(ОН) ₄ (H ₂ O) ₃ (МЕА)] ⁺ (347)
6	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O–3HPiv–10МЕА	[Ce(OH)(МЕА-Н) ₂ (H ₂ O) ₃ (МЕА)] ⁺ (391); [Ce(OH) ₃ (H ₂ O) ₂] ⁺ (227); [Ce(NO ₃) ₂ (ОН)(МЕА) ₂] ⁺ (404); [Ce(NO ₃)(ОН) ₂ (МЕА)(H ₂ O) ₃] ⁺ (351); [Ce(OH)(МЕА-Н) ₂] ⁺ (277); [Ce(NO ₃) ₃ (МЕА)(H ₂ O) ₂] ⁺ (423)
7	Eu(NO ₃) ₃ +3HPiv+5МЕА	[Eu(NO ₃)(ОН)(H ₂ O) ₂] ⁺ (284); [Eu(Na ⁺)(ОН) ₂ (МЕА-Н)МЕА] ⁺ (330); [Eu(Na ⁺)(ОН)(МЕА-Н) ₂] ⁺ (313)
8	Eu(NO ₃) ₃ +3HPiv+10МЕА	[Eu(NO ₃)(ОН)(H ₂ O) ₂] ⁺ (284); [Eu(Na ⁺)(ОН) ₂ (МЕА-Н)МЕА] ⁺ (330); [Eu(Na ⁺)(ОН) ₂ (МЕА-Н)] ⁺ (270); [Eu(OH) ₂ (H ₂ O) ₆] ⁺ (293)
9	Ce(Piv) ₃ (МЕА)	[Ce(Piv) ₂ (МЕА) ₂] ⁺ (464); [Ce(NO ₃) ₂ (ОН)(МЕА) ₂] ⁺ (404); [Ce(Piv) ₃ (HМЕА)] ⁺ (505); [Ce ₂ (Piv) ₄ (МЕА-Н)] ⁺ (744)
10	Eu(Piv) ₃ (МЕА) _{1,5}	[Eu(Piv) ₂ (МЕА)] ⁺ (413); [Eu(Piv) ₂ (МЕА) ₂] ⁺ (474); [Eu(Piv) ₂ (МЕА) ₂ (H ₂ O)] ⁺ (491); [Eu ₂ (Piv) ₄ (МЕА-Н)(МЕА)] ⁺ (828); [Eu ₂ (Piv) ₄ (ОН)] ⁺ (727); [Eu(Piv) ₄ (МЕА-Н)] ⁺ (767)

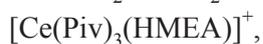
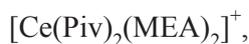
*Приведены значения m/z для изотопа ¹⁵¹Eu.

ваны ионы гидрокомплексов европия (III) с МЕА, т.е. несмотря на то, что пивалатные лиганды не входят в состав этих ионов, они, по-видимому, препятствуют выведению из растворов Eu-содержащих ионов в виде гелей, как в растворах с ацетатом.

В спектре раствора комплекса

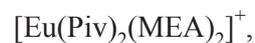
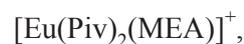


наиболее значимыми являются сигналы ионов разнолигандных комплексов Ce(III):



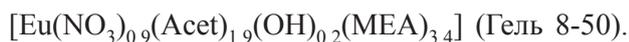
Гидролиз и окисление Ce³⁺ протекают и в этом случае – в спектре обнаружены пики гидрокомплексов, например, состава [Ce(NO₃)₂(ОН)(МЕА)₂]⁺. В спектре раствора комплекса [Eu(Piv)₃(МЕА)_{1,5}] (Ic)

(№ 10) доминирующими сигналами также являются пики разнолигандных комплексных ионов типа



наряду с которыми присутствуют и гидроксоионы, например, состава [Eu₂(Piv)₄(ОН)]⁺. Таким образом, независимо от соотношения HCarb и МЕА в растворах основным процессом является гидролиз, приводящий к образованию гидрокомплексов, содержащих МЕА. Гидролиз имеет место и при растворении комплексов Ia, Ic и не позволяет провести перекристаллизацию этих соединений. Гели, выделенные из нитратных и ацетатных растворов № 1 и № 7 были высушены при 50°C на воздухе (табл. 1; Гель 1–50 и Гель 8-50). По данным элементного

и ИК-анализов полученные твердые продукты представляют собой разнолигандные гидроксокомплексы состава



В их ИК-спектрах полосы в области 3400–2800 и 1600–1290 cm^{-1} , обусловленные валентными колебаниями гидроксо-, amino- и карбоксилатных групп, сильно уширены по сравнению с положением этих полос в спектре комплекса **1c**. Это связано, по-видимому, с интенсивным поглощением $\nu(\text{OH})$ и образованием большого числа водородных связей, характерных для таких гидроксо соединений.

Для характеристики процессов, протекающих при термообработке гелей, был использован метод протонного магнитного резонанса (ПМР) (табл. 3). Анализ основан на том, что в спектрах ПМР сигналы резонанса протонов метильных групп Acet^- и Piv^- ($\sim 2,0$ – $1,7$ и $1,0$ – $1,2$ м.д. соответственно) и протонов MEA ($\sim 2,8$ и $3,6$ м.д./ CDCl_3) не перекрываются, т.е. по соотношению значений интегральной интенсивности можно оценить относительное содержание этих лигандов в геле. Однако гели, полученные при термообработке растворов (табл. 1), оказались нерастворимыми в неполярных или слабодонорных растворителях, поэтому растворы готовили в d_6 -DMSO- CCl_4 . В спектре MEA в этом растворителе были обнаружены сигналы при 2,51 м.д. (DMSO), при 2,59 м.д. (MEA) и широкий интенсивный сигнал при 3,37 м.д., обусловленный наложением сигналов резонанса протонов MEA и H_2O , присутствующей в DMSO (3,3 м.д.). Таким образом, для интерпретации спектров с MEA пригодным является только триплетный сигнал в области $\sim 2,59$ м.д., который в исходном спектре соответствовал пяти протонам MEA ($-\text{CH}_2\text{NH}_2+\text{OH}-$) [24]. Нагревание MEA до 70°C не привело к заметному изменению характера спектра (табл. 3, № 2), поэтому для оценки содержания MEA в геле использовали группу сигналов резонансов при $\sim 2,6$ м.д. и считали, что ее интегральная интенсивность соответствует пяти протонам MEA, а сигнал при $\sim 3,5$ м.д. не рассматривали. Первоначально ПМР-анализ провели для La-содержащих образцов гелей (табл. 3, № 10, № 11), чтобы исключить возможное уширение спектров из-за присутствия соединений Ce (III) в гелях. В спектре ПМР образца Гель 6-70 обнаружены сигналы резонанса протонов ацетатной группы при 1,72 м.д. (синглет), MEA – при 2,77 м.д.

(триплет) и широкий интенсивный сигнал в области 5,71 м.д., который был отнесен к сигналам протонов гидроксогрупп и воды. По соотношению интегральных интенсивностей в этом образце величина $[\text{Acet}^-]:[\text{MEA}] \approx 1:4$. В спектре образца Гель 6-120 значительно уменьшилась интенсивность сигнала протонов метильной группы при 1,72 м.д. Сигналы MEA и гидроксогрупп немного сместились в область сильного поля и их относительная интенсивность возросла (табл. 3) – $[\text{Acet}^-]:[\text{MEA}] \approx 1:42$, т.е. термообработка при 120°C привела к удалению уксусной кислоты из геля.

Аналогичные результаты получены и для Ce-содержащих гелей (табл. 3, № 3–9). Во всех спектрах сигналы резонанса не уширены по сравнению со спектрами Гель 6-70 и Гель 6-120, что является косвенным доказательством отсутствия парамагнитных ионов Ce^{3+} . Термообработка гелей на основе ацетатного (табл. 1, № 2) и пивалатного (табл. 1, № 3) лигандов приводит к удалению карбоновых кислот. При этом закономерность в смещении сигналов гидроксогрупп в области сильного или слабого поля не прослеживается. На основании полученных данных гелям приписан общий состав



где значение коэффициентов x , y , w , z зависят от состава тестовых растворов и режима термообработки. Например, в спектре Гель 5-120 не проявились сигналы резонанса не только пивалатной группы, но и MEA.

В литературе нет данных о термическом поведении пивалатов РЗЭ на воздухе, поэтому термический анализ проводили не только для РЛК и гелеобразных продуктов, но и для самих пивалатов европия (III), церия (III).

На термограммах $\text{Ce}(\text{Piv})_3 \cdot 3\text{HPiv}$ и $\text{Eu}(\text{Piv})_3 \cdot 0,5\text{HPiv}$ первая ступень потери массы в области 110 – 200°C соответствует отщеплению координированной кислоты из состава соли. Вторая и третья ступени (230 – 350°C для $\text{Ce}(\text{Piv})_3 \cdot 3\text{HPiv}$, 230 – 530°C и 540 – 750°C для $\text{Eu}(\text{Piv})_3 \cdot 0,5\text{HPiv}$) отражают превращение $\text{Ln}(\text{Piv})_3$ в соответствующие оксиды на воздухе (рис. 1, а, в). Характер термолиза пивалатов согласуется с данными по разложению ацетатов РЗЭ на воздухе [25–27]. Превращение подобных карбоксилатов в соответствующие оксиды представляет собой многоступенчатый процесс, который можно выразить схемой 4. В случае пивалата европия стадия образования окоскарбоната отчетли-

Таблица 3

Спектры ¹H ПМР образцов гелей и МЕА в СС1₄-ДМСО^d (1:1)/ГМС

Номер образца	Образец	δ, м.д.					
		Acet ^f	Piv ^f	-CH ₂ NH ₂ ⁺ OH-	МЕА	H ₂ O+OH ⁻	
1	МЕА	-CH ₃	-C(CH ₃) ₃	-CH ₂ NH ₂ ⁺ OH- 2.59тр. (5H)	-CH ₂ - + H ₂ O _{DMISO} 3.37тр. (5H)	-	
2	МЕА-70	-	-	2.57тр. (5H)	3.37тр. (4H)	-	
3	Гель 2-120	1.71 с. (3H, 1Acet)	-	2.72тр. (71H, 14МЕА)	3.47тр. (54H)	5.50 (142H)	
4	Гель 3-70	-	1.04 с. (9H, 1Piv)	2.61тр. (5H, 1МЕА)	3.39тр. (39H)	3.76-3.80 (1H)	
5	Гель 3-120	-	1.22 с. (0.45H, 0.05Piv)	-	3.30с. (688H)	3.81 (9H)	
6	Гель 4-70	1.79 с. (3H, 1Acet)	-	2.64тр. (60H, 12МЕА)	3.39 тр. (120H)	4.67, 6.13 (220H, 19H)	
7	Гель 4-120	1.77 с. (3H, 1Acet)	-	2.85тр. (99H, 20МЕА)	3.56тр. (40H)	5.11, 7.78 (52H, 152H)	
8	Гель 5-70	-	1.04 с. (9H, 1Piv)	2.68тр. (3H, 0.5МЕА)	3.45тр. (3H)	3.57, 3.74-3.80 (32H, 1.5H)	
9	Гель 5-120	-	1.09 с. (0.045H, 0.005 Piv)	2.87тр. (2H, 0.3МЕА)	3.30с., 3.60тр. (342H, 2H)	3.80 (4H)	
10	Гель 6-70	1.72 с. (3H, 1Acet)	-	2.77тр. (20H, 4МЕА)	3.51тр. (20H)	5.71 (44H)	
11	Гель 6-120	1.72 с. (3H, 1Acet)	-	2.65тр. (212H, 42МЕА)	3.42тр. (120H)	4.03 (44H)	

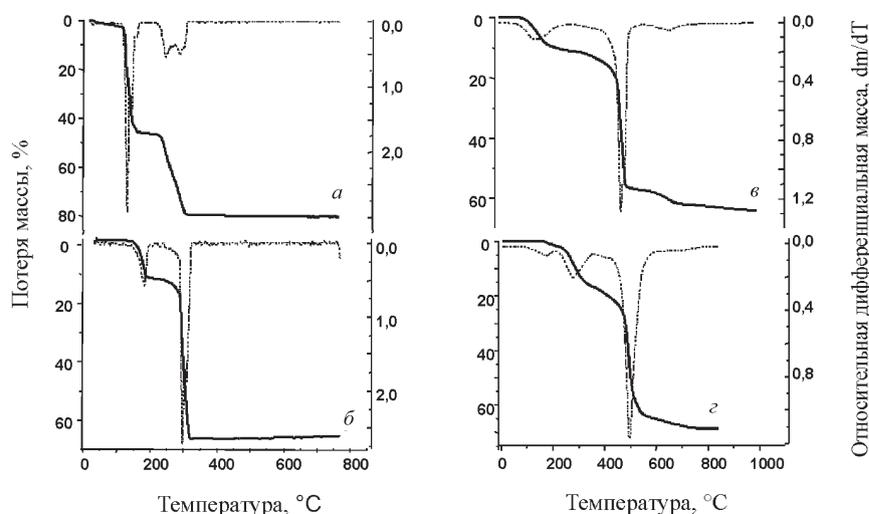
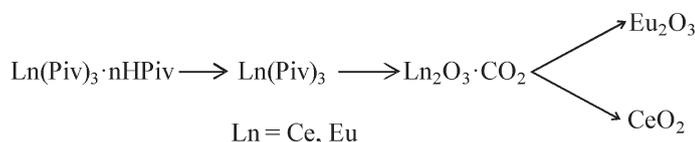


Рис. 1. Кривые ТГ и ДТГ на воздухе $\text{Ce}(\text{Piv})_3 \cdot 3\text{HPiv}$ (а), комплекса $[\text{Ce}(\text{Piv})_3(\text{MEA})]$ (б), $\text{Eu}(\text{Piv})_3 \cdot 0,5\text{HPiv}$ (в), комплекса $[\text{Eu}(\text{Piv})_3(\text{MEA})_{1,5}]$ (г)

С х е м а 4



Механизм термического разложения пивалатов Ce (III), Eu (III) на воздухе

во видна на кривой ТГ (рис. 1, в), а для пивалата церия (рис. 1, а) о наличии этой ступени в процессе разложения можно судить лишь по небольшому пику на кривой ДТГ. Полное разложение пивалата европия до Eu_2O_3 происходит при более высокой температуре (~ 800°C) по сравнению с пивалатом церия (~ 400°C), что, по-видимому, связано с окислением Ce^{3+} до Ce^{4+} .

Для РЛК $[\text{Ce}(\text{Piv})_3\text{MEA}]$ общая потеря массы составляет 64%, что хорошо согласуется с теоретически рассчитанной величиной для превращения в CeO_2 (65%). На кривой ТГ можно выделить две ступени потери массы. Первая – в области температур 100–220°C соответствует потере молекулы МЕА из РЛК ($\Delta m_{\text{расч}} = 12\%$, $\Delta m_{\text{найд.}} = 12\%$), вторая – при 220–340°C, где происходит основное разложение (80% от общей потери массы) с минимумом на ДТГ при ~ 300°C карбоксилата церия

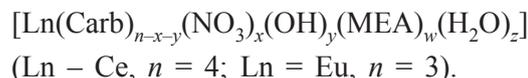
(III). Причем при переходе к РЛК пивалата церия (III) с МЕА температура полного разложения до CeO_2 практически не меняется и лежит в области 300–350°C.

Сопоставление термограмм $\text{Eu}(\text{Piv})_3 \cdot 0,5\text{HPiv}$ и $[\text{Eu}(\text{Piv})_3(\text{MEA})_{1,5}]$ показывает, что разложение РЛК происходит при более низкой температуре, однако эта разница в температурах незначительна. Как и в случае $[\text{Ce}(\text{Piv})_3\text{MEA}]$, первоначально происходит отщепление МЕА в области 170–300°C с минимумом на ДТГ кривой при 280°C. Минимум при 500°C на ДТГ кривой соответствует стадии разложения РЛК до оксида европия, но остаточный процесс потери массы продолжается вплоть до ~ 750°C. На кривой ТГ $[\text{Eu}(\text{Piv})_3(\text{MEA})_{1,5}]$, как и исходного пивалата европия, проявляется стадия образования оксокарбоната европия. Таким образом, введение МЕА в состав пивалатов РЗЭ цериевой

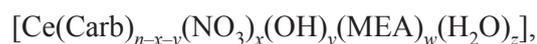
группы (Ce, Eu) не оказывает существенного влияния на их термолит. На термограммах гелей степени потери массы более сглажены (рис. 2) по сравнению с РЛК. На ТГ и ДТГ кривых образцов Гель 1-50, Гель 2-120, Гель 4-70 и Гель 8-50 проявляются стадии, соответствующие образованию оксокарбонатов. Превращение ацетатных гелей в соответствующие оксиды завершается в области 600–750°C как для европия, так и для церия. Введение нитратной группы в состав геля приводит к смещению конечной стадии разложения в область более низких температур. Например, процесс разложения образца Гель 4-70 практически полностью завершается уже к 400°C, а образца Гель 8-50 – к 600°C.

Таким образом, в работе получены первые результаты по изучению особенностей взаимодействия МЕА с карбоксилатами РЗЭ. На примере ацетатов и пивалатов РЗЭ цериевой группы (Ce, Eu) показано,

что взаимодействие с МЕА приводит к образованию двух типов РЛК – $[\text{Ln}(\text{Piv})_3(\text{МЕА})_x]$ и разнолигандных гидроксокомплексов



Тот факт, что МЕА по отношению к карбоксилатам РЗЭ может выступать и как O,N-донорный лиганд, и как гидролизующий агент дает основание для дальнейшего изучения особенностей поведения МЕА по отношению к РЗЭ цериевой и иттриевой подгрупп. Разнолигандные гидроксокомплексы



представляют интерес как перспективные прекурсоры материалов на основе CeO_2 , поскольку имеют высокую растворимость в органических растворителях и легко разлагаются на воздухе с образованием оксида в интервале 350–400°C.

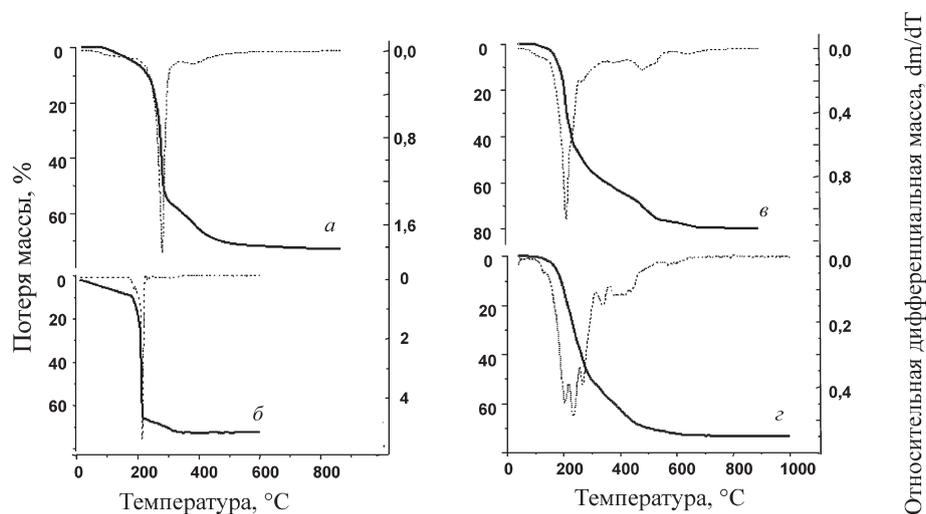


Рис. 2. Кривые ТГ и ДТГ на воздухе образцов Гель 2-120 (а), Гель 4-70 (б), Гель 1-50 (в), Гель 8-50 (г)

Авторы благодарят РФФИ (проект № 11-03-01208) и Министерство образования и науки РФ (контракт 16.523.11.3008) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tawfik M.E., Eskander S.B. // Polymer Degradation and Stability. 2010. **95**. P. 187.
2. Petrosino S., Iuvone T., Di Marzo V. // Biochimie. 2010. **92**. P. 724.
3. Dugas R., Rochelle G. // Energy Procedia. 2009. **1**. P. 1163.
4. Znaidi L. // Mater. Sci. Eng. B. 2010. **174**. P. 18.
5. He X., Gao L. // J. Coll. Interf. Sci. 2010. **349**. P. 159.
6. Aruna S.T., Mukasyan A.S. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2008. V. 12. P. 44.
7. Tudor V., Marin G., Lloret F., Kravtsov V.Ch., Simonov Yu.A., Julve M., Andruh M. // Inorg. Chim. Acta. 2008. **361**. P. 3446.
8. Kufelnicki A., Tomyň St.V., Nedelkov R.V. // Inorg. Chim. Acta. 2010. **363**. P. 2996.
9. Gharia K. S., Singh M., Mathur S., Sankhla B.S. // Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 1980. **10**. P. 403.
10. Golub A. M., Von Luong A. // Russ. J. Inorg. Chem. 1969. **14**. P. 702.

11. Kuzmina N.P., Ibragimov S.A., Makarevich A.M., Martynova I.A., Kharchenko A.V., Korolev V.V., Kardashev S.V. // Chem. Mater. 2010. **22**. P. 5803.
12. Kuzmina N.P., Martynova I.A., Tymbarenko D.M., Lyssenko K.A. // Inorg. Chem. Comm. 2011. **14**. P. 180.
13. Hay N.E., Kochi J.K. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. **30-31**. P. 884.
14. Khudyakov M.Yu., Kuzmina N.P., Pisarevskii A.P., Martynenko L.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2002. **28**. № 7. P. 521.
15. Аксельруд Н.В. // Успехи химии, 1963. **32**. С. 800.
16. Gmelin A. // Hand Book of Inorganic Chemistry; System N. 39, V. D5; Springer: Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984.
17. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А., Давиденко Н.К., Крисс Е.Е., Ермоленко В.И. // Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев, 1966. С. 60.
18. Abbas G., Lan Y., Kostakis G., Anson Ch.E., Powell A.K. // Inorg. Chim. Acta. 2008. **361**. P. 3494.
19. Kirk R.E., Othmer D.F. // Kirk-Othmer encyclopedia of Chemical Technology. V. 1. N.Y., 1998. P. 944.
20. Gharia K.S., Singh M., Mathur S., Sankhla B.S. // Synt. React. Inorg. Met.Org. Chem. 1980. **10**. P. 403.
21. Ouchi A., Suzuki Y., Ohki Y., Koizumi Y. // Coord. Chem. Rev. 1988. **92**. P. 29.
22. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. // Координационная химия редкоземельных элементов. М., 1979. С. 176.
23. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. // Неорганическая химия. М., 2001. Т. 1. С. 149.
24. SDBSweb: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, date of access)
25. Mayer I., Kassierer F. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. **28**. P.2430.
26. Shaplygin I.S., Komarov V.P., Lazarev V.B. // J. Thermal Anal. 1979. **15**. P. 215.
27. Arai T., Kishi A., Ogawa M., Sawada Y. // Anal. Sci. 2001. **17**. P. 875.

Поступила в редакцию 20.09.11

FEATURES OF INTERACTION ACETATE AND PIVALATE CERIUM (III) AND EUROPIUM (III) WITH MONOETHANOLAMINE

I.A. Martynova, S.V. Kardashev, N.P. Kuzmina

(Division of Inorganic Chemistry)

The composition of mixed-ligand complexes of acetates, pivalates cerium (III) and europium (III) with monoethanolamine (MEA) depends on the synthesis conditions and the nature of carboxylate ligand. Were obtained solid complexes $[Ln(Piv)_3(MEA)_x]$ ($Ln = Ce, Eu$; HPiv = 2,2-dimethylpropionic (pivalic) acid, $x = 1, 1.5$) and gels of hydroxocomplexes $[Ln(Carb)_{n-x-y}(NO_3)_x(OH)_y(MEA)_w(H_2O)_z]$ ($Ln = Ce, n = 4$; $Ln = Eu, n = 3$; HCarb = Acetic acid (HAcet) or HPiv). The values of the x, y, w, z coefficients depend on both synthesis and heat treatment conditions. Products were characterized by IR spectroscopy, NMR, elemental and thermal analysis, MALDI-MS. The method of ESI-MS was used to characterize the processes occurring in the solutions.

Key words: rare earth elements, carboxylates, mixed-ligand complexes, monoethanolamine.

Сведения об авторах: Мартынова Ирина Александровна – аспирант химического факультета МГУ (irinamartynova87@gmail.com); Кардашев Сергей Викторович – ст. науч. сотр. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ, канд. хим. наук (kardashev@petrol.chem.msu.ru); Кузьмина Наталья Петровна – гл. науч. сотр. кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук, профессор (kuzmina@inorg.chem.msu.ru).