

# ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНА, НЕОДИМА И ЛЮТЕЦИЯ МЕТОДОМ ПМР

Н. А. Костромина, В. В. Дудко, Н. И. Сало

Комплексообразование редкоземельных элементов с  $\beta$ -дикетонами в растворах исследовали в основном рН-потенциометрическим [1, 2] и спектрографическим [2—4] методами. Метод протонного магнитного резонанса (ПМР) с применением  $\beta$ -дикетонатов РЗЭ в качестве сдвигающих реагентов использовали для расшифровки структур сложных органических молекул [5]. В последнее время ЯМР был использован

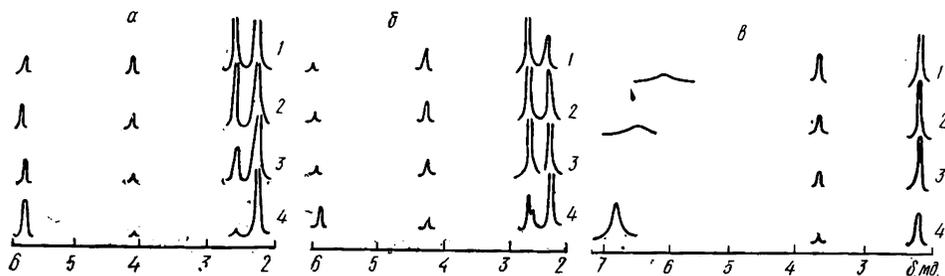


Рис. 1. ПМР-спектры водных растворов ацетилацетона в присутствии лютеция (а), лантана (б), неодима (в) при различном рН: а: 1 — 4,86; 2 — 5,05; 3 — 5,38; 4 — 6,17; б: 1 — 5,06; 2 — 5,38; 3 — 5,15; 4 — 6,30; в: 1 — 5,08; 2 — 5,40; 3 — 5,89; 4 — 6,16.

для получения информации о природе комплексных форм *трис*-ацетилацетонатов европия и лютеция в органических и смешанных растворителях [6—8].

В настоящей работе описано исследование в водных растворах комплексообразования в системах  $Ln^{3+}$ —НАА (где  $Ln^{3+}$ — $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Lu^{3+}$ ), содержащих эквимольные количества компонентов, методом ПМР.

Спектры ПМР водных растворов с концентрацией  $Ln^{3+}$  и НАА 0,1 моль/л и различными значениями рН записывали на спектрометре РЯ-2310 (60 МГц) с внешним стандартом ТМС и внутренним — третичным бутиловым спиртом.

Спектры ацетилацетона в системах  $Ln^{3+}$ —НАА— $H_2O$  в зависимости от рН раствора приведены на рис. 1 ( $Ln^{3+}$ — $Lu^{3+}$  (а),  $La^{3+}$  (б),  $Nd^{3+}$  (в)). Во всех случаях до  $pH < 4$  спектры полностью совпадают с таковыми для ацетилацетона в отсутствие металла: наблюдаются сигналы протонов метильных (2,22 м.д.) и метиленовой групп (3,76 м.д.) кетонной формы, метильных (1,90 м.д.) и метиновой групп (5,52 м.д.) енольной формы. Следовательно, в этой области рН комплексообразования не происходит.

В системах  $Lu^{3+}$ —НАА— $H_2O$  и  $La^{3+}$ —НАА— $H_2O$  при рН 4—5 происходит смещение сигнала  $=CH-$  и  $CH_3-$  групп енольной формы в сильное поле (рис. 2), что обусловлено замещением водорода ацетилацетона в енольной форме ионами  $Lu^{3+}$  и  $La^{3+}$ . Одновременно увеличивается интенсивность сигналов енольной и уменьшается интенсивность сигналов кетонной формы ацетилацетона: происходит сдвиг равновесия в сторону образования енольной формы ацетилацетона, что обусловлено связыванием этой формы в комплекс. Положение сигналов кетонной формы не изменяется: комплекс с этой формой не образуется. В системе с лантаном при  $pH > 5,5$  появляется дополнительный малоинтенсивный сигнал вблизи сигнала  $CH_3-$  группы кетонной формы ацетилацетона (2,16 м.д.).

Ранее было показано [8], что при  $pH > 5$  в присутствии КОН происходит почти полное разложение ацетилацетона с образованием ацетона и ацетат-иона, положение сигналов  $CH_3-$  групп которых равно

соответственно 2,12 и 1,80 м.д. Количество продуктов разложения уменьшается в системе НАА—LiOH—H<sub>2</sub>O. Появление сигнала 2,16 м.д. в системе La<sup>3+</sup>—НАА при pH>5, вероятно, также обусловлено образованием ацетона при частичном разложении ацетилацетона\*. Относительное количество ацетона в данной системе небольшое, значительно меньше, чем в системе с LiOH, что подтверждает сделанное ранее предположение о стабилизации ацетилацетона при комплексообразовании. В системе с Lu<sup>3+</sup> сигнал 2,16 м.д. не обнаруживается, разложение ацетилацетона не происходит. Полученные данные указывают на наличие прямой зависимости между устойчивостью комплекса и стабилизацией ацетилацетона.

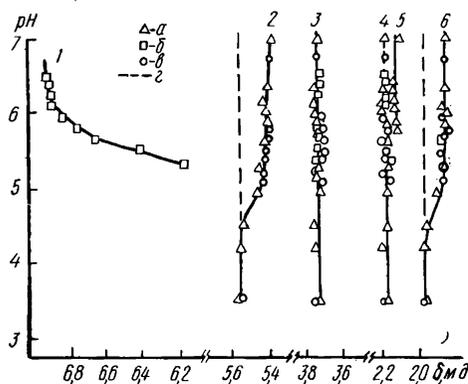


Рис. 2. Химические сдвиги протонов —CH<sub>3</sub>—(1, 6) и =CH—(2) групп енольной формы, —CH<sub>2</sub>—(3) и —CH<sub>3</sub>—(4) групп кетонной формы ацетилацетона и —CH<sub>3</sub>—(5) групп ацетона в системах Ln<sup>3+</sup>—НАА—H<sub>2</sub>O, где Ln<sup>3+</sup>—La<sup>3+</sup> (а), Nd<sup>3+</sup> (б), Lu<sup>3+</sup> (в) (2 — положение сигналов протонов енольной формы в отсутствие лантаноидов).

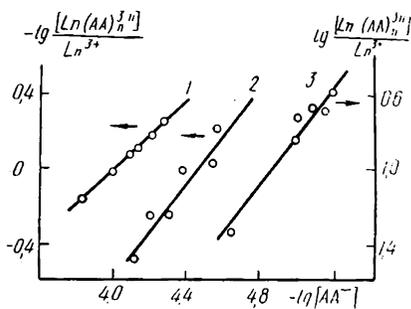


Рис. 3. Зависимость  $\lg \frac{[Ln(AA)_{3-n}]}{[Ln^{3+}]}$  от  $\lg [AA^-]$  в системах Ln<sup>3+</sup> — НАА — H<sub>2</sub>O, где Ln<sup>3+</sup> — La<sup>3+</sup> (1), Nd<sup>3+</sup> (2), Lu<sup>3+</sup> (3).

При введении в раствор ацетилацетона парамагнитных ионов неодима (см. рис. 1, в) спектры становятся несколько отличными от указанных. Без изменения остаются химические сдвиги сигналов кетонной формы ацетилацетона. В области 6—7 м.д. наблюдается появление уширенного сигнала. Тот факт, что химический сдвиг сигналов кетонной формы не меняется, свидетельствует также, как и в системах с La<sup>3+</sup> и Lu<sup>3+</sup>, об отсутствии связывания ионов неодима с этой формой. Отнесение сигнала в области 6—7 м.д. в спектрах ПМР ацетилацетонатных растворов неодима нами было выполнено путем сравнения площадей сигналов обеих форм ацетилацетона с площадью сигнала протонов CH<sub>3</sub>—групп *трет*-бутанола. В соответствии с проведенным расчетом сигнал с химическим сдвигом 6—7 м.д. относится к метильным протонам енольной формы. При этом в исследуемой области от 0 до 10 м.д. нами не был обнаружен сигнал протонов —CH=—группы енольной формы ацетилацетона, что, вероятно, связано с уширением сигнала, расположенного ближе всего к парамагнитному иону. Исходя из сделанных отнесений сигналов, нами были определены константы устойчивости моноацетилацетонатных комплексов лантана, неодима, лютеция (Ln<sup>3+</sup>):

$$\beta = \frac{[Ln(AA)^{2+}]}{[Ln^{3+}][AA^-]} \quad (1)$$

Равновесные концентрации компонентов, необходимые для расчета, определяли, используя площади сигналов метильных групп прото-

\* Сигнал ацетат-иона не обнаруживается, поскольку при pH>5 его положение совпадает с положением сигнала CH<sub>3</sub>-групп енольной формы ацетилацетона.

нов в спектрах ПМР, по формуле

$$C_i = \frac{C_{\text{HAA}} \cdot S_i}{\sum S_i}, \quad (2)$$

где  $C_i$  — равновесная концентрация определенной формы ацетилацетона, которой соответствует  $i$ -й сигнал с площадью  $S_i$ ;  $\sum S_i$  — сумма площадей метильных протонов;  $C_{\text{HAA}}$  — исходная концентрация ацетилацетона.

При этом учитывали, что сигнал с химическим сдвигом 2,20 м. д. относится только к протонам  $\text{CH}_3$ -группы кетонной формы, тогда как сигнал метильных протонов енольной формы (1,80—1,96 м. д.) является усредненным для протонированной, депротонированной и связанной в комплекс форм ацетилацетона:

$$S^e = S_{\text{HAA}}^e + S_{\text{AA}^-}^e + S_{\text{Ln(AA)}^{2+}}^e, \quad (3)$$

где  $S^e$  — площадь сигнала енольной формы, индекс внизу указывает, к какой форме ацетилацетона относится площадь сигнала.

Хотя в уравнении (3) известной величиной является только суммарная площадь сигнала енола  $S^e$ , определяемая по спектрам ПМР, все слагаемые этого равенства можно легко рассчитать. Известно, что кето-енольное равновесие ацетилацетона характеризуется константой равновесия [9]:

$$K_T = \frac{C_{\text{HAA}}^e}{C_{\text{HAA}}^k} = 0,22. \quad (4)$$

Отсюда, площадь сигнала  $S_{\text{HAA}}^e$  протонированной формы енола определяется как

$$S_{\text{HAA}}^e = K_T \cdot S_{\text{HAA}}^k. \quad (5)$$

Равновесная концентрация ацетилацетонат-иона, рассчитанная из константы диссоциации дикетона —

$$[\text{AA}^-] = \frac{K_d [\text{HAA}]}{[\text{H}^+]}, \quad (6)$$

в указанных растворах не превышает значение  $10^{-4}$  моль/л, вследствие чего слагаемым  $S_{\text{AA}^-}^e$  в уравнении (3) можно пренебречь. Это позволяет определить площадь сигнала связанного ацетилацетонат-иона в комплекс по разности

$$S_{\text{Ln(AA)}^{2+}}^e = S^e - S_{\text{HAA}}^e. \quad (7)$$

Равновесную концентрацию аква-иона лантаноида определяли по разности

$$[\text{Ln}^{3+}] = C_{\text{Ln}^{3+}} - [\text{Ln(AA)}^{2+}]. \quad (8)$$

В случае системы  $\text{La}^{3+}$ —HAA в знаменатель уравнения (2) вводили дополнительное слагаемое  $S^{\text{ac}}$  — площадь сигнала протонов ацетона, образовавшегося в результате разложения ацетилацетона.

Определенные таким образом искомые величины позволили построить графики зависимости  $\lg \frac{[\text{Ln(AA)}^{3-n}]}{[\text{Ln}^{3+}]} - \lg[\text{AA}^-]$  для всех исследуемых систем. Как видно из рис. 3, для каждой системы наблюдается прямолинейная зависимость в указанных координатах, причем тангенс угла наклона прямых близок к единице, что свидетельствует об образовании моноацетилацетонатных комплексов РЗЭ. Для образующихся комплексов были рассчитаны константы устойчивости ( $\lg \beta_1$ ), равные  $3,99 \pm 0,03$ ;  $4,47 \pm 0,07$  и  $5,64 \pm 0,14$ , для комплексов  $\text{La(AA)}^{2+}$ ,  $\text{Nd(AA)}^{2+}$  и  $\text{Lu(AA)}^{2+}$  соответственно.

Рассчитанные константы устойчивости хорошо согласуются с приведенными в литературе и рассчитанными другими методами [10, 11].

1. *Moeller T., Martin D. F.* The coordination chemistry of yttrium and the rare earth metal ions. — Chem. Rev., 1965, 65, N 1, p. 1—50.
2. *Романенко Э. Д., Костромина Н. А.* Влияние метанола на устойчивость ацетилацетонатных комплексов РЗЭ. — Журн. неорган. химии, 1971, 16, № 5, с. 1267—1271.
3. *Давиденко Н. К., Горюшко А. Г., Яцимирский К. Б.* Спектры и строение β-дикетонатов празеодима, неодима, европия и эрбия в водно-метанольных растворах. — В кн.: Строение, свойства и применение β-дикетонатов металлов. — М.: Наука, 1978, с. 58—75.
4. *Костромина Н. А., Сало Н. И.* Исследование комплексообразования ионов редкоземельных элементов с ацетилацетоном в водно-метанольном растворе. — В кн.: Проблемы химии и применение β-дикетонатов металлов. — М.: Наука, 1982, с. 31—38.
5. *Корнилов М. Ю., Туров А. В.* Влияние пространственных помех на геометрию аддуктов трис-дипивалоилметаната европия (III) с алкилтиазонами. — Укр. хим. журн., 1974, 40, № 2, с. 214—215.
6. *Карасев В. Е., Кавун В. Я.* Исследование взаимодействия Eu (III) с рядом β-дикетонатов по данным ЯМР и люминесцентной спектроскопии. — Координац. химия, 1981, 7, № 6, с. 864—869.
7. *Kemlo J. A., Neilson J. D., Shepherd T. M.* Proton magnetic resonance spectra of  $\text{Lu}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in solution. — Inorg. Chem., 1977, 16, N 5, p. 1111—1114.
8. *Костромина Н. А., Сало Н. И., Малабенский С. В.* Исследование состояния ацетилацетона в водных и водно-метанольных растворах методом ПМР. — Теорет. и эксперим. химия, 1981, 17, № 3, с. 414—418.
9. *Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А.* Органическая химия. — М.: Химия, 1969.—Т. 1. 422 с.
10. *Grenthe L., Fernelius W. C.* Stability relationships among the rare earth, acetylacetonates. — J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, N 24, p. 6258—6260.
11. *Сало Н. И., Дудко В. В., Костромина Н. А.* Исследование ацетилацетонатных комплексов неодима в водных растворах. — Укр. хим. журн., 1983, 49, № 5, с. 454—459.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,  
Киев

Поступила 03.01.83

УДК 669.71.871

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКТИВИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ С ВОДОЙ

Л. Ф. Козин, В. А. Сахаренко, А. Н. Бударина

Металлический алюминий устойчив в обычных условиях и не подвергается заметной коррозии вследствие образования прочной и плотной окисной пленки на поверхности. О пассивном состоянии алюминия в воде и нейтральных растворах электролитов свидетельствует сдвиг стационарного потенциала коррозии алюминия и его сплавов в положительную сторону (примерно до  $-0,571 \div -0,650$  В) по сравнению с термодинамическим электродным потенциалом, равным  $-1,66$  В. Окисная пленка на свежей поверхности алюминия образуется с высокой скоростью и за  $10^{-5}$  с достигает  $\sim 10 \text{ \AA}$  [1]. На рост и конечную толщину окисной пленки на алюминии оказывают влияние окружающие условия: температура, влажность, состав раствора. Толщина пленки быстро увеличивается при погружении алюминия в воду. Считают, что толщина окисной пленки на алюминии составляет  $20\text{--}45 \text{ \AA}$  [2] и  $50\text{--}200 \text{ \AA}$  [3], а ее сопротивление примерно равно  $4 \cdot 10^{15} \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$  [4]. Скорость выделения водорода при взаимодействии алюминия с водяным паром при температуре  $252^\circ$  составляет лишь  $5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3$  (н. у.)  $\times$   $\times \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  [5]. Из-за образования тонкого слоя окиси, предохраняющего алюминий от дальнейшего окисления, он индифферентен и к воде, и даже к водяному пару при высоких температурах [6].

Однако алюминий может проявлять присущую ему высокую реакционную способность к воде при легировании его добавками галлия,