

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ЦЕРИЯ(IV) С НЕКОТОРЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА

© 2020 г. О. О. Воскресенская^{a,*}, Н. А. Скорик^b

^a Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри 6, Дубна, 141980 Россия

^b Томский государственный университет, Томск, 634050 Россия

*e-mail: voskr@jinr.ru

Поступило в Редакцию 29 июля 2019 г.

После доработки 12 сентября 2019 г.

Принято к печати 16 сентября 2019 г.

На основе сравнительного анализа полученных значений констант устойчивости β_{1yn} и констант скорости $k_{n=1}$ внутримолекулярного редокс-распада комплексов церия(IV) $[\text{CeH}_y\text{L}_n]^{4+y-nk}$ с рядом алифатических органических соединений $\text{L} = \text{H}_k\text{R}$, $\text{R}(\text{OH})_k$ в сульфатной и нитратной средах, а также установленных корреляционных соотношений между $\lg k_{n=1}$ и $\lg \beta_{1yn}$ предложен критерий количественной оценки кинетической стабилизации неустойчивых состояний окисления металлов при комплексообразовании. Данный критерий представляет собой величину относительной кинетической устойчивости комплексов к внутрикомплексному редокс-распаду $-\lg(k_{n=1}/k_{n=1}^0)$, определяемую найденными корреляционными соотношениями. Установлена связь последних с уравнением Нернста для редокс-потенциала.

Ключевые слова: термодинамика, кинетика реакций, координационные соединения церия, корреляционный анализ

DOI: 10.31857/S0044460X20030163

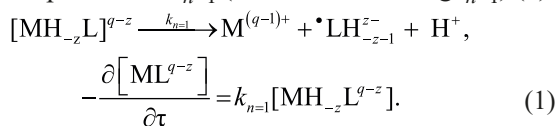
Соединения церия(IV) находят широкое применение в различных областях химии и технологии [1–4]. Изучение термодинамических характеристик образования и кинетических характеристик редокс-распада комплексов церия(IV) с органическими лигандами, а также связанных с ними закономерностей, представляет теоретический и практический интерес. Их исследование имеет существенное значение в связи с проблемой стабилизации неустойчивых состояний окисления металлов, применением исследуемых в работе систем как источника радикалов в процессах радикальной полимеризации виниловых мономеров, при разделении смеси редкоземельных элементов, разработке инновационных технологий [5–14], в органическом и неорганическом синтезе, аналитической практике, технике, фармакологии [15–18], а также для решения широкого спектра задач нано-, биотехнологии и медицины [19–21].

Решение многих технологических задач [7–14, 20] тесно связано с проблемой стабилизации неустойчивых состояний окисления элементов. Однако тогда как многочисленные экспериментальные и теоретические подходы к изучению термодинамической стабилизации состояний окисления металлов при комплексообразовании известны, как и критерии термодинамической стабилизации [6, 22], подходы и критерии для изучения кинетической стабилизации состояний окисления [23] на данный момент еще не разработаны. Отчасти это связано с тем, что кинетическая стабилизация состояний окисления более трудна для описания, так как требует учета механизма редокс-взаимодействия лиганд–металл [6]. Тем не менее, разработка указанных критериев важна, так как использование одних критериев термодинамической стабилизации дает лишь приблизительный

ориентир при решении стабилизационных задач [12].

Базисные аспекты проблемы стабилизации состояний окисления при координации и ее современное состояние проанализированы в работах [6, 22], частные аспекты отражены в работах [23, 24]. Сформулированы прямая задача экспериментального или расчетного нахождения критериев стабилизации состояний окисления и обратная задача применения указанных критериев для анализа стабильности валентных форм. Показано значение природы лигандов, центрального иона и соотношения их свойств для стабилизации неустойчивых состояний окисления при комплексообразовании. Последнее продемонстрировано на примере результатов работ [8–11], систематизированных в обзоре [12], где для систем, содержащих катион металла переменной валентности и органический лиганд, определены с учетом протекающего в системах редокс-процесса константы устойчивости образующихся комплексов и исследовано влияние их величин, восстановительных свойств лигандов и других факторов на скорость указанного редокс-процесса. Однако решение обратной задачи стабильности состояний окисления на основе скорости редокс-взаимодействия в системах в данных пионерских работах можно рассматривать лишь как первое приближение к решению данной задачи с использованием соответствующих констант скоростей.

В работах [5, 25] по аналогии с понятием кинетической устойчивости комплексов, измеряемой величиной обратной константы скорости их диссоциации [26], было введено понятие кинетической устойчивости комплексных соединений к внутримолекулярному окислительно-восстановительному распаду, которая измеряется величиной обратной константы скорости внутрикомплексного редокс-распада $1/k_{n=1}$ (или значением $-lgk_{n=1}$) (1).



Величина $k_{n=1}$, с^{-1} , показывает, какая доля комплексных частиц исчезает за единицу времени в процессе его окислительно-восстановительного распада. Был также разработан ряд методик опре-

деления констант скоростей $k_{n=1}$, с^{-1} ,¹ в рамках обобщенных на случай ненулевой скорости внутримолекулярного редокс-распада методов исследования состава и устойчивости комплексов металлов в неустойчивом состоянии окисления [5, 25, 27]. Указанные обобщения классических методов исследования комплексообразования, наряду с определением констант устойчивости $lg\beta_{1yn}$ и констант скорости $lgk_{n=1}$ редокс-распада комплексов $[M\text{H}_yL_n]^{q+y-nk}$ с органическими лигандами $L = \text{H}_k\text{R}$, $\text{R}(\text{OH})_k$, позволили также исследовать кинетику и механизм протекающего в системах окислительно-восстановительного процесса.

В настоящей работе, представляющей собой развитие данного подхода, проведено сравнительное изучение систем $\text{Ce}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}(\text{NO}_3^-)-L^{z-}$, где L^{z-} – анионы дикарбоновых кислот $(\text{CH}_2)_r(\text{COOH})_2$: щавелевой ($r=0$, H_2Oxal), малоновой ($r=2$, H_2Mal), янтарной ($r=3$, H_2Succ), глутаровой ($r=4$, H_2Glut); оксикарбоновых кислот: хинной (H_2Quin), молочной (H_2Lact), лимонной (H_4Citr), винной (H_4Tart), а также предельных многоатомных спиртов: глицерина (Glyc), ксилита (CsyI) и сорбита (Sorb). Установлена однотипность механизма протекающего в системах редокс-процесса, что является необходимым условием существования линейных корреляций между их характеристиками. Выявлена линейная корреляционная зависимость между $lgk_{n=1}$ и $lg\beta_{1yn}$ ($I=2$, $T=295.15\text{ K}$). Рассмотрены различные формы корреляционных соотношений для указанной зависимости, введено понятие относительной кинетической устойчивости комплекса к внутримолекулярному редокс-распаду. Проанализирована возможность введения количественного критерия кинетической стабилизации неустойчивого состояний окисления металла на основе разных типов корреляционных соотношений, указаны предпочтительные области применения данного критерия.

Диаграммы свойство–состав показывают, что

¹ Под $k_{n=1}$, с^{-1} , мы понимаем константы скорости внутрикомплексного редокс-распада первого концентрационного порядка по комплексу, сохраняющие постоянство значения в пределах экспериментальных серий (табл. 1), в отличие от псевдоконстант скорости первого временного порядка, которые являются функциями переменных параметров этих серий. Здесь и далее мы используем сокращение $k_{n=1} = k_{n=1}$, с^{-1} .

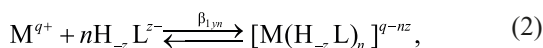
Таблица 1. Константы скорости редокс-распада комплексов [CeOH₂Oxal]⁺ (1), [CeOHMaln]⁺ (2), [CeOHQuin]⁺ (3) и [CeOHSorb]⁺ (4) в сульфатной среде, определенные методами D⁰, D⁰-pH и D⁰, D⁰-c_L/c_M^a

CeOH ³⁺ -Oxal ²⁻ -SO ₄ ²⁻			CeOH ³⁺ -Maln ²⁻ -SO ₄ ²⁻			CeOH ³⁺ -Quin ²⁻ -SO ₄ ²⁻			CeOH ³⁺ -Sorb ²⁻ -SO ₄ ²⁻		
pH	lgβ ₁₀₁	lgk _{n_C=1}	pH	lgβ ₁₀₁	lgk _{n_C=1}	pH	lgβ ₁₃₁	lgk _{n_C=1}	-lgc _L	lgβ ₁₄₁	lgk _{n_C=1}
0.10	7.71	-1.73	1.25	9.25	-1.88	2.25	14.94	-2.70	0.73	22.68	-3.74
0.18	7.63	-1.72	1.31	9.23	-1.87	2.32	14.86	-2.71	0.78	22.62	-3.74
0.24	7.66	-1.67	1.35	9.20	-1.88	2.42	14.82	-2.70	0.84	22.65	-3.79
0.31	7.58	-1.68	1.40	9.21	-1.87	2.68	14.86	-2.67	0.90	22.69	-3.65
0.39	7.79	-1.72	1.46	9.22	-1.87	2.79	14.87	-2.67	1.08	22.74	-3.74
0.55	7.54	-1.73	1.50	9.21	-1.86	2.80	14.91	-2.70	1.21	22.74	-3.76
0.63	7.57	-1.75	1.52	9.25	-1.87	2.97	14.95	-2.68	1.30	22.69	-3.77
0.71	7.73	-1.76	1.58	9.25	-1.87	3.04	14.97	-2.69	1.38	22.72	-3.74

^a При I = 2, T = 295.15 К и значениях c_M = 2.98×10⁻³, c_L = 1.65×10⁻³ моль/л, D_∞⁰ = 0.430, λ = 400 нм (1); c_M = c_L = 2.37×10⁻³ моль/л, D_∞⁰ = 0.415, λ = 440 нм (2); c_M = 1.26×10⁻³, c_L = 3.75×10⁻³ моль/л, D_∞⁰ = 0.530, λ = 400 нм (3); c_M = 2.24×10⁻³ моль/л, pH = 2.25, D_∞⁰ = 0.400, λ = 400 нм (4). lgβ₁₀₁ = 7.65±0.09, -lgk_{n_C=1} = 1.72±0.03 (1), lgβ₁₀₁ = 9.23±0.03, -lgk_{n_C=1} = 1.87±0.01 (2), lgβ₁₃₁ = 14.90±0.05, -lgk_{n_C=1} = 2.69±0.10 (3), lgβ₁₄₁ = 22.69±0.04, -lgk_{n_C=1} = 3.74±0.04 (4).

во всех системах, за исключением Ce⁴⁺-NO₃⁻-Citr^{z-}, в начальный момент времени в интервалах pH = 0–2.3 сульфатной и 0–3 нитратной сред образуются комплексы с молярным соотношением M:L = 1:1 (рис. 1) [5, 25] общей формулы [M(H_zL)]^{q+y-k} ≡ [M(H_zL)]^{q-z} (M^{q+} = Ce⁴⁺, CeOH³⁺ в сульфатной, M^{q+} = Ce⁴⁺ в нитратной средах). В системе Ce⁴⁺-NO₃⁻-Citr^{z-} установлено образование комплекса [Ce(H_zCitr)₂]^{4-2z} с соотношением M:L = 1:2.

Результаты определения числа (z) протонов, вытесненных из молекул L = H_kR, R(OH)_k катионом M^{q+} при установлении предравновесия (2) свидетельствуют о том, что при образовании всех комплексов, за исключением [CeH_zTart]^{4-z}, [Ce(H_zCitr)₂]^{4-2z} (z = 4) в нитратной среде, ион церия(IV) вытесняет из молекул лигандов по два протона, z = 2 (рис. 2).



$$\beta_{1yn} = \beta_n^{ef} f_z^n \omega. \quad (3)$$

Значения lgβ_{1yn} (y = k - z) комплексов [M(H_zL)]^{q-2}, определенные по зависимостям D⁰-pH и D⁰-c_L/c_M в сульфатной среде, а также величин lgβ_{1yn} для [Ce(H_zL)_n]^{4-nz} (n = 1, 2; z = 2, 4) для нитратной среды, приведены в табл. 1, 2. Постоянство значений lgβ_{1yn} в пределах серий D⁰-pH, D⁰-c_L/c_M (см., например, табл. 1) свидетельствует о верном учете

основных равновесий и доминировании в системах одного комплекса.

Анализ зависимости начальной скорости наблюдаемого в системах редокс-процесса (-D⁰) от

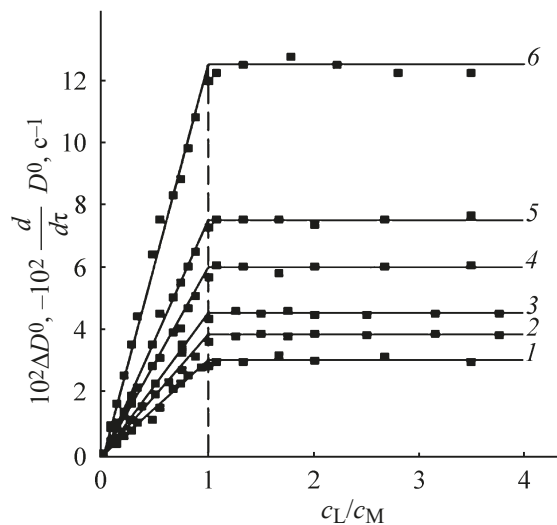


Рис. 1. Определение молярного соотношения металл:лиганд = 1:n в комплексах [M(H_zL)_n]^{q-nz} при L = H₂Glut, pH = 1.33, c_M = 2.36×10⁻³ моль/л (1); L = H₂Lact, pH = 1.63, c_M = 2.5×10⁻³ моль/л (2); L = H₄Tart, pH = 2.44–2.93, c_M = 1.21×10⁻³ моль/л (3); L = H₂Succ, pH = 1.35, c_M = 2.29×10⁻³ моль/л (4); L = H₂Maln, pH = 0.88, c_M = 2.27×10⁻³ моль/л (5); L = H₂Oxal, pH = 1.04, c_M = 2.98×10⁻³ моль/л (6) методом молярных отношений в сульфатной среде (1, 4–6) и его кинетическим аналогом в нитратной среде (2, 3).

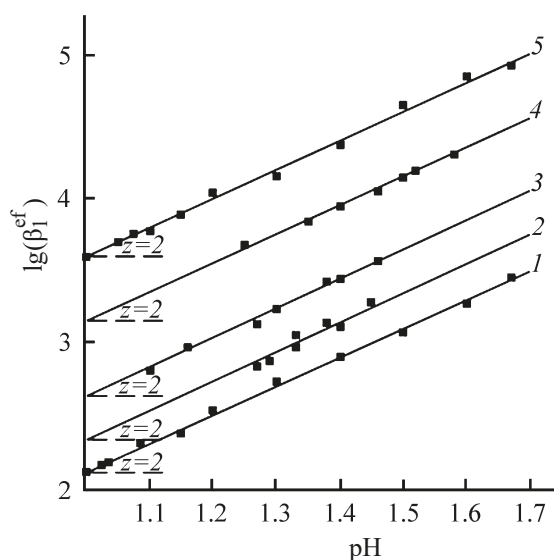


Рис. 2. Определение числа z вытесненных из молекулы лиганда протонов при образовании комплексов $[MH_zL]^{q-z}$. 1 – $L = H_2Lact$, $c_M = c_L = 6.0 \times 10^{-3}$ моль/л (NO_3^-); 2 – $L = H_2Maln$, $c_M = c_L = 2.34 \times 10^{-3}$ моль/л (SO_4^{2-}); 3 – $L = H_2Succ$, $c_M = c_L = 2.29 \times 10^{-3}$ моль/л (SO_4^{2-}); 4 – $L = H_2Glut$, $c_M = c_L = 2.37 \times 10^{-3}$ моль/л (SO_4^{2-}); 5 – $L = H_2Quin$, $c_M = 5.0 \times 10^{-4}$, $c_L = 6.0 \times 10^{-4}$ моль/л (NO_3^-).

начальной равновесной концентрации комплекса (c_n^0 , $n = 1, 2$)

$$-\dot{D}^0 = A + k_{n_c}^{obs} (c_n^0)^{n_c},$$

где n_c – концентрационный порядок редокс-процесса по отношению к комплексу, $k_{n_c}^{obs}$, c^{-1} , – наблюдаемая константа скорости его редокс-распада, рассчитанная по уравнениям (4) и (5) [5, 25], позволяет сделать вывод о том, что вклад бимолекулярного механизма в изучаемый редокс-процесс практически отсутствует, так как графики данной зависимости имеют нулевой интерсепт; их линейность соответствует значению $n_c = 1$ (рис. 3).

$$\lg(k_{n_c=1}^{obs})^{calc} = \lg(-\dot{D}^0) - \lg c_n^0, \quad (4)$$

$$\lg(k_{n_c=1}^{obs})^{ex} = \lg(-\dot{D}_\infty^0) - \lg c_M, \quad (5)$$

$$c_M \leq c_L.$$

Постоянство значений $\lg k_{n_c=1}$, рассчитанных с использованием уравнений (6) и (7) [5, 25], в рамках экспериментальных серий (табл. 1) является признаком единственности промежуточного комплекса в изучаемом редокс-процессе. Усредненные по данным разных методов значения констант скоростей внутрикомплексного редокс-распада $\lg k_{n=1}$ приведены в табл. 2.

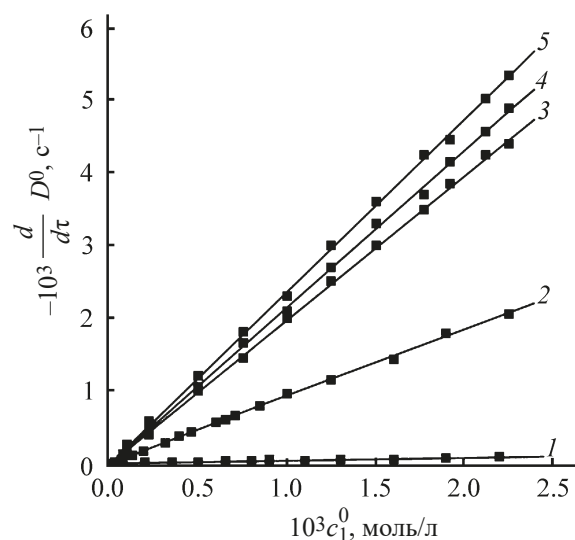


Рис. 3. Исследование кинетики редокс-процесса в системах $Ce^{4+}-SO_4^{2-}-L^z-$ на основе зависимости его начальной скорости от начальной концентрации комплекса: $L = Sorb$, $pH = 2.25$, $c_M = 2.24 \times 10^{-3}$ моль/л (1); $L = H_2Quin$, $c_M = 2.8 \times 10^{-3}$, $c_L = 8.5 \times 10^{-3}$ моль/л (2); $L = H_2Glut$, $c_M = c_L = 2.37 \times 10^{-3}$ (3); $L = H_2Succ$, $c_M = c_L = 2.29 \times 10^{-3}$ моль/л (4); $L = H_2Maln$, $c_M = c_L = 2.34 \times 10^{-3}$ моль/л (5).

$$\lg k_{n_c=1} = \lg(k_{n_c=1}^{obs})^{calc} - \lg(\epsilon_n^{ex}), \quad (6)$$

$$\lg k_{n_c=1} = \lg(k_{n_c=1}^{obs})^{ex} - \lg(\epsilon_n^{calc}), \quad (7)$$

где $\epsilon_n^{ex} = D_\infty^0/c_M$ ($c_M \leq c_L$), $\epsilon_n^{calc} = \Delta D_\infty^0/c_n^0 + \epsilon_M$, с последующим усреднением значений $\lg k_{n_c=1}$ по данным экспериментальных серий.

Соответствие наблюдаемого в системах редокс-процесса уравнению Ардона (частный случай уравнения Бриггса–Холдейна, описывающего кинетику Михаэлиса–Ментен при быстро устанавливаемом предравновесии) подтверждает его интермедиатный механизм с образованием в большинстве систем промежуточного комплекса состава 1:1 (рис. 4).

Редокс-распад указанного комплекса, лимитирующий скорость редокс-процесса в системах, с учетом комплексообразования церия(IV) с анионами фона [28] для всех изученных на сульфатном фоне систем $Ce^{4+}-SO_4^{2-}-L^z-$ ($L^z = Oxal^{2-}$, $Maln^{2-}$, $Succ^{2-}$, $Glut^{2-}$, $Quin^{2-}$, $Citr^{2-}$, $Glyc^{2-}$, $Csyl^{2-}$, $Sorb^{2-}$) может быть описан кинетическим уравнением (8), преобразуемым к виду (9), учитывающему все основные равновесия в системах.

Таблица 2. Относительная кинетическая устойчивость комплексов $[Ce(H_zL)_n]^{4-nk}$ к внутримолекулярному редокс-распаду при $I = 2$, $T = 293.15$ К^a

$[CeH_{-2}L]^{2+}$	$\lg\beta_{1yl}$	$\rho\lg\beta_{1yl}$	$-\lg k_{n=1}$	$-\lg(k_{n=1}/k_{n=1}^0)$
$-\lg k_{n=1}^0 = -0.75$, $\rho = 0.14$ в сульфатной среде				
$[CeH_{-2}Oxal]^{2+}$	17.12±0.09	2.40±0.09	1.68±0.07	2.43±0.07
$[CeH_{-2}Maln]^{2+}$	18.68±0.03	2.61±0.03	1.87±0.01	2.61±0.01
$[CeH_{-2}Succ]^{2+}$	19.30±0.02	2.70±0.02	2.02±0.05	2.77±0.05
$[CeH_{-2}Glut]^{2+}$	19.38±0.05	2.71±0.05	2.06±0.03	2.81±0.03
$[CeH_{-2}Quin]^{2+}$	24.38±0.10	3.41±0.10	2.69±0.10	3.44±0.10
$[CeH_{-2}Citri]^{2+}$	24.42±0.13	3.42±0.13	2.60±0.05	3.35±0.05
$[CeH_{-2}Glyc]^{2+}$	31.86±0.05	4.46±0.05	3.72±0.10	4.47±0.10
$[CeH_{-2}Csyl]^{2+}$	31.91±0.04	4.47±0.04	3.74±0.09	4.49±0.09
$[CeH_{-2}Sorb]^{2+}$	31.95±0.04	4.47±0.04	3.81±0.08	4.56±0.08
$-\lg k_{n=1}^0 = -3.20$, $\rho = 0.14$ в нитратной среде				
$[CeH_{-2}Quin]^{2+}$	24.81±0.17	3.47±0.17	0.42±0.01	3.62±0.01
$[CeH_{-2}Lact]^{2+}$	26.61±0.28	3.73±0.28	0.48±0.03	3.68±0.03
$[CeH_{-4}Tart]^0$	34.77±0.31	4.87±0.31	2.03±0.08	5.23±0.08
$[Ce(H_{-4}Citri)_2]^{4-}$	45.84±0.24	6.41±0.24	3.06±0.01	6.26±0.01

^a Значения $-\lg(k_{n=1}/k_{n=1}^0)$, оцененные на основе уравнения (21).

$$\frac{\partial [CeOH(SO_4)_3 L^{5-}]}{\partial \tau} = k_1 \beta_1 [CeOH(SO_4)_3^{3-}] [L^{2-}], \quad (8)$$

$$\frac{\partial [CeOH(SO_4)_3 L^{5-}]}{\partial \tau} = k_1 \beta_1 \frac{\kappa_{1SO_4} \kappa_{2SO_4} \kappa_{3SO_4} \beta_{1h} K_w [H_2O]}{(1 + B_1[H] + B_2[H]^2)[H]} \left(\frac{c_{SO_4}}{1 + B_{1SO_4}[H]} \right)^3 [Ce^{4+}][H_2L]. \quad (9)$$

Кинетическому уравнению (9) для систем $Ce^{4+}-SO_4^{2-}-L^{2-}$ соответствует общая модель (механизм) (10)–(19) указанного процесса с параметрами $pK_w = 15.74$, $\lg B_{1SO_4} = 1.00$, $\lg B_{1SO_4} = 4.54$, $\lg \kappa_{2SO_4} = 2.30$, $\lg \kappa_{3SO_4} = 1.33$ [7], $\lg \beta_{1h} = 13.90$ [28], использованными в расчетах значениями $\lg \beta_i$ ($i = 1, 2$) [5, 7] и полученными значениями $\lg \beta_{1yn}$, $\lg k_{n=1}$ (табл. 2, 3).

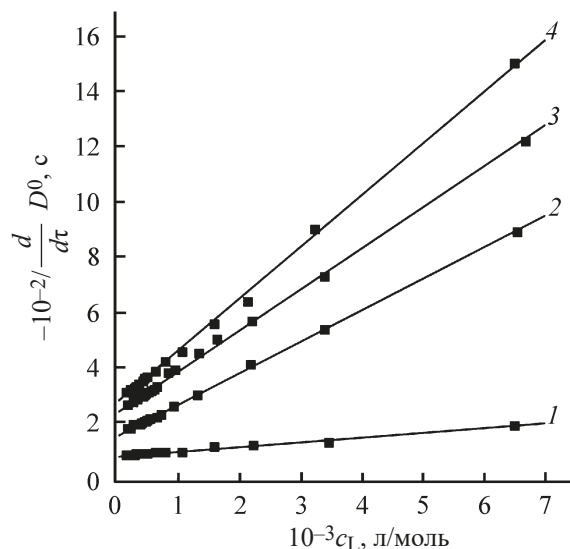
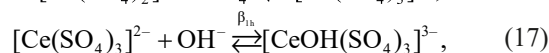
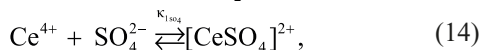
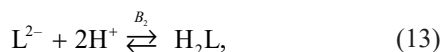
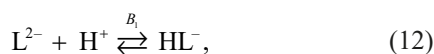
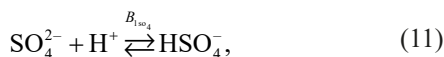
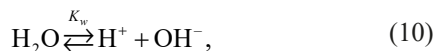


Рис. 4. Исследование кинетики редокс-процесса в системах $Ce^{4+}-SO_4^{2-}-L^{2-}$ с помощью метода Ардона. $L = H_2Oxal$, $pH = 1.14$, $c_M = 2.98 \times 10^{-3}$ моль/л (1); $L = H_2Maln$, $pH = 0.88$, $c_M = 2.27 \times 10^{-3}$ моль/л (2); $L = H_2Succ$, $pH = 1.35$, $c_M = 2.29 \times 10^{-3}$ моль/л (3); $L = H_2Glut$, $pH = 1.33$, $c_M = 2.36 \times 10^{-3}$ моль/л (4).

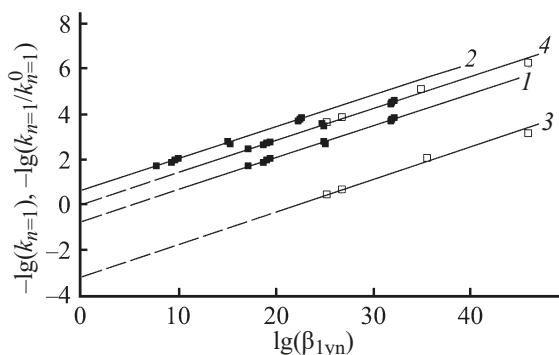
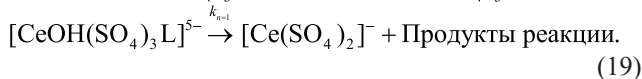
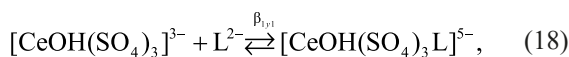


Рис. 5. Корреляционные зависимости между логарифмами констант скорости редокс-распада $\lg k_{n=1}$ и констант устойчивости $\lg \beta_{1,yn}$ комплексов $[M\text{H}_y\text{L}_n]^{q+y-nk}$ (1–3) и между логарифмами относительных констант скоростей $\lg(k_{n=1}/k_{n=1}^0)$ и $\lg \beta_{1,yn}$ (4). 1, 2 – L = H₂Oxal, H₂Maln, H₂Succ, H₂Glut, H₂Quin, H₄Citr, Glyc, Csyl, Sorb в сульфатной среде: 1 – M^{q+} = Ce⁴⁺, 2 – M^{q+} = CeOH³⁺, 3 – H₂Quin, H₂Lact, H₄Tart, H₄Citr (NO₃⁻); 4 – L = H₂Oxal, H₂Maln, H₂Succ, H₂Glut, H₂Quin (SO₄²⁻); H₂Quin (NO₃⁻); H₄Citr (SO₄²⁻); H₄Lact (NO₃⁻); Glyc, Csyl, Sorb (SO₄²⁻); H₄Tart, H₄Citr (NO₃⁻).



Общий механизм наблюдаемого в системах редокс-процесса позволяет установить между величинами $\lg k_{n=1}$ и $\lg \beta_{1,yn}$ прежде всего корреляционное соотношение в форме уравнения Бренстеда (20) [29, 30].

$$-\lg k_{n=1} = -\lg k_{n=1}^0 + \rho \lg \beta_{1,yn}, \quad (20)$$

где ρ и $\lg k_{n=1}^0$ – постоянные реакционной серии²: константа реакционной серии ρ определяет чувствительность $-\lg k_{n=1}$ к структурным изменениям лиганда, величина $-\lg k_{n=1}^0$ является стандартным значением $-\lg k_{n=1}$, соответствующим $\lg \beta_{1,yn} = 0$.

Выбор стандарта, вообще говоря, неоднозначен и зависит от целей исследования. Одну и ту же реакционную серию могут характеризовать несколько стандартных значений $-\lg k_{n=1}^0$ [31], которые могут соответствовать как реальным, так и гипотетическим реакциям [32]. Значения $-\lg k_{n=1}^0$ зависят от природы ионного фона, центрального

иона и других факторов (рис. 5, 1–3). Линейность (20) является признаком того, что величина $\lg k_{n=1}$ характеризует элементарную стадию, определяющую скорость реакции; факт выполнения уравнения (20) означает неизменность механизма реакций в пределах реакционной серии [29].

Корреляционное соотношение (20) позволяет оценивать по известным значениям $\lg \beta_{1,yn}$ неизвестные значения $-\lg k_{n=1}$, которыми измеряется кинетическая устойчивость к редокс-распаду каждого отдельного комплекса. Однако при сравнительном изучении стабилизирующих свойств органических лигандов на его основе, помимо зависимости $-\lg k_{n=1}$ от структуры и свойств лигандов, выявляется зависимость этой величины от природы ионного фона (рис. 5, 1, 3), формы присутствия катиона металла в комплексе (рис. 5, 1, 2) и других факторов, что побуждает к анализу других форм соотношения (20). В связи с тем, что стабилизация состояний окисления + q металла означает увеличение времени существования его окисленной формы по сравнению с эталоном [6], решение обратной задачи кинетической стабилизация состояний окисления металла при координации целесообразно провести с использованием относительной кинетической устойчивости комплекса к редокс-распаду $-\lg(k_{n=1}/k_{n=1}^0)$, определяемой той или иной формой уравнения (20), в качестве соответствующего критерия.³

Преобразование уравнения (20) к виду (21), сохраняющее значение параметров ρ и $k_{n=1}^0$, за исключением $k_{n=1}^0 = 0$, и введение величины $\xi \equiv -\lg(k_{n=1}/k_{n=1}^0)$, $k_{n=1}^0 \neq 0$, которая может быть рассчитана как на основе правой, так и левой частей уравнения (21), устраняет влияние среды на значения $k_{n=1}$ и $k_{n=1}^0$ в их отношении $k_{n=1}/k_{n=1}^0$, приводя к слиянию линий 1 и 3 в кривую 4 (рис. 5) и независимости величины ξ от природы ионного фона.

Однако способ оценки параметра ξ на основе уравнения (21) оставляет его зависимым от ана-

² Под реакционной серией понимают ряд однотипных реакций, реализующихся посредством общего механизма и подчиняющихся общему корреляционному соотношению. Правильно составленная реакционная серия должна исключать изменение в ней реакционного механизма.

³ Дополнительным аргументом в пользу выбора указанного критерия является тот факт, что в органической химии в качестве количественной характеристики реакционной способности органических соединений в рамках эмпирического подхода принят логарифм относительной константы скорости (отношения константы скорости изучаемой и стандартной реакции) $\lg(k/k^0)$, т. е. логарифм величины, соответствующей обратной относительной кинетической устойчивости комплексов.

Таблица 3. Относительная кинетическая устойчивость комплексов $[M(H_{-z}L)_n]^{q-nz}$ ($M^{q+} = Ce^{4+}, CeOH^{3+}$) к редокс-распаду при $I = 2, T = 293.15$ К в сульфатной среде

$[CeOH_{-2}L]^+$	$lg\beta_{1y1}$	$\rho lg\beta_{1y1}$	$-lg(k_{n=1}/k_{n=1}^0)$
$-lgk_{n=1}^0 = 0.61, \rho = 0.14^a$			
$[CeOH_{-2}Oxal]^+$	7.67±0.09	1.08±0.09	1.07±0.07
$[CeOH_{-2}Maln]^+$	9.23±0.03	1.23±0.03	1.26±0.01
$[CeOH_{-2}Succ]^+$	9.85±0.02	1.38±0.02	1.41±0.05
$[CeOH_{-2}Glut]^+$	9.93±0.05	1.39±0.05	1.45±0.03
$[CeOH_{-2}Quin]^+$	14.93±0.05	2.09±0.05	2.08±0.10
$[CeOH_{-2}Citr]^+$	14.97±0.13	2.10±0.13	2.03±0.05
$[CeOH_{-2}Glyc]^+$	22.41±0.05	3.13±0.05	3.11±0.10
$[CeOH_{-2}Csyl]^+$	22.46±0.03	3.14±0.03	3.13±0.09
$[CeOH_{-2}Sorb]^+$	22.50±0.04	3.15±0.04	3.20±0.08
$[M(H_{-z}L)_n]^{q-nk}$	$lg(\beta_{1yn}/\beta_{1yn}^0)$	$\rho lg(\beta_{1yn}/\beta_{1yn}^0)$	$-lg(k_{n=1}/k_{n=1}^0)$
$-lgk_{n=1}^0 = 1.68, \rho = 0.14^b$			
$[MH_{-2}Oxal]^{q-2}$	0.00±0.18	0.00±0.18	0.00±0.14
$[MH_{-2}Maln]^{q-2}$	1.56±0.12	0.22±0.12	0.19±0.08
$[MH_{-2}Succ]^{q-2}$	2.18±0.11	0.31±0.11	0.34±0.12
$[MH_{-2}Glut]^{q-2}$	2.26±0.14	0.32±0.14	0.38±0.10
$[MH_{-2}Quin]^{q-2}$	7.26±0.14	1.01±0.14	1.01±0.17
$[MH_{-2}Citr]^{q-2}$	7.30±0.22	1.02±0.22	0.96±0.12
$[MH_{-2}Glyc]^{q-2}$	14.74±0.14	2.06±0.14	2.04±0.17
$[MH_{-2}Csyl]^{q-2}$	14.79±0.12	2.07±0.12	2.06±0.16
$[MH_{-2}Sorb]^{q-2}$	14.83±0.13	2.08±0.13	2.13±0.15

^a Значения $-lg(k_{n=1}/k_{n=1}^0)$, оцененные на основе уравнения (21). ^b Значения $-lg(k_{n=1}/k_{n=1}^0)$, оцененные на основе уравнения (22).

литического выражения и, как следствие, от значения $lg\beta_{1yn}$ при разных формах присутствия металла в комплексе. Так, если принять доминиро-

$$-lg(k_{n=1}/k_{n=1}^0) = \rho lg\beta_{1yn}. \quad (21)$$

вание на сульфатном фоне при pH = 1–2 частицы $[CeOH(SO_4)_3]^{3-}$ [28], выражение для $lg\beta_{1y1}$ комплексов $[CeOH_{-2}L]^+$ примет вид:

$$lg\beta_{1y1} = lg(\beta_1^{ef} f_2), \quad f_2 = 1 + \sum_{i=1}^2 \beta_i [H]^i.$$

Тогда как для иона Ce^{4+} и комплексов $[CeH_{-2}L]^{2+}$ оно приобретает форму: $lg\beta_{1y1} = lg(\beta_1^{ef} f_2 \omega)$, где $\omega = 1 + K_{h1}[H]^{-1} + K_{h2}[H]^{-2} + \sum_{i=1}^3 \beta_i SO_4$, $\beta_i SO_4$ – константы устойчивости сульфатных комплексов катиона Ce^{4+} , что ведет к изменению значений ξ : 1.07–3.20 для $[CeOH_{-2}L]^+$ и 2.43–4.56 для $[CeH_{-2}L]^{2+}$ (табл. 2, 3).

И, наконец, преобразование соотношений (20) и (21) к форме уравнения Гаммета (22) [29, 33] и выбор первой реакции реакционной серии (с наименее устойчивым промежуточным комплексом)

в качестве стандарта сравнения, а также введение наряду с величиной $-lg(k_{n=1}/k_{n=1}^0)$ относительной термодинамической устойчивости $lg(\beta_{1yn}/\beta_{1yn}^0)$ комплексов $[M(H_{-z}L)_n]^{q-nz}$, $M^{q+} = Ce^{4+}, CeOH^{3+}$ (табл. 3), устраняет последнюю из указанных зависимостей, делая уравнение инвариантным к изменению выражения $lg\beta_{1yn}$ вследствие сокращения функции ω в отношении $\beta_{1yn}/\beta_{1yn}^0$.

$$-lg(k_{n=1}/k_{n=1}^0) = \rho lg(\beta_{1yn}/\beta_{1yn}^0). \quad (22)$$

Линии 1–3 на рис. 5 преобразуются при этом в одну прямую, параметр ξ принимает значения 0–2.13 для сульфатной и 0–2.64 для нитратной сред (табл. 3). Заметим, что монодентатная уксусная кислота не может быть включена в данную серию, так как ее окисление не подчиняется рассмотренным корреляционным соотношениям. Отметим также тот факт, что уравнение (22) является более общим по сравнению с выражением (21) и сводится к нему при $\beta_{1yn}^0 = 1$. Однако точность уравнения (22) ниже точности уравнения (21), как и в случае уравнений Гаммета–Тафта и Бренстеда [29].

Можно установить связь уравнений (21) и (22) с уравнением Нернста (23) для редокс-потенциала $E_{[\text{CeH}_{-z}\text{L}]^{4-z}/[\text{CeH}_{-z}\text{L}]^{3-z}}$ процесса $[\text{CeH}_{-z}\text{L}]^{4-z} + e = [\text{CeH}_{-z}\text{L}]^{3-z}$.

$$E_{[\text{CeH}_{-z}\text{L}]^{4-z}/[\text{CeH}_{-z}\text{L}]^{3-z}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 - 2.303 \frac{RT}{F} \lg \frac{\beta_{[\text{CeH}_{-z}\text{L}]^{4-z}}}{\beta_{[\text{CeH}_{-z}\text{L}]^{3-z}}}. \quad (23)$$

Здесь F – число Фарадея, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, $2.303RT/F \approx 0.059$, $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0$ – стандартный потенциал пары $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Редокс-потенциалы принимают в качестве основного критерия термодинамической стабилизации состояний окисления металла в растворе.

Так как уравнение (23) может быть представлено в виде (24), а разность редокс-потенциалов $E_{[\text{CeH}_{-z}\text{L}]^{4-z}/[\text{CeH}_{-z}\text{L}]^{3-z}} - E_{[\text{CeH}_{-z}\text{L}]_0^{4-z}/[\text{CeH}_{-z}\text{L}]_0^{3-z}} \equiv \Delta E$ произвольного и стандартного комплексов реакционной серии, определяемых уравнением (23), дает выражение (25) между величиной $\xi = -\lg(k_{n=1}/k_{n=1}^0)$, соответствующей корреляционным соотношениям (21) и (22), и разностями редокс-потенциалов из выражений (24) и (25) также могут быть установлены линейные корреляционные зависимости (26), (27).

$$\lg \beta_{[\text{CeH}_{-z}\text{L}]^{4-z}} = \lg \beta_{[\text{CeH}_{-z}\text{L}]^{3-z}} - \frac{1}{0.059} (E_{[\text{CeH}_{-z}\text{L}]^{4-z}/[\text{CeH}_{-z}\text{L}]^{3-z}} - E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0), \quad (24)$$

$$\lg \left(\frac{\beta_{[\text{CeH}_{-z}\text{L}]^{4-z}}}{\beta_{[\text{CeH}_{-z}\text{L}]_0^{4-z}}} / \frac{\beta_{[\text{CeH}_{-z}\text{L}]^{3-z}}}{\beta_{[\text{CeH}_{-z}\text{L}]_0^{3-z}}} \right) = \lg \left(\frac{\beta_{[\text{CeH}_{-z}\text{L}]^{4-z}}}{\beta_{[\text{CeH}_{-z}\text{L}]_0^{4-z}}} / \beta_{[\text{CeH}_{-z}\text{L}]_0^{3-z}} \right) - \frac{1}{0.059} \Delta E, \quad (25)$$

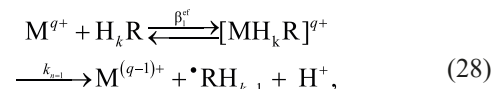
$$-\lg(k_{n=1}/k_{n=1}^0) = \rho \lg \beta_{[\text{CeH}_{-z}\text{L}]^{3-z}} - \frac{\rho}{0.059} (E_{[\text{CeH}_{-z}\text{L}]^{4-z}/[\text{CeH}_{-z}\text{L}]^{3-z}} - E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0), \quad (26)$$

$$-\lg(k_{n=1}/k_{n=1}^0) = \rho \lg \left(\frac{\beta_{[\text{CeH}_{-z}\text{L}]^{4-z}}}{\beta_{[\text{CeH}_{-z}\text{L}]_0^{4-z}}} / \beta_{[\text{CeH}_{-z}\text{L}]_0^{3-z}} \right) - \frac{\rho}{0.059} \Delta E. \quad (27)$$

И, наконец, заметим, что при решении стабилизационных задач корреляционное соотношение (22) целесообразно использовать для изучения влияния свойств лигандов на стабилизацию состояний окисления металла при координации лигандов отдельной серии. Сравнение стабилизирующего эффекта органических лигандов разных серий

при одном и том же центральном ионе предпочтительно проводить с использованием корреляционного соотношения (21) на основе шкалы с более широким диапазоном значений ξ . Исследовать же влияние соотношения свойств центрального иона и лигандов, а также ионного фона, на стабилизацию состояний окисления наиболее удобно на основе уравнения (20) с последующей оценкой значения $-\lg(k_{n=1}/k_{n=1}^0)$.

Предварительный анализ показывает применимость полученных корреляционных соотношений (20)–(22) для изучения комплексов церия(IV) не только с алифатическими органическими лигандами, координированными через атомы кислорода (дикарбоновыми, оксикарбоновыми кислотами и многоатомными спиртами), но также с алифатическими и гетероциклическими соединениями, координированными одновременно через атомы кислорода и азота (аминополиуксусными кислотами [34], производными 8-оксихинолина и 5-пиразолона [18]). Так как химические свойства церия(IV) близки к свойствам плутония(IV) и тория(IV), можно предполагать возможность применения разрабатываемых методов также в химии этих элементов (и некоторых других актиноидов). Общим условием применимости подхода является быстрое (за время смешения реагентов) установление предравновесия комплексообразования в системах металл–органический лиганд (28).



где $\beta^{\text{cf}} = k_{+1}/k_{-1}$. Данное условие предполагает выполнение неравенства $k_{n=1} \ll k_{-1}$, и кинетики (псевдо)первого порядка по отношению к промежуточному комплексу, обеспечивающей линейную экстраполяцию кинетических кривых к моменту $\tau = 0$ для получения начальных значений характеристик систем.

Условию быстрого установления равновесия и кинетики псевдопервого порядка, удовлетворяют, как указано в работе [12], практически все системы металл–органический лиганд, изученные в работах [8–12], где в качестве металла в неустойчивой состояний окисления рассматривались Ce(IV) , Tl(III) , Mn(III) , V(V) . Исключением явились системы Ti(III) –комплексон, где равновесие комплексообразования устанавливается во времени [11]. Ему

подчиняются также системы Fe(III) с гетероциклическими соединениями [37], для которых получено корреляционное соотношение типа (20) [38]. Кроме того, в работе [36] показано, что реакции катионов металлов V(V), Mn(III), Ce(IV), Fe(III), Co(III) с полярными органическими соединениями (спиртами, кетонами, карбоновыми, оксикарбоновыми кислотами) протекают в соответствии с выражением (28), а также приведены оцененные в кинетических работах значения $\lg k_{n=1}$ и $\lg \beta^f$. Таким образом, можно полагать, что развиваемый подход применим к указанной группе катионов. Более широкий спектр реакций типа (28) и участвующих в них катионов переходных металлов рассмотрен в работе [39]. Заметим, что поскольку указанное выше условие применимости разрабатываемых методов допускает экспериментальную проверку, его выполнение должно проверяться перед началом исследования.

Таким образом, в работе предпринято решение прямой задачи кинетической стабилизации состояний окисления металла при комплексобразовании. Предложен метод количественной оценки кинетической стабилизации неустойчивых состояний окисления металла при координации; введен критерий кинетической стабилизации состояний окисления, представляющий собой величину относительной кинетической устойчивости комплекса к редокс-распаду $\xi \equiv -\lg(k_{n=1}/k_{n=1}^0)$, определяемую корреляционными соотношениями (20)–(22).

Корреляционный анализ в химии, целью которого является анализ форм корреляционных соотношений и нахождение областей их применений, первоначально примененный к изучению органических реакций, получает все более широкие приложения (в биохимии, элементоорганической химии, биологии) [29, 40]. Данная работа демонстрирует возможность его применения в координационной химии⁴ для количественного описания окислительно-восстановительных реакций комплексов металлов в неустойчивом состоянии окисления с органическими соединениями на основе корреляционных соотношений между константами скорости внутримолекулярного редокс-распада указанных комплексов и их константами устойчивости.

⁴ Другим примером применения корреляционного анализа для описания реакций комплексных соединений являются ранние работы по определению констант скоростей диссоциации комплексов металлов в устойчивом СО на основе уравнения Гаммета [41].

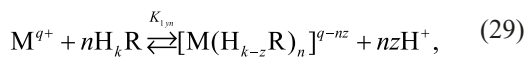
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали дикарбоновые (глутаровая, янтарная, малоновая, щавелевая) и оксикарбоновые (хинная, молочная, лимонная, яблочная, винная) кислоты марки ХЧ, а также предельные многоатомные спирты (глицерин марки ЧДА, ксилит и сорбит – ГОСТ 20710-75). Применяли тетрагидрат сульфата церия(IV) и гексанитроцерат аммония квалификации ЧДА. В сульфатной и нитратной средах ионную силу $I = 2$ растворов создавали сульфатом и нитратом аммония (ЧДА) соответственно. Концентрацию растворов кислот уточняли рН-метрическим титрованием раствором NaOH, не содержащим иона CO_3^{2-} . Содержание церия(IV) в свежеприготовленном растворе определяли обратным титрованием солью Мора в присутствии ферроина перед началом эксперимента и по его окончании.

Регистрацию оптической плотности во времени осуществляли с помощью спектрофотометра Specord UV VIS, оснащенного термостатируемым кюветным держателем для прямоугольных кварцевых кювет с длиной оптического пути $l = 1$ см и фотоэлектроколориметра типа KF-5 с регистрирующим устройством МЭА-4 и термостатируемой ячейкой для стандартных кювет с $l = 1$ см. Временем начала реакции $\tau = 0$ считали момент переворачивания сосуда-смесителя, в который помещали исходные компоненты реакционной смеси. Кинетические измерения проводили на длинах волн 440 (H_2Glut , H_2Suc , H_2Mal) и 400 нм [H_2Ox , H_2Quin , H_2Lact , H_4Citr , H_4Tart , $\text{R}(\text{OH})_3$, $\text{R}(\text{OH})_5$, $\text{R}(\text{OH})_6$], где наблюдалось наибольшее увеличение разности $\Delta D^0 = D^0 - D_M$ (D^0 и D_M – оптические плотности реакционной смеси и иона металла в момент $\tau = 0$) с ростом рН. Измерение рН реакционной смеси проводили с помощью прецизионного рН-метра DATA METER.

Мольное соотношение металл–лиганд (1:n) в комплексе, образующемся в момент смешения растворов, устанавливали по кривым насыщения на основе диаграмм $\Delta D^0 - c_L/c_M$, $\dot{D}^0 - c_L/c_M$ [c_M и c_L – исходные концентрации церия(IV) и органического лиганда в реакционной смеси, \dot{D}^0 – начальная скорость изменения оптической плотности во времени]. Форму присутствия органических лигандов $\text{L} = \text{H}_k\text{R}$, $\text{R}(\text{OH})_k$ в комплексах $[\text{MH}_y\text{L}_n]^{q+y-nk}$, $y =$

$n(k-z)$, и их константы устойчивости определяли по зависимостям D^0 -рН, \dot{D}^0 -рН [5, 25]. Число протонов (z), вытесненных из молекул лигандов ионом церия(IV) при установлении равновесия (29) оценивали по тангенсу угла наклона графика зависимости (30) в результате сопоставления данных двух-четырёх экспериментальных серий.



$$\lg \beta_n^{\text{ef}} = \lg K_{1yn} + nz\text{pH}, \quad (30)$$

где $K_{1yn} = \beta_n^{\text{ef}} [H^+]^{nz}$.

Эффективные константы устойчивости β_n^{ef} рассчитывали по уравнению (31) для каждого из значений рН серий D^0 -рН, \dot{D}^0 -рН или по восходящей части кривых насыщения D^0 - c_L/c_M , \dot{D}^0 - c_L/c_M .

$$\beta_n^{\text{ef}} = \frac{c_n^0}{(c_M - c_n^0)(c_L - c_n^0)^n}. \quad (31)$$

Начальную равновесную концентрацию c_n^0 , моль/л, комплекса $[MH_yL_n]^{q+y-nk}$ находили согласно формуле $c_n^0 = \alpha_n^0 c_M$ ($c_M \leq c_L$), где $\alpha_n^0 = (D^0 - D_M^0)/(D_\infty^0 - D_M^0)$, $\alpha_n^0 = (\dot{D}^0 - \dot{D}_M^0)/(\dot{D}_\infty^0 - \dot{D}_M^0)$ – выход комплекса в момент времени $\tau = 0$, найденный методом D^0 -рН (D^0 - c_L/c_M) и его кинетическим аналогом \dot{D}^0 -рН (\dot{D}^0 - c_L/c_M) соответственно; \dot{D}_M^0 – начальная скорость изменения оптической плотности раствора церия(IV) ($\dot{D}_M^0 \approx 0$); D_∞^0 и \dot{D}_∞^0 – максимальные значения начальных оптической плотности и скорости ее изменения при $\alpha_n^0 = 1$. Значения D_∞^0 (\dot{D}_∞^0) определяли методами D^0 - c_L/c_M (\dot{D}^0 - c_L/c_M), D^0 -рН (\dot{D}^0 -рН) или же обобщенным методом Бенеша–Хильдебранда [5, 25].

Для равновесия комплексообразования (2) концентрационные константы устойчивости β_{1yn} (3) рассчитывали для каждой точки зависимости (32).

$$\lg \beta_{1yn} = \lg \beta_n^{\text{ef}} + \lg f_z^n \omega, \quad (32)$$

где $f_z = 1 + \sum_{i=1}^z B_i [H]^i$ – функция протонизации, B_i – общие константы протонизации анионов L^{z-} [5, 25, 35], $\omega = 1 + K_{h1}[H]^{-1} + K_{h2}[H]^{-2} + \sum_{i=1}^z \beta_{iA}[A]^i$ с константами гидролиза церия(IV) по двум ступеням (K_{h1} и K_{h2}) константами устойчивости комплексов церия(IV) с анионами фона (β_{iA}) [25, 27]. На сульфатном фоне рассчитывали также константы устойчивости вида $\lg \beta_{1y1} = \lg \beta_f^{\text{ef}} + \lg f_z$, принимая в соответствии с работой [28] доминирование частицы $[CeOH(SO_4)_3]^{3-}$ (сокращенное обозначение $[CeOH]^{3+}$) в интервале рН = 1–2. Полученные значения $\lg \beta_{1y1}$ усредняли по данным серий D^0 -

рН, \dot{D}^0 -рН, D^0 - c_L/c_M , \dot{D}^0 - c_L/c_M . Доверительный интервал для усредненных значений термодинамических и кинетических величин рассчитывали при объеме выборки $N = 32$ –36 с доверительной вероятностью 0.95, используя программу СТАТОБРАБОТКА [42].

Константы скорости внутримолекулярного редокс-распада комплекса ($k_{n_{c=1}}$, c^{-1}) и концентрационного порядка реакции (n_c) определяли обобщенными термодинамическими методами D^0 , \dot{D}^0 -рН, D^0 , \dot{D}^0 - c_L/c_M [25] и их кинетическими аналогами \dot{D}^0 , D^0 -рН, D^0 , D^0 - c_L/c_M [5, 27]. Согласно работе [25], серии D^0 -рН, D^0 - c_L/c_M дополняли сериями \dot{D}^0 -рН, \dot{D}^0 - c_L/c_M ; значение $-D^0 \equiv \partial D^0/\partial \tau$, c^{-1} , находили методом начальных скоростей (33).

$$-\dot{D}^0 = (D^0 - D^i)/(\tau^0 - \tau^i) = \text{const}. \quad (33)$$

Анализ функциональных зависимостей $-\dot{D}^0 = f(\text{pH})$, $-\dot{D}^0 = f(c_L/c_M)$ дополняли анализом зависимостей $-\dot{D}^0 = \varphi(c_n^0)$ типа (34).

$$-\dot{D}^0 = A + k_{n_c}^{\text{obs}} (c_n^0)^{n_c}. \quad (34)$$

При $A = 0$, $n_c = 1$ наблюдаемые (зависящие от коэффициента экстинкции комплекса ϵ_n , л/моль, и толщины поглощающего слоя раствора l , см) константы скорости редокс-распада первого концентрационного порядка по комплексу ($k_{n_c}^{\text{obs}}$, c^{-1}) в случае использования обобщенных термодинамических методов определяли в соответствии с уравнением (4), при использовании обобщенных кинетических методов использовали уравнение (5). Соответствующие константы скорости $k_{n_{c=1}}$, c^{-1} , не зависящие от l , ϵ_n , рассчитывали с помощью тех же методов на основе уравнений (6) и (7).

Для комплексов состава 1:1 величины $\lg k_{n=1}$ оценивали также с помощью комбинированного метода Бенеша–Хильдебранда–Ардона (35) [5, 21]

$$\frac{1}{\Delta D^0} = \frac{1}{l \Delta \epsilon c_M} + \frac{1}{l \Delta \epsilon c_M \beta_1^{\text{ef}} c_L},$$

$$-\frac{1}{\Delta \dot{D}^0} = \frac{1}{l \Delta \epsilon k_{n=1} c_M} + \frac{1}{l \Delta \epsilon k_{n=1} c_M \beta_1^{\text{ef}} c_L}, \quad (35)$$

где $\Delta \epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_M$, ϵ_M – коэффициент экстинкции иона металла. Полученные разными методами значения $\lg k_{n=1}$ хорошо согласуются между собой (см., например, [7]).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cerium: Molecular Structure, Technological Applications and Health Effects / Eds. A. Izyumov, G. Plaksin. New York: Nova Science Publishers, Inc, 2013. 235 p.
2. Solola L.A., Zabula A.V., Dorfner W.L., Manor B.C., Carroll P.J., Schelter E.J. // J. Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138. P. 6928. doi 10.1021/jacs.6b03293
3. Szymański J.K., Temprano-Coletto F., Pérez-Mercader J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17. P. 6713. doi 10.1039/c4cp05693k
4. Tandom P.K., Khanam S.C., Singh S.B. // J. Open Catal. 2012. Vol. 5. P. 1. doi 10.2174/1876214X01205010001
5. Voskresenskaya O. Kinetic and Thermodynamic Stability of Cerium(IV) Complexes with a Series of Aliphatic Organic Compounds. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2013. 171 p.
6. Киселев Ю.М. Химия координационных соединений. М.: Юрайт, 2019. Ч. 2. 229 с.
7. Воскресенская О.О., Скорик Н.А., Южакова Ю.В. // ЖОХ. 2018. Т. 88. № 4. С. 640; Voskresenskaya O.O., Skorik N.A., Yuzhakova Yu.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 4. P. 721. doi 10.1134/S1070363218040163
8. Малинина Е.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1969. 10 с.
9. Яковлева Э.Г. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1974. 18 с.
10. Вахрамова Г.П. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1976. 18 с.
11. Трубачева Л.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1983. 16 с.
12. Координационная химия редкоземельных элементов / Под ред. В.И. Спицына, Л.И. Мартыненко. М.: МГУ, 1979. 254 с.
13. Piro N.A., Robinson J.R., Walsh P.J., Schelter E.J. // Coord. Chem. Rev. 2014. Vol. 260. P. 21. doi 10.1016/j.ccr.2013.08.034
14. Пат. РФ 0002576763 (2016).
15. Pat. CA 2775962C(en) (2017).
16. Kovacheva P., Todorovsky D., Mirchev N. // Machines. Technologies. Materials. 2018. Vol. 12. P. 37.
17. Пат. РФ 0002601763 (2016).
18. Воскресенская О.О., Скорик Н.А., Наприенко Е.Н. // ЖНХ. 2019. Т. 64. № 4. С. 405; Voskresenskaya O.O., Skorik N.A., Naprienko E.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 64. N 4. P. 511. doi 10.1134/S003602361904020X
19. Hancock M. L., Grulke E.A., Yokel R. // Proc. 2018 AIChE Annual Meeting. Pittsburg, 2018. P. 405a.
20. Щербakov А.Б., Жолобак Н.М., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д., Спивак Н.Я. // Биотехнология. 2011. Т. 4. С. 9; Shcherbakov A.B., Zholobak N.M., Usatenko A.V., Tretyakov Yu.D., Spivak N.Ya. // Biotechnol. Acta. 2011. Vol. 4. P. 9.
21. Milenković I., Rabić K., Matović B., Prekajski M., Živković L., Jakovljević D., Gojgić-Cvijović G., Bešković V. // J. Serb. Chem. Soc. 2018. Vol. 83. N 6. P. 745. doi 10.2298/JSC171205031M
22. Киселев Ю.М. Проблема стабилизации состояний окисления. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2011. 160 с.
23. Яцимирский К.Б. // ЖНХ. 1991. Т. 36. С. 2010.
24. Parry R.V. // ACS Symp. Ser. 1994. N. 565. P. 320. doi 10.1021/bk-1994-0565.ch027
25. Воскресенская О.О., Скорик Н.А. Термодинамические и кинетические аспекты образования и редокс-распада комплексов церия(IV) с рядом гидроксилсодержащих органических соединений. Томск: НТЛ, 2011. 220 с.
26. Березин Б.Д. // ТЭХ. 1991. Т. 27. С. 270.
27. Воскресенская О.О., Скорик Н.А., Соковикова Н.И. // ЖНХ. 2019. Т. 64. № 10. С. 1095; Voskresenskaya O.O., Skorik N.A., Sokovikova N.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 64. N 10. P. 1288. doi 10.1134/S0036023619100176
28. Трубачева Л.В., Печурова Н.И. // ЖНХ. 1981. Т. 26. С. 3254.
29. Жданов Ю.А., Минкин В.И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов-на-Дону: Изд. Ростовск. унив, 1966. 470 с.
30. Bronsted J.N. Pedersen K.J. // Z. Phys. Chem. 1924. Bd 108. S. 185.
31. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977.
32. Tratnyek P.G. In: Perspectives in Environmental Chemistry / Ed. D.L. Macalady. New York: Oxford, 1998. P. 167.
33. Hammet L. P. // Chem. Rev. 1935. Vol. 17. P. 125. doi 10.1021/cr60056a010
34. Воскресенская О.О., Скорик Н.А., Степанова Н.В. // ЖПХ. 2016. Т. 89. С. 1375; Voskresenskaya O.O., Skorik N.A., Stepanova N.V. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. Vol. 89. P. 1747. doi 10.1134/S1070427216110033
35. Martell A.E., Smith R.M., Motekaitis R.J. NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes. Database: Version 8.0. National Inst of Standards and Technology, Gaithersburg, 2004.
36. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971. 711 с.
37. Наприенко Е.Н. Автореф. дис... канд. хим. наук. Томск, 2001. 20 с.
38. Voskresenskaya O.O., Skorik N.A., Naprienko E.N. // Book of Abstracts Int. Heterocyclic Congress KOST-2015, Moscow, 2015. P. 410.

39. *Candlin J.P., Taylor K.A., Thompson D.T.* Reactions of Transition Metal-Complexes. Amsterdam; London; New York: Elsevier Publishing Company, 1968. 483 p.
40. *Chapman N.* Correlation Analysis in Chemistry: Recent Advances. New York: Springer Science&Business Media, 2012. 548 с.
41. *Moore P., Wilkins R.J.* // J. Chem. Soc. 1964. P. 3454. doi 10.1039/JR9640003454
42. *Скорик Н.А., Чернов Е.Б.* Расчеты с использованием персональных компьютеров в химии комплексных соединений. Томск: Изд. ТГУ, 2009. 92 с.

Relative Kinetic Stability of Cerium(IV) Complexes with Some Organic Compounds of Aliphatic Series

O. O. Voskresenskaya^{a,*} and N. A. Skorik^b

^a Joint Institute for Nuclear Research, ul. Joliot-Curie 6, Dubna, 141980 Russia

^b Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: voskr@jinr.ru

Received July 29, 2019; revised September 12, 2019; accepted September 16, 2019

Based on a comparative analysis of the obtained stability constants β_{1yn} and rate constants $k_{n=1}$ of intramolecular redox decomposition of cerium(IV) complexes $[\text{CeH}_y\text{L}_n]^{4+y-nk}$ with a number of aliphatic organic compounds $\text{L} = \text{H}_k\text{R}$, $\text{R}(\text{OH})_k$ in sulfate and nitrate media, as well as established correlation ratios between $\lg k_{n=1}$ and $\lg \beta_{1yn}$, a criterion is proposed for the quantitative assessment of kinetic stabilization of unstable metal oxidation states during complexation. This criterion represents the value of the relative kinetic stability of the complexes to the intracomplex redox decay $-\lg(k_{n=1}/k_{n=1}^0)$ determined by the found correlation relations. The connection of the latter with the Nernst equation for the redox potential is established.

Keywords: thermodynamics, reaction kinetics, cerium coordination compounds, correlation analysis