

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.49–74:541.127:546.655.4:543.88+547.775]

КИНЕТИЧЕСКАЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ
ПРОМЕЖУТОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ
ЦЕРИЕМ(IV) НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ[#]

© 2019 г. О. О. Воскресенская¹, *, Н. А. Скорик², Е. Н. Наприенко²

¹Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна, Московской обл., 141980 Россия

²Томский государственный университет, пр-т Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

*e-mail: voskr@jinr.ru

Поступила в редакцию 30.05.2018 г.

После доработки 16.07.2018 г.

Принята к публикации 15.08.2018 г.

Кинетические и термодинамические характеристики промежуточных комплексов церия(IV) с 8-оксихинолином, 7-иод-8-гидроксихинолин-5-сульфоокислотой и 1-фенил-2,3-диметил-4-диметил-аминопиразолоном-5, образующихся на первой стадии окисления данных гетероциклических соединений церием(IV), изучены методами спектрофото-, фото- и рН-метрии при ионной силе $I = 2$ в области рН 0.5–3.0 сернокислой среды и температурах 285.15–297.15 К. Установлены состав комплексов, форма присутствия в них органического лиганда, определены константы устойчивости и константы скорости их внутримолекулярного редокс-распада. Получено общее уравнение скорости наблюдаемого в системах редокс-процесса, предложена соответствующая ему реакционная модель. Рассмотрен тип линейных корреляций между термодинамической и кинетической устойчивостью промежуточных комплексов, который может применяться в координационной химии для количественного описания реакций окисления органических соединений ионами переходных металлов.

Ключевые слова: лантаноиды, 8-оксихинолин, амидопирин

DOI: 10.1134/S0044457X19040202

ВВЕДЕНИЕ

Гетероциклические соединения широко распространены в природе и применяются в различных областях медицины, биологии, химии и технологии. Многие из них занимают важное место среди лекарственных препаратов. Активно применяется в фармакологии и медицине 1-фенил-2,3-диметил-4-диметиламинопиразолон-5 $C_{17}H_{13}ON_3$ (пирамидон, Pir), входящий в состав большого числа лекарственных форм. Соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) с антипирином и его производными используют в качестве терапевтических препаратов, а также в технологии разделения РЗЭ [1–3]. Антиканцерогенные, нейропротекторные, противовирусные, антиоксидантные и другие биологически активные свойства 8-оксихинолина $C_9H_7ON(НОxiN)$, его производных, соединений с металлами [4–8], а также продуктов его окисления с хиноидной структурой (производных хинолин-5,8-диона) [9–13] обуславливают их применение в медицине, радио-

биологии и сельском хозяйстве в качестве селективных антиканцерогенных средств, антидиабетических, противомаларийных, фунгицидных препаратов и антисептиков наружного и амебозидного действия [4, 5, 9, 14, 15].

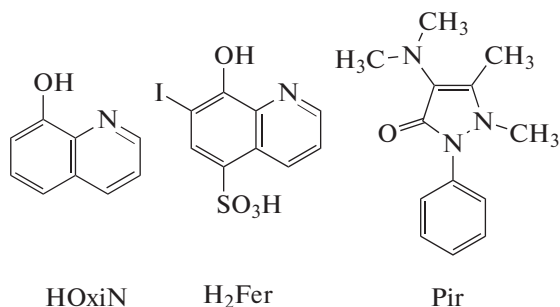
Производные 8-оксихинолина и их соединения с РЗЭ и микроэлементами нашли широкое применение в аналитической химии, технологических процессах разделения РЗЭ [3], ингибирования коррозии [16], концентрирования микроэлементов [17]. Люминесцентные свойства комплексов РЗЭ [18], церия(IV) [19] и других элементов [20] с 8-оксихинолином и его производными применяют в люминесцентном анализе, технологии создания материалов с фото- и электролюминесцентными свойствами для оптоэлектроники, фотоники, хемо- и биосенсорики [18, 20]. 8-Оксихинолин используют при экстракционно-колориметрическом определении церия(IV) и, напротив, церий(IV) применяют при оксидиметрическом определении 8-оксихинолина [21–23]. Однако данные о термодинамической устойчивости 8-оксихинолинатного комплекса церия(IV) и его кинетической устойчивости относительно редокс-распада в литературе отсут-

[#] К статье имеются дополнительные материалы, доступные для авторизированных пользователей по doi: 10.1134/S0044457X19040202.

ствуют. Доступны лишь сведения о величине произведения растворимости соли $\text{Ce}(\text{OxiN})_4$ [24], а также о значении редокс-эквивалента церия(IV) по отношению к 8-оксихинолину [23]. Производные 8-оксихинолина с сульфогруппами, например, 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфоуксид $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4\text{NIS}$ (H_2Fer , реагент на железо(III)), образуют с катионами металлов растворимые в воде комплексы и применяются для фотометрического определения элементов [22]. Однако, насколько нам известно, сведения о характеристиках 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфонатного комплекса церия(IV) в литературе отсутствуют.

В аналитической химии комплексы металлов с производными антипирина активно используются как аналитические реагенты на церий(IV) [25]. Комплексообразующая способность амидопиррина (пирамидона) описана в обзоре [26]. Данные об образовании окрашенного интермедиата при окислении амидопиррина церием(IV) и о величине редокс-эквивалента церия(IV) по отношению к указанному соединению приведены в работах [27, 28]. Константа устойчивости комплекса $[\text{CeOH}(\text{Pir})_2]^{3+}$ определена в [29], однако кинетическая устойчивость комплекса не исследована, кинетика редокс-взаимодействия в системе изучена недостаточно. При изучении процессов окисления гетероциклических соединений церием(IV) авторы акцентировали внимание на возможности синтеза органических соединений, не рассматривая их с кинетической точки зрения [30]. Мы полагаем, что изучение кинетики процессов данного типа представляет научный интерес.

В представленной работе обобщенные термодинамические методы изучения образования и внутримолекулярного редокс-распада комплексов металлов переменной валентности, а также кинетические аналоги этих методов [31] применены как для исследования термодинамических и кинетических характеристик промежуточных комплексов церия(IV), образующихся в системах $\text{Ce}^{4+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{R}$ ($\text{R} = \text{HOxiN}$, H_2Fer , Pir) в начальный момент времени, так и для регистрации кинетики и выявления механизма окисления церием(IV) указанных органических молекул (R):



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все использованные в работе реагенты имели квалификацию “ч. д. а.”. В качестве источника церия(IV) использовали тетрагидрат сульфата церия(IV) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Содержание церия(IV) в свежеприготовленном растворе сульфата церия(IV) ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.20$ моль/л) определяли обратным титрованием солью Мора в присутствии ферроина [23] перед началом эксперимента и по его окончании. Исходные растворы 8-оксихинолина, 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфоуксиды и амидопиррина готовили по точной навеске. Определенную величину ионной силы $I = 2$ растворов ($c_{\text{SO}_4} = 0.67$ моль/л) создавали сульфатом аммония.

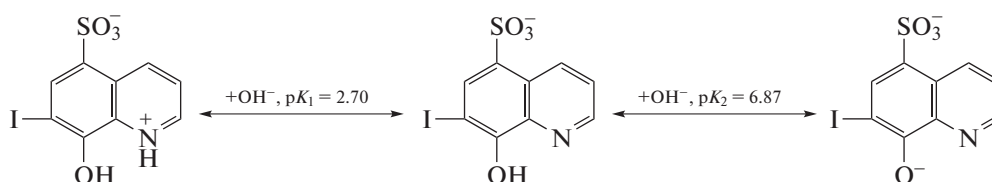
Начальную величину оптической плотности реакционной смеси D^0 находили путем линейной экстраполяции кинетических кривых в координатах $\lg D - \tau$ к начальному времени $\tau = 0$, так как изменение логарифма оптической плотности во времени $(\lg D)_\tau^i$ подчинялось уравнению прямой $\lg D = \lg D^0 - k_{n=1}\tau$, где $k_{n=1}, \text{c}^{-1}$, – псевдоконстанта скорости первого временного порядка (приложение, рис. S1). Начальную скорость наблюдаемого редокс-процесса $-\dot{D}^0 \equiv \partial D / \partial \tau, \text{c}^{-1}$, оценивали графически в тех же координатах по тангенсу угла наклона прямой, $-\dot{D}^0 = (D^0 - D^i) / (\tau^0 - \tau^i) = \text{const}$, а также рассчитывали линейным МНК. Начальную равновесную концентрацию промежуточного 1 : n комплекса определяли по формулам: $c_n^0 = (D^0 - D_M) / (D_\infty^0 - D_M) c_M = \alpha_n^0 c_M$ и $\bar{c}_1^0 = -(\dot{D}^0 - \dot{D}_M) / (\dot{D}_\infty^0 - \dot{D}_M) c_M = \bar{\alpha}_n^0 c_M$ ($c_M \leq c_L$) с использованием термодинамических методов и их кинетических аналогов соответственно. Здесь D_M – оптическая плотность раствора иона металла, \dot{D}_M – скорость ее изменения, c_M и c_L – концентрации исследуемых растворов церия(IV) и органического лиганда, α_n^0 ($\bar{\alpha}_n^0$) – выход комплекса в момент времени $\tau = 0$. Черта над символом здесь и далее означает величину, определенную кинетическим методом. Максимальные значения оптической плотности реакционной смеси D_∞^0 и скорости ее изменения $\dot{D}_\infty^0, \text{c}^{-1}$, находили из графиков зависимостей D^0 от pH и \dot{D}^0 от pH. При использовании метода изомолярных серий (метод $D^0 - N_L$, где N_L – мольная доля лиганда) начальную равновесную концентрацию монокомплекса c_1^0 рассчитывали по уравнению:

$$\left(\frac{1}{a} \frac{c_{M+L}}{2} - c_1^0\right)^2 = \left(\frac{c_{M+L}}{N_L/(1+N_L)+1} - c_1^0\right) \times \left(\frac{c_{M+L}}{(1-N_L)/N_L+1} - c_1^0\right), \quad (1)$$

где $1/a = \Delta D^0 / \Delta D_{\max}^0$ – отношение приращения оптической плотности реакционной смеси в момент $\tau = 0$ к его максимальному значению в серии $D^0 - N_L$, $N_L \geq 0.5$, c_{M+L} – суммарная концентрация металла и лиганда в изомолярной серии.

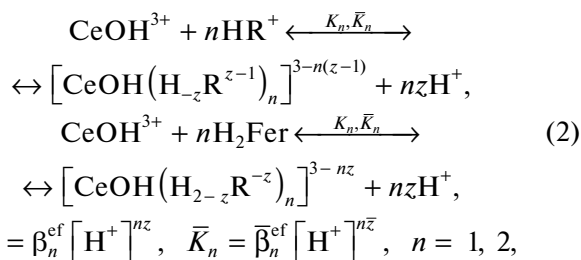
Регистрацию оптической плотности D растворов осуществляли с помощью спектрофотометра SPECORD UV VIS с термостатируемым блоком и фотоэлектроколориметра КФ-5 с регистрирующим устройством МЭА-4 и термостатируемой ячейкой. Измерение pH в смеси компонентов проводили прецизионным pH-метром DATA METER.

Мольное отношение металл : лиганд ($M : R$) в комплексе, образующемся в момент смешения компонентов реакционной смеси, определяли с помощью метода $D^0 - N_L$ и его кинетических аналогов $\dot{D}^0 - N_L$, $(\lg D)_\tau' - N_L$ [23]. В расчетах использовали определенные для $I \approx 2$ значения логарифмов общих констант протонирования анионов R^{m-} , $m = 0-2$, и отрицательных логарифмов констант диссоциации их протонированных форм: $\lg B_1 = pK_2 = 9.56$, $\lg B_2 = \lg B_1 + pK_1 = 14.76$, $pK_1 = 5.20$ (OxiN⁻) [32]; $\lg B_1 = 6.87$, $\lg B_2 = 9.57$, $pK_1 = 2.70$ (Fer²⁻) [33]; $\lg B_1 = 6.10$ (Pir) [29]. Отметим, что, согласно [33, 34], значения констант диссоциации K_1, K_2 , полученные в [33] для 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфо кислоты, характеризуют равновесия:



РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Положение экстремума на оси состава соответствует образованию в системах $\text{Ce}^{4+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{HOxiN}$, $\text{Ce}^{4+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{Fer}$ в момент $\tau = 0$ комплексов с мольным отношением $M : R = 1 : 1$ (приложение, рис. S2). В системе $\text{Ce}^{4+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{Pir}$ $M : R = 1 : 2$, что согласуется с результатами установления состава комплекса церия(IV) с амидопирином в работе [29]. Форму присутствия органического лиганда в комплексе определяли на основе диаграмм свойство–pH расширенными кинетическим ($\dot{D}^0, D^0 - \text{pH}$) и термодинамическим ($D^0, \dot{D}^0 - \text{pH}$) методами, описанными в [31]. В качестве доминирующей формы церия(IV) в исследуемом интервале pH на сульфатном фоне была принята в соответствии с [31] моногидроксоформа CeOH^{3+} . Для определения формы присутствия лиганда в комплексе число протонов z (\bar{z}), вытесненных ионом CeOH^{3+} из катионной формы лигандов $\text{HR}^+ = \text{H}_2\text{OxN}^+, \text{HPir}^+$ и цвиттер-иона H_2Fer [19] при установлении равновесий



оценивали численно и графически как угловые коэффициенты зависимостей:

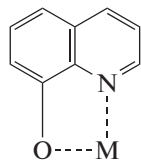
$$\lg \beta_n^{\text{ef}} = \lg K_n + nz\text{pH}, \quad \lg \bar{\beta}_n^{\text{ef}} = \lg \bar{K}_n + n\bar{z}\text{pH}. \quad (3)$$

Эффективные константы устойчивости рассчитывали для каждого из значений pH серий $\dot{D}^0, D^0 - \text{pH}$ и $D^0, \dot{D}^0 - \text{pH}$ по формулам:

$$\begin{aligned} \beta_n^{\text{ef}} &= \frac{c_n^0}{(c_M - c_n^0)(c_L - c_n^0)^n}, \\ \bar{\beta}_n^{\text{ef}} &= \frac{\bar{c}_n^0}{(c_M - \bar{c}_n^0)(c_L - \bar{c}_n^0)^n}. \end{aligned} \quad (4)$$

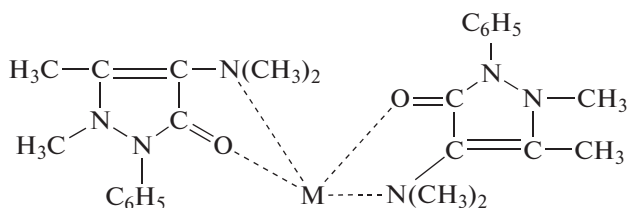
Как следует из анализа зависимости (3), ион CeOH^{3+} при комплексообразовании вытесняет из

H_2OxiN^+ и H_2Fer по два протона (приложение, рис. S3). Пространственная близость третичного атома азота и гидроксильной группы в молекулах 8-оксихинолина и 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфо кислоты может приводить к замыканию 5-членных циклов

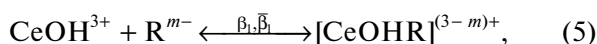


($\text{M} = \text{CeOH}^{3+}$) в образующихся комплексах $[\text{CeOH}\text{OxiN}]^{2+}$, $[\text{CeOH}\text{Fer}]^+$ в соответствии с данными [35–38]. Заметим, что анализ ИК-спектров дает прямое доказательство участия атома азота в образовании хелатов РЗЭ с 8-оксихинолин-5-сульфо кислотой [3].

При образовании амидопиринатного бис-комплекса катион CeOH^{3+} вытесняет из каждой протонированной молекулы HPir^+ по одному протону (приложение, рис. S3). Спектроскопические характеристики аналогичных комплексов (например, $[\text{Fe}(\text{Pir})_2]^{3+}$ [39]) позволяют предположить структуру комплекса $[\text{CeOH}(\text{Pir})_2]^{3+}$, где каждая молекула Pir координируется катионом металла посредством карбонильной группы и экзотического атома азота с образованием пятичленного цикла:

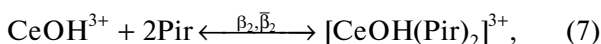


Для равновесий комплексообразования с анионами $\text{R}^{m-} = \text{OxiN}^-, \text{Fer}^{2-}$:



$$\beta_1 = \beta_1^{\text{ef}} f_2, \quad \bar{\beta}_1 = \bar{\beta}_1^{\text{ef}} f_2, \quad f_2 = 1 + \sum_{i=1}^2 B_i [H]^i, \quad (6)$$

и молекулой $\text{R} = \text{Pir}$:



$$\beta_2 = \beta_2^{\text{ef}} f_1, \quad \bar{\beta}_2 = \bar{\beta}_2^{\text{ef}} f_1, \quad f_1 = 1 + B_1 [H], \quad (8)$$

концентрационные константы устойчивости комплексов $\beta_n, \bar{\beta}_n$ ($n = 1, 2$) рассчитывали для каждой точки зависимостей $\lg \beta_n = \lg \beta_n^{\text{ef}} + \lg f_{nz}$, $\lg \bar{\beta}_n = \lg \bar{\beta}_n^{\text{ef}} + \lg f_{nz}$ ($n = 1, 2; z = 1, 2$) с последую-

щим усреднением значений по данным серий \dot{D}^0 , $D^0 - \text{pH}$, $\dot{D}^0, D^0 - \text{pH}$ и $D^0, \dot{D}^0 - N_L$.

Доверительный интервал для усредненных значений констант устойчивости рассчитывали с доверительной вероятностью 0.95 при объеме выборки $N = 16$ с использованием программы СТА-ТОБРАБОТКА [40]. Усредненные значения $\lg \bar{\beta}_n$ ($n = 1, 2$), определенные методом $\dot{D}^0, D^0 - \text{pH}$, согласуются со значениями $\lg \beta_n$ ($n = 1, 2$), рассчитанными с использованием метода $D^0, \dot{D}^0 - \text{pH}$ (табл. 1–3). Так, например, для комплекса $[\text{CeOH}\text{OxiN}]^{2+}$ $\lg \bar{\beta}_1 = 15.54 \pm 0.13$, $\lg \beta_1 = 15.55 \pm 0.55$ (табл. 1). Введение в структуру оксина электроноакцепторных групп (сульфогруппа и атом иода) существенно понижает устойчивость комплекса $[\text{CeOH}\text{Fer}]^+$ ($\lg \beta_1 \sim 12.43$) по сравнению с $[\text{CeOH}\text{OxiN}]^{2+}$. Устойчивость последних сопоставима с устойчивостью глицинатного комплекса церия(IV) ($\lg \beta_1 \sim 13.70$) [41], имеющего тот же хелатообразующий скелет [19]. Определенная кинетическим методом величина $\lg \bar{\beta}_2 = 15.01 \pm 0.13$ комплекса $[\text{CeOH}(\text{Pir})_2]^{3+}$ близка к $\lg \beta_2 = 14.91 \pm 0.17$, найденной термодинамическим методом в [29]. Значения $\lg \beta_1$ комплексов катиона CeOH^{3+} с органическими лигандами, полученные в данной и предшествующих работах [31, 41–43], коррелируют с соответствующими значениями величины $\lg \beta_1$ [39, 44, 45], полученными для комплексов железа(III) (рис. 1).

В работе [39] показано, что в системе железо(III)–амидопирин наряду с доминирующим бис-комплексом $[\text{Fe}(\text{Pir})_2]^{3+}$ образуется до 15% монокомплекса $[\text{FePir}]^{3+}$. Это позволяет предположить ненулевой выход $[\text{CeOH}\text{Pir}]^{3+}$ и в системе церий(IV)–амидопирин. Рассмотренная выше корреляция (рис. S4) дает возможность оценить значение константы устойчивости $[\text{CeOH}\text{Pir}]^{3+}$: $\lg \beta_1 \cong 8.63$. Заметим, что введение в структуру амидопирина сульфогруппы, как и в случае оксина, понижает устойчивость комплексов церия(IV) и железа(III) со структурным аналогом амидопирина – аналгином (Anal): $\lg \beta_1 \cong 6.42$ для $[\text{CeOH}\text{Anal}]^{3+}$.

Для нахождения констант скоростей внутримолекулярного редокс-распада комплексов, характеризующих их кинетическую устойчивость по отношению к редокс-распаду, анализ нелинейных зависимостей $-\dot{D}^0 = f(\text{pH})$ дополняли анализом зависимостей $-\dot{D}^0 = \varphi(c_n^0)$ вида $-\dot{D}^0 = A + k_n^{\text{obs}} (c_n^0)^{n_c}$, где n_c – кон-

Таблица 1. Константы устойчивости и константы скорости редокс-распада комплекса $[\text{CeOH}(\text{Ox})\text{N}]^{2+}$, определенные методами $\dot{D}^0, D^0 - \text{pH}$ (1) и $\dot{D}^0, D^0 - \text{pH}$ (2) при $c_M = 1.56 \times 10^{-4}$, $c_L = 4.69 \times 10^{-4}$ моль/л, $\dot{D}_\infty^0 = 2.03 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$, $D_\infty^0 = 0.162$, $I = 2$, $T = 289.15 \text{ K}$, $\lambda_{\text{ef}} = 515 \text{ нм}$, $l = 1 \text{ см}$

1. Метод $\dot{D}^0, D^0 - \text{pH}$							
$\dot{D}^0 \times 10^2, \text{ c}^{-1}$	pH	$\bar{c}_1^0 \times 10^4$, моль/л	$\lg \bar{\beta}_1^{\text{ef}}$	$\lg \bar{\beta}_1$	$10\Delta D^0$	$\lg \varepsilon_1$	$\lg \bar{k}_{n=1}$
-0.16	0.60	0.12	2.27	15.83	0.13	3.01	-0.91
-0.23	0.82	0.18	2.46	15.58	0.19	3.03	-0.89
-0.28	0.90	0.22	2.57	15.53	0.23	3.02	-0.90
-0.39	1.05	0.31	2.75	15.41	0.31	3.03	-0.89
-0.51	1.12	0.40	2.91	15.43	0.42	3.00	-0.87
-0.77	1.23	0.60	3.19	15.49	0.60	3.00	-0.88
-1.28	1.43	1.00	3.68	15.58	1.03	3.03	-0.89
-1.64	1.70	1.28	4.13	15.49	1.38	3.01	-0.90

Примечание. Величина $\lg \bar{\beta}_1 = 15.54 \pm 0.13$, $\lg \bar{k}_{n=1} = -0.89 \pm 0.01$.

2. Метод $D^0, \dot{D}^0 - \text{pH}$							
$10\Delta D^0$	pH	$c_1^0 \times 10^4$, моль/л	$\lg \bar{\beta}_1^{\text{ef}}$	$\lg \bar{\beta}_1$	$\dot{D}^0 \times 10^2, \text{ c}^{-1}$	$\lg k_{n=1}^{\text{obs}}$	$\lg k_{n=1}$
0.13	0.60	0.13	2.28	15.84	-0.16	2.10	-0.91
0.19	0.82	0.19	2.45	15.57	-0.23	2.11	-0.90
0.23	0.90	0.23	2.57	15.53	-0.28	2.11	-0.91
0.31	1.05	0.31	2.74	15.40	-0.39	2.12	-0.90
0.42	1.12	0.42	2.91	15.43	-0.51	2.10	-0.91
0.60	1.23	0.60	3.16	15.46	-0.77	2.12	-0.89
1.03	1.43	1.03	3.67	15.57	-1.28	2.11	-0.91
1.38	1.70	1.38	4.24	15.60	-1.64	2.09	-0.92

Примечание. Величина $\lg \beta_1 = 15.55 \pm 0.14$, $\lg k_{n=1} = -0.91 \pm 0.01$.

центрационный порядок редокс-процесса по отношению к комплексу, $\lg k_{n=1}^{\text{obs}} = \lg(-\dot{D}^0) - \lg c_n^0$ (приложение, рис. S4, линии 4 и 5). Нулевое значение интерсепта графиков свидетельствует о несущественности вклада бимолекулярного пути в наблюдаемый редокс-процесс. Линейность графиков зависимостей соответствует $n_c = 1$ и является признаком доминирования одного промежуточного комплекса в исследованных системах ($\text{Int}_1 = \text{MR}_n$, $n = 1, 2$). Константы скорости $\lg k_n$ первого концентрационного порядка по комплексу ($k_{n=1} \equiv k_{n=1}$) при использовании расширенных термодинамических ($D^0, \dot{D}^0 - \text{pH}$, $D^0, \dot{D}^0 - N_L$) и кинетических ($\dot{D}^0, D^0 - \text{pH}$) методов рассчитывали по формулам $\lg k_{n=1} = \lg k_{n=1}^{\text{obs}} - \lg(\varepsilon_n^{\text{ex}})$, $\lg \bar{k}_{n=1} = \lg(k_{n=1}^{\text{obs}})^{\text{ex}} - \lg(\bar{\varepsilon}_n)$ ($n = 1, 2$), где $\varepsilon_n^{\text{ex}} = D_\infty^0/c_M$ ($c_M \leq c_L$), $\bar{\varepsilon}_n = D^0/\bar{c}_n^0$, л/(моль см), — коэффициент экстинкции комплекса MR_n ($\varepsilon_M \approx \varepsilon_L \approx 0$), l , см, — толщина поглощающего

слоя раствора [31]. Как видно из таблиц, $\lg k_{n=1}$ и $\lg \bar{k}_{n=1}$ сохраняют в сериях $\dot{D}^0, D^0 - \text{pH}$, $D^0, \dot{D}^0 - \text{pH}$ постоянное значение. Полученные значения $\lg k_{n=1}$ и $\lg \bar{k}_{n=1}$ хорошо согласуются между собой. Так, например, для $[\text{CeOH}(\text{Pir})_2]^{3+}$ $\lg \bar{k}_{n=1} = -2.00 \pm 0.02$, $\lg k_{n=1} = -2.01 \pm 0.02$.

С использованием (2), (4) уравнение скорости, например в случае $R = \text{Pir}$, может быть записано следующим образом:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial c_M}{\partial \tau} &\approx k_2 [\text{CeOH}(\text{Pir})_2^{3+}] = \\ &= k_2 \beta_2 [\text{CeOH}^{3+}][\text{Pir}]^2. \end{aligned} \quad (9)$$

С учетом комплексообразования церия(IV) с анионами фона и ступенчатого комплексообразования в системе $\text{Ce}^{4+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{Pir}$ уравнение приобретает вид:

$$-\frac{\partial c_M}{\partial \tau} = (k_1 \beta_1 + k_2 \beta_2 [\text{Pir}]) [\text{CeOH}(\text{SO}_4)_3^{3-}] [\text{Pir}]. \quad (10)$$

Таблица 2. Кинетическая и термодинамическая устойчивость комплекса $[\text{CeOHFe}]^+$, определенные методами $\dot{D}^0, D^0 - \text{pH}$ при $c_M = c_L = 4.77 \times 10^{-4}$ моль/л, $\dot{D}_\infty^0 = 6.30 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$, $D_\infty^0 = 0.745$ (1) и $D^0, \dot{D}^0 - N_L$ при $c_{M+L} = 9.53 \times 10^{-4}$ моль/л (2), $I = 2$, $T = 289.15 \text{ K}$, $\lambda_{\text{ef}} = 515 \text{ нм}$, $l = 1 \text{ см}$

1. Метод $\dot{D}^0, D^0 - \text{pH}$							
$10\dot{D}^0, \text{ c}^{-1}$	pH	$\bar{c}_1^0 \times 10^4$, моль/л	$\lg \bar{\beta}_1^{\text{ef}}$	$\lg \bar{\beta}_1$	$10\Delta D^0$	$\lg \epsilon_1$	$\lg \bar{k}_{n=1}$
-0.38	0.50	2.86	3.90	12.47	3.46	3.08	-0.96
-0.38	0.60	2.88	3.91	12.28	4.73	3.17	-0.98
-0.34	0.63	2.59	4.15	12.46	4.07	3.10	-0.99
-0.50	0.90	3.79	4.46	12.23	6.20	3.20	-1.08
-0.55	1.05	4.16	5.05	12.53	6.48	3.30	-1.18
-0.55	1.12	4.16	5.05	12.39	6.43	3.21	-1.05
-0.56	1.23	4.25	5.21	12.33	6.63	3.17	-1.07

Примечание. Величина $\lg \bar{\beta}_1 = 12.38 \pm 0.11$, $\lg \bar{k}_{n=1} = -1.05 \pm 0.07$.

2. Метод $D^0, \dot{D}^0 - N_L$							
ΔD^0	N_L	$c_1^0 \times 10^4$, моль/л	$\lg \bar{\beta}_1^{\text{ef}}$	$\lg \bar{\beta}_1$	$\dot{D}^0 \times 10^2, \text{ c}^{-1}$	$\lg k_{n=1}^{\text{obs}}$	$\lg k_{n=1}$
0.40	0.55	5.90	4.47	12.80	-7.66	2.11	-1.08
0.35	0.63	6.07	3.85	12.18	-7.70	2.07	-1.12
0.36	0.65	4.92	4.06	12.39	-6.25	2.06	-1.13
0.28	0.70	1.89	3.94	12.27	-2.57	2.13	-1.06
0.21	0.75	1.67	4.49	12.82	-2.09	2.10	-1.09
0.15	0.80	0.95	4.05	12.38	-1.29	2.13	-1.06
0.17	0.82	1.16	4.44	12.77	-1.47	2.10	-1.09
0.14	0.85	0.87	3.90	12.23	-1.10	2.10	-1.09
0.11	0.90	0.53	4.22	12.55	-0.70	2.12	-1.07

Примечание. Величина $\lg \beta_1 = 12.49 \pm 0.25$, $\lg k_{n=1} = -1.09 \pm 0.02$.

Последнее уравнение может быть представлено в форме:

$$-\frac{\partial c_M}{\partial \tau} = \left(k_1 \beta_1 + k_2 \beta_2 \frac{[\text{HPir}^+]}{1 + B_1[\text{H}]} \right) \times \frac{\kappa_{1\text{SO}_4} \kappa_{2\text{SO}_4} \kappa_{3\text{SO}_4} \beta_{1h} K_w [\text{H}_2\text{O}]}{(1 + B_1[\text{H}])[\text{H}]} \times \left(\frac{c_{\text{SO}_4}}{1 + B_{1\text{SO}_4}[\text{H}]} \right)^3 [\text{Ce}^{4+}][\text{HPir}^+], \quad (11)$$

в явном виде учитывающей основные быстро устанавливающиеся равновесия, приводящие к образованию комплексов $\text{CeOH}(\text{SO}_4)_3\text{Pir}^{3-}$, $\text{CeOH}(\text{SO}_4)_3(\text{Pir})_2^{3-}$ (его параметры K_w , $B_{1\text{SO}_4}$, B_1 , $\kappa_{1\text{SO}_4}$, $\kappa_{2\text{SO}_4}$, $\kappa_{3\text{SO}_4}$, β_{1h} характеризуются уравнениями (12)–(18), приведенными ниже). Данному общему уравнению скорости соответствует следующая модель начальных стадий редокс-процесса:

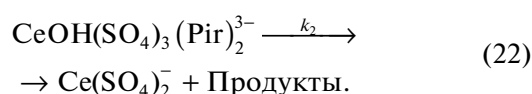
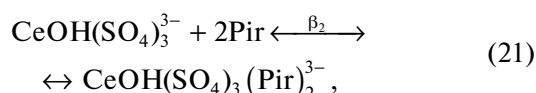
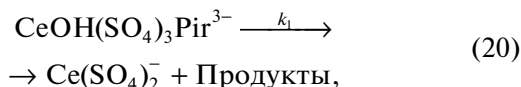
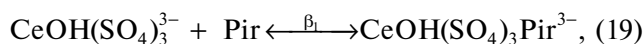
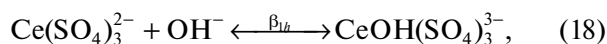
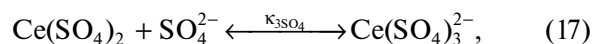
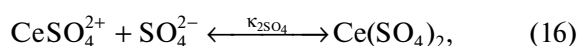
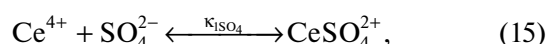
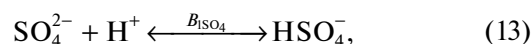


Таблица 3. Константы скорости редокс-распада комплекса $[\text{CeOH}(\text{Pir})_2]^{3+}$ и его константы устойчивости, определенные методами \dot{D}^0, D^0 -рН (1) и D^0, \dot{D}^0 -рН (2) при $c_M = 4.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_L = 8.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $I = 2$, $T = 289.15$ К, $\dot{D}_\infty^0 = 7.5 \times 10^{-3}$ с $^{-1}$, $D_\infty^0 = 0.750$, $\lambda_{\text{ef}} = 540$ нм, $l = 1$ см

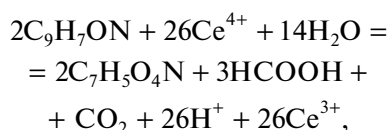
1. Метод \dot{D}^0, D^0 – рН							
$\dot{D}^0 \times 10^2, \text{с}^{-1}$	рН	$\bar{c}_1^0 \times 10^3, \text{моль/л}$	$\lg \bar{\beta}_2^{\text{ef}}$	$\lg \bar{\beta}_2$	$10\Delta D^0$	$\lg \epsilon_2$	$\lg \bar{k}_{n=1}$
–0.25	0.82	1.33	4.24	14.80	2.54	2.28	–2.01
–0.29	0.85	1.55	4.42	14.92	2.76	2.25	–1.98
–0.38	0.94	2.03	4.82	15.14	3.81	2.27	–2.00
–0.41	1.03	2.19	4.97	15.11	4.13	2.27	–2.00
–0.43	1.08	2.35	5.12	15.16	4.23	2.25	–1.98
–0.51	1.33	2.72	5.51	15.05	5.48	2.30	–2.03
–0.53	1.43	2.83	5.64	14.98	5.47	2.29	–2.01
–0.65	2.02	3.47	6.72	14.93	6.48	2.27	–2.00

Примечание. Величина $\lg \bar{\beta}_2 = 15.01 \pm 0.13$, $\lg \bar{k}_{n=1} = -2.00 \pm 0.02$.

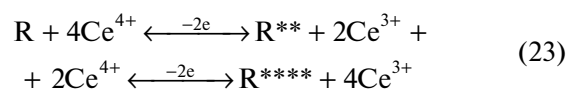
2. Метод D^0, \dot{D}^0 – рН							
$10\Delta D^0$	рН	$c_2^0 \times 10^4, \text{моль/л}$	$\lg \beta_2^{\text{ef}}$	$\lg \beta_2$	$\dot{D}^0 \times 10^2, \text{с}^{-1}$	$\lg k_{n=1}^{\text{obs}}$	$\lg k_{n=1}$
2.54	0.82	1.37	4.26	14.82	–0.25	0.29	–1.98
2.76	0.85	1.49	4.36	14.86	–0.29	0.27	–2.00
3.81	0.94	2.05	4.83	15.15	–0.38	0.26	–2.01
4.13	1.03	2.23	4.99	15.13	–0.41	0.25	–2.02
4.23	1.08	2.28	4.72	14.76	–0.43	0.28	–2.00
5.48	1.33	2.95	5.79	15.33	–0.51	0.24	–2.04
5.47	1.43	2.95	5.78	15.12	–0.53	0.25	–2.02
6.48	2.02	3.49	6.79	14.95	–0.65	0.27	–2.00

Примечание. Величина $\lg \beta_2 = 15.01 \pm 0.20$, $\lg k_{n=1} = -2.01 \pm 0.02$.

Продуктом окисления амидопирин церием(IV) является диоксиамидопирин, образованию которого соответствует редокс-эквивалент церия(IV) по $\text{Pir } Eq_{\text{Ce(IV)}} \approx 4$ [28]. Промежуточным продуктам окисления молекул $\text{R} = \text{H}_2\text{Fer}$ и HOxiN отвечают $Eq_{\text{Ce(IV)}} = 2$ ($1 - N_L = 0.67$) и $Eq_{\text{Ce(IV)}} = 4$ ($1 - N_L = 0.80$) соответственно (приложение, рис. S5, кривые 1, 2). Первым продуктом окисления HOxiN является соединение хиноидной структуры, конечным продуктом – хинолиновая кислота, $Eq_{\text{Ce(IV)}} = 13$ ($c_L = 1.75 \times 10^{-5}$ моль/л; рис. S5, кривая 3):



как и при окислении HOxiN ванадием(V) или перманганатом калия [46, 47]. Различие промежуточных продуктов окисления церием(IV) H_2Fer ($\text{Int}_2 = \text{R}^{**}$) и HOxiN ($\text{Int}_3 = \text{R}^{****}$) можно объяснить сдвигом влево равновесий в схеме:



под действием электроноакцепторных групп в молекуле $\text{R} = \text{H}_2\text{Fer}$.

Значение $\lg k_1$ для комплекса $[\text{CeOH}(\text{Pir})_2]^{3+}$ в модели (12)–(22) может быть предварительно оценено по линейной корреляционной зависимости (рис. 2):

$$\lg k_{n=1} = \lg k_{n=1}^0 + \rho \lg \beta_1, \quad (24)$$

которую, согласно [48], можно рассматривать как аналог широко применяемого в органической химии уравнения Гаммета–Тафта. В рассматриваемом случае реакционная константа ρ характеризует чувствительность логарифма константы скорости редокс-распада промежуточного комплекса к определенным структурным изменениям органического лиганда, входящего в его состав. Так, найденное для $[\text{CeOH}(\text{Pir})_2]^{3+}$ из (24) значение $\lg k_{n=1} \cong -1.28$ выше значения $\lg k_{n=1} \approx -1.41$ для $[\text{CeOH}(\text{Anal})_2]^{3+}$, как и для пары комплексов

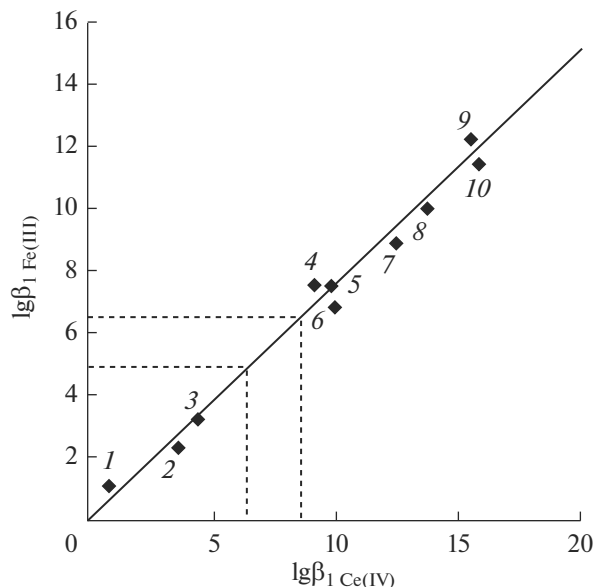


Рис. 1. Корреляционная зависимость между значениями $\lg\beta_1$ комплексов катионов CeOH^{3+} ($I = 2.0$) и Fe^{3+} ($I = 0.1$) с анионами: 1 – NO_3^- , 2 – SO_4^{2-} , 3 – Acet^- (уксусная), 4 – Mal^{2-} (малоновая), 5 – Suc^{2-} (янтарная), 6 – Glu^{2-} (глутаровая) кислоты, 7 – Fer^{2-} (феррон), 8 – Glu^- (глицин), 9 – OxiN^- (оксихинолин), 10 – Cit^{2-} (лимонная кислота).

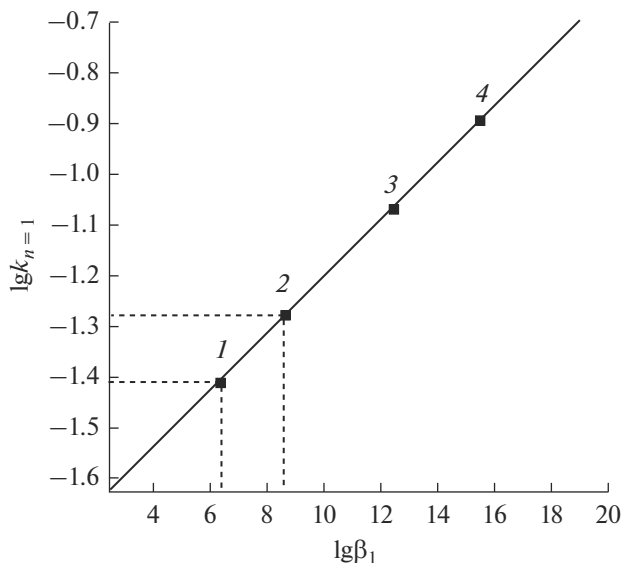


Рис. 2. Зависимость $\lg k_{n=1}$ от $\lg\beta_1$ для комплексов $[\text{CeOHAnal}]^{3+}$ (1), $[\text{CeONPir}]^{3+}$ (2), $[\text{CeOHFe}^+]^+$ (3), $[\text{CeOHOxiN}]^{2+}$ (4) при $I = 2$, $T = 289.15$ К.

$[\text{CeOHOxiN}]^{2+}$, $[\text{CeOHFe}^+]^+$ (рис. 2). Оно также выше, чем $\lg k_{n=1} = -2.02$ для $[\text{CeOH}(\text{Pir})_2]^{3+}$. Последнее согласуется с представлением о том, что в ряду ступенчато образующихся комплексов простейший комплекс является наиболее кинетически активным [32]. Аналогичное соотношение между значениями $\lg k_{n=1}$ для амидопиридатных комплексов железа(III) ($\lg k_{n=1} = -1.82$ для $[\text{FePir}]^{3+}$ и $\lg k_{n=1} = -2.55$ для $[\text{Fe}(\text{Pir})_2]^{3+}$ [39]) также подтверждает полученное значение $\lg k_{n=1}$ для $[\text{CeONPir}]^{3+}$.

В отличие от комплексов церия(IV) с алифатическими органическими лигандами, координированными через атомы кислорода (дикарбоновыми, оксикарбоновыми кислотами, многоатомными спиртами), для которых характерны преимущественно ионный тип связи и обратная линейная корреляция между $\lg k_{n=1}$ и $\lg\beta_1$:

$$\lg k_{n=1} = \lg k_{n=1}^0 - \rho \lg\beta_1 \quad (25)$$

[31], комплексные соединения церия(IV) с рассмотренными выше гетероциклическими соединениями, координированными через атомы азота и кислорода, демонстрируют прямую корреляцию между $\lg k_{n=1}$ и $\lg\beta_1$ (24). Последнее согласу-

ется с прямой зависимостью условной скорости редокс-распада комплекса от логарифма константы его устойчивости [49, 50], которая наблюдалась для комплексов марганца(III) и ванадия(V), имеющих преимущественно ковалентный тип связи; эта зависимость трактуется авторами [50] в терминах “восстановительной способности” лиганда. В связи с этим применение уравнений типа Гаммета–Тафта для описания окислительно-восстановительных реакций данного типа представляется естественным, так как восстановительная способность органических соединений может коррелировать с их нуклеофильностью.

В координационной химии корреляционные уравнения типа (24), (25) могут быть применены для описания реакций окисления органических соединений ионами переходных металлов. Изучение данных корреляционных зависимостей в координационной химии находится в начальной стадии и заслуживает дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крыльский Д.В., Сливкин А.И. Гетероциклические лекарственные вещества. Воронеж: Изд-во Воронежского гос. ун-та, 2007.
2. Солодунова Г.Н., Озеров А.А. Фармацевтическая химия. Ч. V. Волгоград: Изд-во ВолгГМУ, 2017.
3. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наукова думка, 1966.
4. Oliveri V., Vecchio G. // Eur. J. Med. Chem. 2016. V. 120. P. 252. doi 10.1016/j.ejmech.2016.05.007

5. *Suwanjang W., Prachayasittikul S., Prachayasittikul V.* // PeerJ. 2016. V. 4. P. e2389. doi 10.7717/peerj.2389
6. *Dalecki A.G.D., Crawford C.L., Wolschendorf F.* // Advances in Microbial Physiology / Ed. Poole R. Elsevier Ltd, 2017. V. 70. P. 193. doi 10.1016/bs.ampbs.2017.01.007
7. *Kuhlmann F.M., Fleckenstein J.M.* // Infectious Diseases. V. 2. / Eds. Cohen G., Powderly W.G., Opal S.M. Elsevier Ltd, 2017. P. 1345. doi 10.1016/B978-0-7020-6285-8.00273-2
8. *Kubanik M., Lam N.Y.S., Holtkamp H.U. et al.* // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 992. doi 10.1039/c7cc09478g
9. *Bayrak N.* // Chem. Cent. J. 2018. V. 12. P. 21. doi 10.1186/s13065-018-0388-3
10. *Novais J.S., Campos V.R., Silva A.C.J.A. et al.* // RSC Adv. 2017. V. 7. № 30. P. 18311. doi 10.1039/C7RA00825B
11. *Kubanik M., Kandioller W., Kim K. et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 13091. doi 10.1039/C6DT01110A
12. *Ling Y., Yang Q.-X., Teng Y.-N. et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2018. In press. doi 10.1016/j.ejmech.2018.05.025
13. *Bayrak N., Yildirim H., Tuyun A.F. et al.* // J. Chem. Soc. Pak. 2016. V. 38. № 6. P. 1211.
14. *Gawne P., Man F., Fonslet J. et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2018. In press. doi 10.1039/c8dt00100f
15. *Jensen A.I., Severin G.W., Hansen A.E. et al.* // J. Controlled Release. 2018. V. 269. P. 100. doi 10.1016/j.jconrel.2017.11.006
16. *Obot I.B., Ankah N.K., Sorour A.A. et al.* // Sustainable Materials and Technologies. 2017. V. 14. P. 1. doi 10.1016/j.susmat.2017.09.001
17. *Антонова Е.В.* Дис. ... канд. хим. наук. Саранск: Изд-во МордГУ, 2010. 148 с.
18. *Колоколов Ф.А., Панюшкин В.Т., Михайлов И.Е. и др.* // Наука Юга России (Вестник Южного Научного Центра). 2016. Т. 12. № 4. С. 25.
19. *Soroka K., Vithanage R.S., Phillips D.A. et al.* // Anal. Chem. 1967. V. 59. P. 629.
20. *Petrova O.B., Anurova M. O., Akkuzina A.A.* // Opt. Mater. 2017. V. 69. P. 141. http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2017.04.014.
21. Cerium: Molecular Structure, Technological Applications and Health Effects / Eds. Izyumov A., Plaksin G. N.Y.: Nova Science Publishers, Inc., 2013.
22. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1970.
23. *Kolthoff I. et al.* Volumetric Analysis. N.Y.: Interscience, 1957.
24. *Коренман И.М., Туманов А.А., Сорокина В.М.* // Изв. Вузов СССР. 1960. Т. III. С. 580.
25. *Канаев Н.А.* // Журн. аналит. химии. 1963. Т. 18. № 5. С. 575.
26. *Каткова О.В.* Дис. ... канд. хим. наук. Кемерово: Изд-во КузГТУ, 2005.
27. *Шемякин Ф.М., Карпов А.Н., Бруснецов А.Н.* Аналитическая химия. М.: Высшая школа, 1973.
28. *Черкасов В.М., Петрова В.А.* // Журн. аналит. химии. 1950. Т. 5. № 5. С. 305.
29. *Vokresenskaya O.O., Naprienko E.N., Skorik N.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1999. V. 44. № 9. P. 1428. [*Вокресенская О.О., Наприенко Е.Н., Скорик Н.А.* // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 9. С. 1507.]
30. *Tandon P.K., Khanam S.Z., Singh S.B.* // Open Catal. J. 2012. V. 5. P. 1.
31. *Вокресенская 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.
32. *Näsänen R., Lumme P., Mukula A.-L.* // Acta Chem. Scand. 1951. V. 5. P. 1199.
33. *Näsänen R., Ekman A.* // Acta Chem. Scand. 1952. V. 6. P. 1384.
34. *Langmyhr F.G., Storm Å.R.* // Acta Chem. Scand. 1961. V. 7. P. 1465.
35. *Мишукова Т.Г., Карева Е.Ю., Кунавина Е.А.* // Современные научные исследования и инновации. 2016. № 10. http://web.snauka.ru/issues/2016/10/72821
36. *Amolegbe S.A., Adewuyi Sh., Akinremi C.A. et al.* // Arab. J. Chem. 2015. V. 8. P. 542. doi 10.1016/j.arab-jc.2014.11.040
37. *Barilli A., Atzeri C., Bassanetti I. et al.* // Mol. Pharmacol. 2014. V. 11. № 4. P. 1151. doi 10.1021/mp400592n
38. *Ramos M.L., Justino L.L.G., Barata R. et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 9358. doi 10.1039/C7DT01324H
39. *Наприенко Е.Н.* Дис. ... канд. хим. наук. Томск: Изд-во ТГУ, 2001.
40. *Скорик Н.А., Чернов Е.Б.* Расчеты с использованием персональных компьютеров в химии комплексных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 2009.
41. *Vokresenskaya O.O., Skorik N.A., Stepanova N.V.* // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. № 11. P. 1747. doi 10.1134/S1070427216110033 [*Вокресенская О.О., Скорик Н.А., Степанова Н.В.* // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89. № 11. С. 1375.]
42. *Vokresenskaya O.O., Skorik N.A., Yuzhakova Yu.V.* // Russ. J. Phys. Chem. (A) 2017. V. 91. № 4. P. 627. doi 10.1134/S0036024417040318 [*Вокресенская О.О., Скорик Н.А., Южакова Ю.В.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 4. С. 601.]
43. *Vokresenskaya O.O., Skorik N.A., Yuzhakova Yu.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 4. P. 721. doi 10.1134/S1070363218040163 [*Вокресенская О.О., Скорик Н.А., Южакова Ю.В.* // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 4. С. 640.]
44. *Sillen L.G., Martell A.* Stability Constants of Metal-Ion Complexes. London: Chemical Society, Burlington House, 1964.
45. *Martell A.E., Smith R.M.* Critical Stability Constants. V. 4. New York: Springer Science, 1977.
46. *Бусев А.И.* Аналитическая химия молибдена. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
47. *Агрономов А.Е.* Избранные главы органической химии. М.: Химия, 1990.
48. *Андреев В.П., Соболев П.С.* Молекулярные комплексы металлопорфиринов как модельная система исследования донорно-акцепторных взаимодействий *n,ν*-типа. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2015.
49. Координационная химия редкоземельных элементов / Под ред. Спицына В.И., Мартыненко Л.И. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1974.
50. *Kiselev Yu.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. V. 47. № 4. P. 473. [*Киселев Ю.М.* // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 4. С. 540.]