

УДК 547.317

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОКСАМОВЫХ КИСЛОТ
И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

И. К. Агравал

ОГЛАВЛЕНИЕ

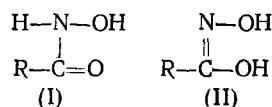
I. Введение	1773
II. Константы стабильности протон — лиганд или константы ионизации pK_a	1774
III. Термодинамические функции ионного равновесия	1776
IV. Константы стабильности протон — лиганд в водной среде	1776
V. Константы стабильности протон — лиганд в смешанных водных средах	1779
VI. Константы стабильности металла — лиганд	1788
VII. Определение констант стабильности	1790
VIII. Линейные соотношения для свободной энергии	1792
IX. Эффект растворителя	1795
X. Корреляция между константами ионизации и стабильностью комплекса	1795
XI. Порядок констант стабильности	1796
XII. Ионные заряды и радиусы	1797
XIII. Потенциал ионизации и электроотрицательность	1797
XIV. Энергия стабилизации поля лигандов	1799

Рассмотрены химические свойства и термодинамические характеристики гидроксамовых кислот и их комплексов с металлами. Приведены таблицы констант стабильности протон — лиганд и металл — лиганд. Обсуждено влияние различных факторов на диссоциацию гидроксамовых кислот и их комплексов.

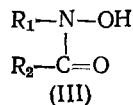
Библиография — 123 ссылки.

I. ВВЕДЕНИЕ

Гидроксамовыми кислотами называют N-ацилпроизводные гидроксиламина¹⁻³.



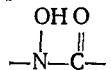
С другой стороны, их можно рассматривать как N-оксипроизводные аминов кислот или как оксими карбоновых кислот⁴. Замещение одного или обоих атомов водорода в (I) или (II) на углеводородные или ацильные группы дает соединение общей формулы:



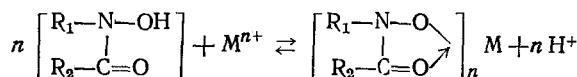
Здесь $\text{R}_1=\text{H}$, фенил, *o*-толил, *m*-толил, *n*-толил, *n*-хлорфенил; R_2 — производные карбоновых или жирных кислот.

В литературе гидроксамовые кислоты называют по-разному^{1, 3, 5}. Так, в некоторых статьях европейских авторов делаются различия между соединениями, обозначенными выше нечетными и четными номерами: первые называют «гидроксамовыми» кислотами, а вторые — «гидрокси-

мовыми». С другой стороны, в некоторых американских статьях, включая публикации в *Chemical Abstracts*⁶⁻⁸, не делают такого разделения и используют общий термин «гидроксамовые кислоты» для всех соединений (I) — (III).

Гидроксамовые кислоты отличаются многообразием их использования как реагентов в органическом и неорганическом анализе. Эти кислоты обладают бидентатной группой 

требованиям, необходимым для образования комплексов с металлами. Образование комплексов обычно протекает путем замещения атома Н гидроксиламина на катион металла и замыкания цикла через карбонильный атом кислорода.



Образование по такой схеме хелатов металлов с давних времен составляет основу разнообразных аналитических методов⁹⁻²⁵. Благодаря нейтральной природе таких металлокомплексов (или внутренних комплексов) они могут быть во многих случаях экстрагированы из водных растворов или суспензий с помощью не смешивающихся с водой растворителей, таких как бензол, хлороформ, четыреххлористый углерод, высшие спирты или дихлорбензол; на этом основаны различные процессы разделения, включающие экстракцию растворителем. Если такие внутренние комплексы очень плохо растворяются в воде, достаточно стабильны и имеют постоянный состав, они могут быть использованы для гравиметрических методов.

Изучение возможностей аналитического применения гидроксамовых кислот требует знания их констант ионизации^{26, 27}. В последние годы в поисках реагентов с улучшенными аналитическими свойствами было синтезировано большое число аналогичных соединений путем введения различных заместителей в разные положения. Для успеха такого направленного синтеза желательно знать физико-химические свойства реагентов и их комплексов с металлами; это привело бы к лучшему пониманию причин селективности и чувствительности соответствующих аналитических реакций.

II. КОНСТАНТЫ СТАБИЛЬНОСТИ ПРОТОН — ЛИГАНД ИЛИ КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ pK_a

Термодинамические константы диссоциации $K_a(\text{aq})$ гидроксамовых кислот HA (по реакции $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$) в водной среде определяются формулой:

$$K_a(\text{aq}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{Y_{\text{H}^+} \cdot Y_{\text{A}^-}}{Y_{\text{HA}}}, \quad (1)$$

или

$$pK_a(\text{aq}) = \lg [\text{H}^+] + \lg \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}]} + 2 \lg \frac{1}{Y_{\pm}}, \quad (2)$$

где Y_{\pm} — коэффициент активности одновалентного иона ($Y_{\text{H}^+} + Y_{\text{A}^-} = Y_{\pm}$) при данной температуре и в данной среде; предполагается, что коэффициент активности неионизированной кислоты Y_{HA} равен единице.

Если среду изменить добавлением воды, то согласно Ван Уитерту и Хассу, стехиометрическая концентрация ионов водорода $[H^+]$ может быть получена из показаний приборов (B) с помощью уравнения:

$$\lg [H^+] = B + \lg U_H^0 - \lg \frac{1}{Y_{\pm}}. \quad (3)$$

Значения $\lg U_H^0$ определены экспериментально²⁸ и приведены в табл. 1

ТАБЛИЦА 1
Значения $\lg U_H^0$ для среды вода — диоксан различного состава

Концентрация диоксана		$\lg U_H^0$ при 25°		$\lg U_H^0$ при 30°			$\lg U_H^0$ при 35°
об. %	мол. доли	данные автора	данные ²⁶	данные автора	данные ²⁷	данные ²⁸	данные автора
0	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0,023	0,01	0,01	0,01	—	0,03	0,01
20	0,050	0,02	0,04	0,02	0,02	0,06	0,02
30	0,083	0,04	0,06	0,05	0,05	0,10	0,06
40	0,123	0,08	0,11	0,09	0,09	0,16	0,10
45	0,147	0,12	0,16	0,13	0,13	0,20	0,14
50	0,174	0,20	0,22	0,22	0,22	0,26	0,24
60	0,240	0,40	0,44	0,39	0,40	—	0,42
70	0,330	0,80	0,85	0,80	0,80	—	0,83

для среды диоксан — вода. Из уравнений (2) и (3) имеем:

$$pK_a = B + \lg U_H^0 + \lg \frac{[HA]}{[A^-]} + \lg \frac{1}{Y_{\pm}}, \quad (4)$$

или

$$pK_a = B + \Delta, \text{ где } \Delta = \lg U_H^0 + \lg \frac{[HA]}{[A^-]} + \lg \frac{1}{Y_{\pm}}. \quad (5)$$

Значения Δ даны в табл. 2 и 3.

ТАБЛИЦА 2
Значения Δ при 25°

[HA]	[A ⁻]	Концентрация диоксана, об. % (мол. доли)								
		0 (0)	10 (0,023)	20 (0,050)	30 (0,083)	40 (0,123)	45 (0,147)	50 (0,174)	60 (0,240)	70 (0,330)
0,009	0,001	0,97	0,98	0,99	1,02	1,07	1,10	1,19	1,43	1,87
0,008	0,002	0,62	0,63	0,65	0,68	0,73	0,77	0,87	1,13	1,61
0,007	0,003	0,39	0,41	0,42	0,46	0,51	0,56	0,67	0,93	1,43
0,006	0,004	0,02	0,22	0,24	0,28	0,33	0,38	0,48	0,75	1,27
0,005	0,005	0,03	0,05	0,07	0,11	0,16	0,22	0,32	0,51	1,11
0,004	0,006	—0,14	—0,12	—0,10	—0,06	—0,01	0,05	0,15	0,42	0,95
0,003	0,007	—0,33	—0,31	—0,29	—0,25	—0,19	—0,14	—0,03	0,24	0,78
0,002	0,008	—0,56	—0,54	—0,52	—0,48	—0,42	—0,37	—0,26	0,02	0,57
0,001	0,009	—0,91	—0,89	—0,87	—0,83	—0,77	—0,71	—0,68	—0,32	0,24

П р и м е ч а н и е. 0,01 М кислоты титруется 0,1 М щелочью, десятью равными порциями; каждая порция соответствует нейтрализации одной десятой части эквивалента кислоты.

ТАБЛИЦА 3

Значения Δ при 35°

[HA]	[A ⁻]	Концентрация дioxсана, об. % (мол. доли)								
		0 (0)	10 (0,023)	20 (0,050)	30 (0,083)	40 (0,123)	45 (0,147)	50 (0,174)	60 (0,240)	70 (0,330)
0,009	0,001	0,97	0,98	0,99	1,04	1,09	1,13	1,25	1,47	1,92
0,008	0,002	0,62	0,63	0,65	0,70	0,75	0,80	0,93	1,16	1,65
0,007	0,003	0,39	0,41	0,42	0,48	0,53	0,59	0,71	0,95	1,47
0,006	0,004	0,21	0,22	0,24	0,29	0,35	0,41	0,53	0,77	1,30
0,005	0,005	0,03	0,05	0,07	0,13	0,19	0,24	0,36	0,61	0,15
0,004	0,006	-0,14	-0,12	-0,10	-0,05	0,02	0,08	0-20	0,45	0,99
0,003	0,007	-0,33	-0,32	-0,29	-0,23	-0,17	-0,11	0-02	0,27	0,82
0,002	0,008	-0,56	-0,55	-0,52	-0,46	-0,40	-0,34	-0,21	0,05	0,61
0,001	0,009	0,91	-0,90	-0,87	-0,81	-0,74	-0,68	-0,55	-0,29	0,27

П р и м е ч а н и е. 0,01 M кислоты титруется 0,1 M щелочью, десятью равными порциями; каждая порция соответствует нейтрализации одной десятой части эквивалента кислоты.

III. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ИОННОГО РАВНОВЕСИЯ

Изменение стандартной свободной энергии ΔF° для процесса ионизации $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ определяется по уравнению:

$$\Delta F^\circ = 2,303RT \cdot pK_a. \quad (6)$$

Уравнение (6) можно записать в упрощенном виде:

$$\Delta F^\circ(298,2^\circ) = 1,365pK_a \text{ (ккал);} \quad (7)$$

$$\Delta F^\circ(308,2^\circ) = 1,411pK_a \text{ (ккал).} \quad (8)$$

Выражение для изменения стандартной энталпии ΔH° получают путем интегрирования уравнения Вант-Гоффа для двух температур T_1 и T_2 :

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ (T_2 - T_1)}{4,576T_1 \cdot T_2}. \quad (9)$$

Уравнение (9) является приближенным, так как ΔH° меняется с изменением температуры. Однако для таких близких значений температур (25 и 35°) ΔH° можно считать одинаковым, и уравнение (9) может быть записано в виде:

$$\Delta H^\circ = 42,07pK_a \text{ (ккал),} \quad (9a)$$

где

$$\Delta pK_a = pK_a(25^\circ) - pK_a(35^\circ).$$

Изменение стандартной энтропии $-\Delta S^\circ$ обычно рассчитывают из уравнения Гиббса — Гельмгольца:

$$-\Delta S^\circ = \frac{\Delta F^\circ - \Delta H^\circ}{T}, \quad (10)$$

или

$$-\Delta S^\circ(25^\circ) = 3,354 \cdot 10^{-3} (\Delta F^\circ - \Delta H^\circ) \text{ (ккал)}$$

$$-\Delta S^\circ(35^\circ) = 3,244 \cdot 10^{-3} (\Delta F^\circ - \Delta H^\circ) \text{ (ккал)}$$

IV. КОНСТАНТЫ СТАБИЛЬНОСТИ ПРОТОН — ЛИГАНД В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Константы ионизации большого числа замещенных гидроксамовых кислот приведены в табл. 4. Эти соединения являются слабыми кислотами, и, как это наблюдается для амидов, основной характер азота в

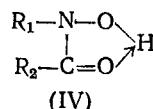
ТАБЛИЦА 1

Термодинамические константы стабильности протон — лиганд (в водной среде, 25°)

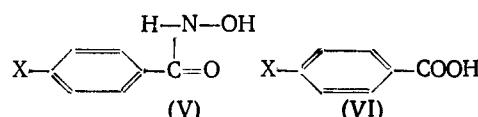
Гидроксамовая кислота	pK_a	Гидроксамовая кислота	pK_a
Бензо-	8,91	Ацето-	9,46
<i>n</i> -Метилбензо-	9,05	<i>n</i> -Бутиро-	9,50
<i>n</i> -Метоксибензо-	9,15	Пропен-	9,52
<i>n</i> -Фторбензо-	8,81	Фенилацето-	9,23
<i>n</i> -Хлорбензо-	8,70	Салицил-	7,43
<i>n</i> -Бромбензо-		α -Нафто-	7,75
<i>n</i> -Иодбензо-		Пиколино-	8,85
<i>n</i> -Нитробензо-	8,13	Никотино-	8,27
<i>n</i> -Аминобензо-	9,42	изо-Никотино-	7,94
<i>n</i> -Цианобензо-	8,26	Хлорацето-	8,52
N-Фенилбензо-	8,38	N-Фенилникотино-	8,12
N-Фенил- <i>o</i> -метенбензо-	8,49	Фтalo-	9,60
N-Фенил- <i>o</i> -метилбензо-	8,39	Индол-3-ацето-	9,70
N-Фенил- <i>o</i> -хлорбензо-	8,16	Циклогексано-	9,87
N- <i>m</i> -Толил- <i>m</i> -нитробензо-	8,33	<i>L</i> -Лакто-	9,46
N- <i>n</i> -Толил- <i>m</i> -нитробензо-		<i>n</i> -Хлорфеноксиацето-	8,86
N- <i>o</i> -Толил- <i>m</i> -нитробензо-	8,15	Формо-	8,77
N- <i>n</i> -Хлорфенил- <i>m</i> -нитробензо-*		Глицин-	7,81
<i>o</i> -Оксифензо-	9,05	<i>D</i> -Лизин-	8,05
<i>o</i> -Аминобензо-	9,29	<i>L</i> -Лизин-	8,04
Фенилацето-	9,33		

* Все замещенные *N*-*n*-хлорфенилбензогидроксамовые кислоты, полученные из *n*-фтор-, *n*-хлор-, *n*-бром- и *n*-иодобензокислот, не растворяются в воде (нераств.).

них также подавлен. В водной среде и в смесях диоксан — вода за кислотность гидроксамовых кислот могут быть ответственны в основном OH-группы. Подавление кислотного характера этих групп тогда может объясняться межмолекулярными водородными связями этих соединений. Образование структуры (IV) с межмолекулярными водородными связями подтверждено в нескольких случаях методом ИК-спектроскопии³⁰⁻³³.



Термодинамические константы ионизации *n*-замещенных бензогидроксамовых кислот, данные в табл. 5, хорошо коррелируют с константами Гамметта.



$X = H, CH_3, OCH_3, F, Cl, Br, I, NO_2, NH_2, CN$

Таблица 5 показывает, что значения pK_a , полученные экспериментально и рассчитанные из уравнения Гаммета и методом наименьших квадратов, хорошо согласуются; максимальное различие их составляет 0,03 в единицах pK_a .

Графики зависимости pK_a гидроксамовых кислот (V) от pK_a бензойных кислот (VI) и значений σ приведены соответственно на рис. 1 и 2.

ТАБЛИЦА 5

Термодинамические константы ионизации и константы Гаммета для замещенных бензогидроксамовых кислот

№ № п.п.	Бензогидроксамовая кис- лота		σ	pK_a (расчет по уравнению (11))*	pK_a (расчет по уравнению Гам- мета)	ΔpK_a **	pK_a для бензойной кислоты
	X	pK_a (экспе- рим.)					
1	H	8,91	—	8,91	—	±0,00	4,21
2	CH ₃	9,05	-0,170	9,05	9,08	±0,00	4,34
3	OCH ₃	9,15	-0,268	9,18	9,18	-0,03	4,47
4	F	8,81	+0,062	8,84	8,85	-0,03	4,14
5	Cl	8,70	+0,227	8,69	8,69	+0,01	3,99
6	Br	нераств.	+0,232	8,70	8,68	—	4,00
7	I	нераств.	+0,276	8,63	8,63	—	—
8	NO ₂	8,13	+0,778	8,13	8,13	±0,00	3,44
9	NH ₂	9,42	-0,660	—	—	—	—
10	CN	8,26	+0,660	8,24	8,25	0,02	3,55

* Получены методом наименьших квадратов как среднее из девяти значений: $pK_a = 1,02 X + 4,62$.

** ΔpK_a — разность между значениями pK_a , полученными экспериментально и определенными по уравнению (11).

Полученные кривые являются прямыми линиями; расчет методом наименьших квадратов дает:

$$pK_a = 1,02X + 4,62, \quad (11)$$

где X — это значение pK_a замещенной бензойной кислоты. Аналогичным образом график зависимости pK_a для *n*-замещенных бензогидроксамовых кислот (V) от функции Гаммета σ является прямой линией с наклоном, равным 1,00, что находится в хорошем согласии с экспериментальными значениями. Связь кислотности с введением заместителя в бензольном цикле выражается константой ρ , значения которой, полученные из разных графиков (рис. 1 и 2), одинаковы.

Введение заместителей в молекулы органических хелатообразующих соединений часто приводит к изменению их способности давать хелаты, а также влияет на другие химические и физические свойства. Такие из-

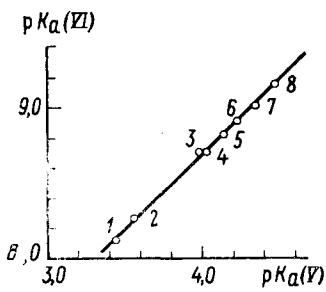


Рис. 1

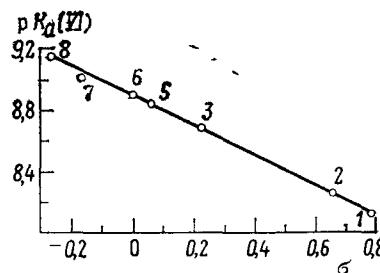


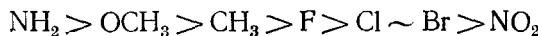
Рис. 2

Рис. 1. Зависимость между значениями pK_a для бензойной кислоты (V) и бензогидроксамовых кислот (VI); заместители X равны: 1 — NO₂, 2 — CN, 3 — Cl, 4 — Br, 5 — F, 6 — H, 7 — CH₃, 8 — OCH₃

Рис. 2. Зависимость Гаммета для значений pK_a производных бензогидроксамовой кислоты; обозначения точек те же, что на рис. 1

менения кислот были изучены по изменению их полярности, водородного связывания, по эффектам резонанса и индукции.

Для того, чтобы понять связь между молекулярной структурой гидроксамовых кислот и их pK_a , необходимо исследовать pK_a исходных карбоновых кислот. В данной работе все гидроксамовые кислоты (V) были получены из замещенных бензойных кислот (VI). Из табл. 5 видно, что значения pK_a гидроксамовых кислот составляют такой же ряд, как и pK_a бензойных кислот:



Введение в (V) метильной группы ($\text{X}=\text{CH}_3$), которая обладает положительными индуктивными и таутомерными эффектами, вызывает уменьшение кислотности. Для метокси-группы ($\text{X}=\text{OCH}_3$), являющейся электроотрицательным заместителем³⁵, положительный таутомерный эффект гораздо сильнее, чем индуктивный эффект, что приводит к дальнейшему уменьшению кислотности: $pK_a(\text{OCH}_3) > pK_a(\text{CH}_3)$. Сильное влияние нитро- и галоген-заместителей объясняется^{36, 37} эффектом мезомерии, возникающим из-за резонанса между бензоидными формами; по величине эффекта галогены располагаются в последовательности: $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. В таком же порядке располагаются гидроксамовые кислоты (табл. 5): соединение $4 > 5; 6 > 7$.

Нитро-группа является сильным мета-ориентирующим заместителем с явно выраженной электроноакцепторной природой, которая увеличивает силу бензойной кислоты, так как $pK_a(\text{Hal}) > pK_a(\text{NO}_2)$; соответственно pK_a соединений располагаются следующим образом: $4-7 > 8$ (табл. 5).

V. КОНСТАНТЫ СТАБИЛЬНОСТИ ПРОТОН — ЛИГАНД В СМЕШАННЫХ ВОДНЫХ СРЕДАХ

N-Арилгидроксамовые кислоты обычно нерастворимы в воде, но легко растворяются в спирте, диоксане, хлороформе и т. д. Поэтому их константы стабильности были определены в смесях диоксан — вода различного состава (10—70 %), а затем был проведен расчет для водной среды. Термодинамические константы ионизации для некоторых гидроксамовых кислот приведены в табл. 6—8.

1. Влияние температуры

Константа ионизации слабой кислоты является функцией температуры и обычно имеет максимальное значение K_a (max), или pK_a (min), при температуре $\sim 25^\circ$ ³⁸. Данные табл. 6 показывают, что pK_a для всех гидроксамовых кислот во всех растворителях при 35° ниже, чем при 25° . Температуру, которой соответствует максимальное значение K_a , можно найти, определив pK_a при нескольких температурах; однако, очевидно, что эта температура (T_{max}) должна быть выше 25° .

2. Влияние среды

Агравал и Тэндон³⁹ наблюдали, что при увеличении мольной доли диоксана значения pK_a гидроксамовых кислот также увеличиваются. Это происходит потому, что в растворителе с низкой диэлектрической проницаемостью увеличивается электростатическое взаимодействие ионов и облегчается образование молекулярных частиц. Герни⁴⁰ и другие авторы^{41, 42} нашли, что изменение стандартной свободной энергии, со-

ТАБЛИЦА 6

Константы стабильности протон — лиганд и металл — лиганд для гидроксамовых кислот *

1780

И. К. Агравал

Ионы	NH ₂ OH	C ₆ H ₅ NHOH	<i>o</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ NHOH	<i>m</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ NHOH	<i>n</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ NHOH
Бензогидроксамовая кислота					
H ⁺	gl; 0,5; 20; Aq; $k_1=8,88^{102}$	gl; 0,1; 30; Aq; $k_1=8,15^{26}$	gl; T; 25; 20d; $k_1=9,32^{62}$	gl; T; 25; 20d; $k_1=9,38^{61}$	gl; T; 25; 20d; $k_1=9,43^{61}$
H ⁺	gl; 1,0; 20; Aq; $k_1=8,68^{102}$	pH; 0,2; 25; Aq; $k_1=8,15^{100}$	gl; T; 35; 20d; $k_1=9,20^{61}$	gl; T; 35; 20d; $k_1=9,25^{61}$	gl; T; 35; 20d; $k_1=9,26^{61}$
H ⁺	pH; 0,1; 30d; Aq; $k_1=$ $=8,80^{103}$	pH; 0,005; 25; 30c; $k_1=$ $=8,28^{10}$	gl; T; 35; 20d; $k_1=9,79^{61}$	gl; T; 25; 30d; $k_1=9,84^{61}$	gl; T; 25; 30d; $k_1=9,85^{61}$
H ⁺	—; 0,1; 25; Aq; $k_1=8,75^{106}$	sp; —; —; —; $k_1=8,27^{101}$	gl; T; 35; 30d; $k_1=9,65^{61}$	gl; T; 35; 30d; $k_1=9,75^{61}$	gl; T; 35; 30d; $k_1=9,78^{61}$
H ⁺	E; 0,1; 25; Aq; $k_1=8,79^{106}$	pH; —; 25; 50d; $k_1=$ $=10,45^{111}$	gl; T; 25; 40d; $k_1=10,32^{61}$	gl; T; 25; 40d; $k_1=10,38^{61}$	gl; T; 25; 40d; $k_1=10,42^{61}$
H ⁺	—; —; —; Aq; $k_1=8,07^{107}$	pH; 0,1; 25; Aq; $k_1=8,14^{99}$	gl; T; 35; 40d; $k_1=10,25^{61}$	gl; T; 35; 40d; $k_1=10,34^{61}$	gl; T; 35; 40d; $k_1=10,35^{61}$
H ⁺	pH; 1,0,25; Aq; $k_1=8,97^{108}$	pH; 0,005; 25; 50d; $k_1=$ $=11,04^{110}$	gl; T; 25; 50d; $k_1=11,12^{61}$	gl; T; 25; 50d; $k_1=11,12^{61}$	gl; T; 25; 50d; $k_1=11,13^{61}$
H ⁺	gl; 0,005; 25; 30c; $k_1=$ $=9,30^{10}$	pH; 0,005; 35; 50d; $k_1=$ $=10,96^{110}$	gl; T; 35; 50d; $k_1=10,95^{61}$	gl; T; 35; 50d; $k_1=11,07^{61}$	gl; T; 35; 50d; $k_1=11,03^{61}$
H ⁺	gl; 0,005; 25; 30c; $k_1=$ $=9,30^{10}$	pH; 0,1; 30; Aq; $k_1=8,14^{111}$	—; 0,1; 30d; Aq; $k_1=8,18^{99}$	—	—; 0,1; 30; Aq; $k_1=8,27^{99}$
H ⁺	sp; —; —; —; $k_1=8,78^{101}$	pH; —; —; 70a; $k_1=1026^{112}$	—	—	—
H ⁺	gl; 0,1; —; 30; Aq; $k_1=$ $=8,48^{99}$	gl; T; 25; 20d; $k_1=9,23^{61}$	—	—	—
H ⁺	gl; T; 25; Aq; $k_1=8,91^{96}$	gl; T; 35; 20d; $k_1=9,13^{61}$	—	—	—
H ⁺	gl; T; 35; Aq; $k_1=8,79^{26}$	gl; T; 25; 30d; $k_1=9,76^{61}$	—	—	—
H ⁺	—; 0,1; 30; Aq; $k_1=8,43^{109}$	gl; T; 35; 30d; $k_1=9,63^{61}$	—	—	—
H ⁺	—	gl; T; 25; 40d; $k_1=10,30^{61}$	—	—	—
H ⁺	—	gl; T; 35; 40d; $k_1=10,20^{61}$	—	—	—
H ⁺	—	gl; T; 25; 50d; $k_1=11,04^{61}$	—	—	—
H ⁺	—	gl; T; 35; 50d; $k_1=10,96^{61}$	—	—	—
H ⁺	—	gl; T; 25; Aq; $k_1=8,91^{26}$	—	—	—
H ⁺	—	gl; T; 25; Aq; $k_1=8,79^{26}$	—	—	—
H ⁺	—	gl; T; 25; 10d; k_1	—	—	—
H ⁺	—	gl; T; 35; 10d; k_1	—	—	—
H ⁺	—	gl; T; 25; 45d; k_1	—	—	—
<i>m</i>-Метилбензогидроксамовая кислота					
Cu ²⁺	—	gl; T; 25; 45d; $k_1=10,65^{27}$	—	—	—
Cu ²⁺	—	gl; T; 35; 45d; $k_1=10,62^{27}$	—	—	—

Cu^{2+}	gl; T ; 25; 50d; $k_1=11,08^*$	gl; T ; 25; 20d; $k_1=11,04^{27}$	gl; T ; 25; 20d; $k_1=11,04^{27}$	gl; T ; 25; 20d; $k_1=11,04^{27}$
Cu_2^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1=10,35^{49}$; $k_2=8,68$	gl; T ; 35; 50d; $k_1=10,35^{49}$; $k_2=8,68$	gl; T ; 35; 20d; $k_1=9,96^{61}$	gl; T ; 35; 20d; $k_1=9,96^{61}$
Zn^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1=8,63^{49}$; $k_2=6,65$	gl; T ; 35; 50d; $k_1=8,63^{49}$; $k_2=6,65$	gl; T ; 35; 30d; $k_1=9,88^{61}$	gl; T ; 35; 30d; $k_1=9,88^{61}$
Ni^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1=7,77^{49}$; $k_2=5,68$	gl; T ; 35; 50d; $k_1=7,77^{49}$; $k_2=5,68$	gl; T ; 25; 40d; $k_1=10,57^{61}$	gl; T ; 25; 40d; $k_1=10,57^{61}$
Mn^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1=6,80^{49}$; $k_2=5,67$	gl; T ; 35; 50d; $k_1=6,80^{49}$; $k_2=5,67$	gl; T ; 25; 40d; $k_1=10,46^{61}$	gl; T ; 25; 40d; $k_1=10,46^{61}$
<i>n</i> -Метилбензотиодроксамовая кислота				
H^+	gl; T ; 25; 20d; $k_1=9,35^{61}$	gl; T ; 25; 20d; $k_1=9,35^{61}$	gl; T ; 25; 20d; $k_1=9,35^{61}$	gl; T ; 25; 20d; $k_1=9,35^{61}$
H^+	gl; T ; 35; 20d; $k_1=9,27^{61}$	gl; T ; 35; 20d; $k_1=9,27^{61}$	gl; T ; 35; 20d; $k_1=9,27^{61}$	gl; T ; 35; 20d; $k_1=9,27^{61}$
H^+	gl; T ; 25; 30d; $k_1=9,84^{61}$	gl; T ; 25; 30d; $k_1=9,84^{61}$	gl; T ; 25; 30d; $k_1=9,84^{61}$	gl; T ; 25; 30d; $k_1=9,84^{61}$
H^+	gl; T ; 35; 30d; $k_1=9,75^{61}$	gl; T ; 35; 30d; $k_1=9,75^{61}$	gl; T ; 35; 30d; $k_1=9,75^{61}$	gl; T ; 35; 30d; $k_1=9,75^{61}$
H^+	gl; T ; 25; 40d; $k_1=10,49^{61}$	gl; T ; 25; 40d; $k_1=10,49^{61}$	gl; T ; 25; 40d; $k_1=10,49^{61}$	gl; T ; 25; 40d; $k_1=10,49^{61}$
H^+	gl; T ; 35; 40d; $k_1=10,33^{61}$	gl; T ; 35; 40d; $k_1=10,33^{61}$	gl; T ; 35; 40d; $k_1=10,33^{61}$	gl; T ; 35; 40d; $k_1=10,33^{61}$
H^+	gl; T ; 25; 50d; $k_1=11,13^{61}$	gl; T ; 25; 50d; $k_1=11,13^{61}$	gl; T ; 25; 50d; $k_1=11,13^{61}$	gl; T ; 25; 50d; $k_1=11,13^{61}$
H^+	gl; T ; 35; 50d; $k_1=10,98^{61}$	gl; T ; 35; 50d; $k_1=10,98^{61}$	gl; T ; 35; 50d; $k_1=10,98^{61}$	gl; T ; 35; 50d; $k_1=10,98^{61}$
H^+	gl; T ; 25; 60d; $k_1=10,51^{10}$	gl; T ; 25; 60d; $k_1=10,51^{10}$	gl; T ; 25; 60d; $k_1=10,51^{10}$	gl; T ; 25; 60d; $k_1=10,51^{10}$
H^+	gl; T ; 35; 60d; $k_1=10,40^{10}$	gl; T ; 35; 60d; $k_1=10,40^{10}$	gl; T ; 35; 60d; $k_1=10,40^{10}$	gl; T ; 35; 60d; $k_1=10,40^{10}$
H^+	gl; T ; 25; 70d; $k_1=10,30^{10}$	gl; T ; 25; 70d; $k_1=10,30^{10}$	gl; T ; 25; 70d; $k_1=10,30^{10}$	gl; T ; 25; 70d; $k_1=10,30^{10}$
H^+	gl; T ; 35; 70d; $k_1=10,29^{10}$	gl; T ; 35; 70d; $k_1=10,29^{10}$	gl; T ; 35; 70d; $k_1=10,29^{10}$	gl; T ; 35; 70d; $k_1=10,29^{10}$
H^+	gl; T ; 25; 50d; $k_1=9,95^{50}$; $k_2=8,12$	gl; T ; 25; 50d; $k_1=9,95^{50}$; $k_2=8,12$	gl; T ; 25; 50d; $k_1=10,51^{10}$	gl; T ; 25; 50d; $k_1=10,51^{10}$
H^+	gl; T ; 35; 50d; $k_1=9,95^{50}$; $k_2=8,12$	gl; T ; 35; 50d; $k_1=9,95^{50}$; $k_2=8,12$	gl; T ; 35; 50d; $k_1=10,40^{10}$	gl; T ; 35; 50d; $k_1=10,40^{10}$
Cu^{2+}	gl; T ; 25; Aq; $k_1=8,48^{26}$	gl; T ; 25; Aq; $k_1=8,48^{26}$	gl; T ; 25; Aq; $k_1=8,48^{26}$	gl; T ; 25; Aq; $k_1=8,48^{26}$
Cu_2^{2+}	gl; T ; 35; Aq; $k_1=8,74^{39}$	gl; T ; 35; Aq; $k_1=8,74^{39}$	gl; T ; 35; Aq; $k_1=8,74^{39}$	gl; T ; 35; Aq; $k_1=8,74^{39}$
<i>o</i> -Метоксибензотиодроксамовая кислота				
H^+	gl; T ; 25; Aq; $k_1=8,48^{26}$	gl; T ; 25; Aq; $k_1=8,48^{26}$	gl; T ; 25; Aq; $k_1=8,48^{26}$	gl; T ; 25; Aq; $k_1=8,48^{26}$
H^+	gl; T ; 35; Aq; $k_1=8,74^{39}$	gl; T ; 35; Aq; $k_1=8,74^{39}$	gl; T ; 35; Aq; $k_1=8,74^{39}$	gl; T ; 35; Aq; $k_1=8,74^{39}$
H^+	gl; T ; 25; 10d; $k_1=8,84^{38}$	gl; T ; 25; 10d; $k_1=8,84^{38}$	gl; T ; 25; 10d; $k_1=8,84^{38}$	gl; T ; 25; 10d; $k_1=8,84^{38}$
H^+	gl; T ; 35; 10d; $k_1=8,74^{39}$	gl; T ; 35; 10d; $k_1=8,74^{39}$	gl; T ; 35; 10d; $k_1=8,74^{39}$	gl; T ; 35; 10d; $k_1=8,74^{39}$
H^+	gl; T ; 25; 20d; $k_1=9,24^{38}$	gl; T ; 25; 20d; $k_1=9,24^{38}$	gl; T ; 25; 20d; $k_1=9,24^{38}$	gl; T ; 25; 20d; $k_1=9,24^{38}$
H^+	gl; T ; 35; 20d; $k_1=8,69$	gl; T ; 35; 20d; $k_1=8,69$	gl; T ; 35; 20d; $k_1=8,69$	gl; T ; 35; 20d; $k_1=8,69$

ТАБЛИЦА 6 (окончание)

Ионы	NH ₂ OH	C ₆ H ₄ NHOH	o-CH ₃ -C ₆ H ₄ NHOH	m-CH ₃ -C ₆ H ₄ NHOH	n-CH ₃ -C ₆ H ₄ NHOH
o-Метоксибензогидроксамовая кислота					
H ⁺	—	g; T; 25; 30d; $k_1 = 9,81^{39}$	—	—	—
H ⁺	—	g; T; 35; 30d; $k_1 = 9,70^{39}$	—	—	—
H ⁺	—	g; T; 25; 40d; $k_1 = 10,36^{39}$	—	—	—
H ⁺	—	g; T; 35; 40d; $k_1 = 10,27^{39}$	—	—	—
H ⁺	—	g; T; 25; 45d; $k_1 = 10,70^{39}$	—	—	—
H ⁺	—	g; T; 35; 45d; $k_1 = 10,66^{39}$	—	—	—

проводящающее перенос протона, $\Delta F^0_{\text{дисс}}$, можно записать в виде суммы двух составляющих — электростатической ($\Delta F^0_{\text{эл}}$) и неэлектростатической ($\Delta F^0_{\text{нэл}}$):

$$\Delta F_{\text{дисс}}^0 = \Delta F_{\text{эл}}^0 + \Delta F_{\text{нэл}}^0. \quad (12)$$

Электростатический вклад в изменение свободной энергии часто может быть оценен с помощью уравнения Борна:

$$\Delta F_{\text{eff}}^0 = \frac{Ne^2}{2D} \left(\frac{1}{r^+} + \frac{1}{r^-} \right). \quad (13)$$

Для разбавленных растворов D можно считать равным диэлектрической постоянной растворителя^{43, 44}; отсюда:

$$p K_a = \frac{\Delta F_{HSAT}^0}{2,303RT} + \frac{Ne^2}{4,606RT} \left(\frac{1}{r^+} + \frac{1}{r^-} \right) \quad (14)$$

Если допустить, что $\Delta F^0_{\text{вэл}}$ не зависит от растворителя, можно построить график в координатах $pK_a - 1/D$. В некоторых случаях, особенно для богатых водой сред, получены линейные соотношения⁴⁵⁻⁴⁸, хотя отклонение от линейности также не является необычным⁴⁹. При построении таких графиков обнаружено, что их кривизна может быть различной. Это иллюстрируется типичными кривыми, приведенными на рис. 3. Очевидно, неэлектростатические факторы оказывают значительное влияние на диссоциацию гидроксамовых кислот. Кроме того, изменение диэлектрической постоянной и возникающее в результате этого изменение формы и размеров отдельных ионов, водородного связывания и других специфических форм взаимодействия растворитель — растворенное соединение также заметно влияет на диссоциацию гидроксамовых кислот.

3. Мольная доля диоксана

Для всех гидроксамовых кислот при изменении мольной доли диоксана наблюдается значительное изменение pK_a . Обычно разница между

ТАБЛИЦА 7

Константы стабильности протон — лиганд и металл — лиганд для гидроксамовых кислот*

Ионы	NH ₃ OH	C ₆ H ₅ NHOH	o-CH ₃ — C ₆ H ₄ NHOH
Бензогидроксамовая кислота			
Cu ²⁺		gl; T; 35; 50d; k ₁ = = 10,29 ¹¹⁰ ; k ₂ = 8,63	—
Fe ³⁺	B; 0,4; 20; Aq; k ₁ = 11,06; k ₂ = 9,37; k ₃ = 7,40	sp; —; —; —; k ₁ = 5,28	—
Fe ³⁺	dis; —; 25; —; k ₁ = 12,18	—	—
Mn ²⁺	gl; T; 35; 50d; k ₁ = = 5,97 ⁶⁸ ; k ₂ = 4,52	gl; T; 35; 50d; k ₁ = = 5,90 ¹¹¹ ; k ₂ = 10,80	gl; T; 25; 50d; k ₁ = = 6,39 ¹¹⁰ ; k ₂ = 5,62
Ni ²⁺	gl; T; 35; 50d; k ₁ = = 7,18 ⁶⁸ ; k ₂ = 5,14	gl; T; 25; 50d; k ₁ = = 7,0 ¹¹¹ ; k ₂ = 5,91	—
Ni ²⁺	—	gl; T; 25; 50d; k ₁ = = 7,0 ¹¹⁰ ; k ₂ = 5,91	—
Ni ²⁺	—	dis; 0,4; 25; —; k ₁ = = 6,10 ¹¹² ; k ₂ = 5,05	—
Th ⁴⁺	pH; —; 25; —; k ₁ = 9,60 ¹⁴⁴ ; k ₂ = 9,21; k ₃ = 8,95	dis; 0,4; —; —; k ₁ = = 10,40 ¹¹³ ; k ₂ = 9,90;	—
UO ₂ ²⁺	pH; 0,4; 25; —; k ₁ = = 8,72 ¹⁰⁸ ; B ₂ = 16,77	pH; 0,4; 30; —; k ₁ = = 8,77 ¹¹⁵ ; k ₂ = 8,21; B ₂ = 16,98	pH; 0,4; 30; —; k ₁ = = 8,64 ¹¹⁵ ;
UO ₂ ²⁺	pH; 0,4; 30; —; k ₁ = = 9,03 ¹¹⁵ ; k ₂ = 8,91; B ₂ = 17,94	gl; T; 35; 50d; k ₁ = = 70,59 ¹¹⁶ ; k ₂ = 7,98	gl; T; 35; 50d; k ₁ = = 10,20 ¹¹⁷ ; k ₂ = 8,91
U ⁴⁺	—	gl; T; 35; 50d; k ₁ = = 10,72 ¹¹⁷	—
Zr ⁴⁺	dis; —; 25; —; k ₁ = = 12,43 ¹⁰⁸ ; B ₂ = 24,08	—	—
La ³⁺	—	pH; 0,4; 25; —; k ₁ = = 7,28 ¹¹⁸ ; k ₂ = 5,76	—
Pr ³⁺	—	pH; 0,4; 25; —; k ₁ = = 7,70 ¹¹⁸ ; k ₂ = 6,20	—
Nd ³⁺	—	pH; 0,4; 25; —; k ₁ = = 7,88 ¹¹⁸ ; k ₂ = 6,30	—
Sm ³⁺	—	pH; 0,4; 25; —; k ₁ = = 8,28 ¹¹⁸ ; k ₂ = 6,35	—
Eu ³⁺	—	pH; 0,4; 25; —; k ₁ = = 8,45 ¹¹⁸ ; k ₂ = 6,42	—
Cd ³⁺	—	pH; 0,4; 25; —; k ₁ = = 8,36 ¹¹⁸ ; k ₂ = 6,32	—
Dy ³⁺	—	pH; 0,4; 25; —; k ₁ = = 8,60 ¹¹⁸ ; k ₂ = 6,70	—
Er ³⁺	—	pH; 0,4; 25; —; k ₁ = = 8,75 ¹¹⁸ ; k ₂ = 6,70	—
Yb ³⁺	—	pH; 0,4; 25; —; k ₁ = = 9,17 ¹¹⁸ ; k ₂ = 6,95	—
Y ⁴⁺	—	pH; 0,4; 25; —; k ₁ = = 8,00 ¹¹⁸ ; k ₂ = 6,32	—
Be ²⁺	—	gl; 0,4; 35; 50d; k ₁ = = 8,65 ¹¹⁹ ; k ₂ = 7,20	—
Cu ²⁺	—	gl; T; 35; 50d; k ₁ = = 10,45 ¹²⁰ ; k ₂ = 8,90	—
Zn ²⁺	—	gl; T; 35; 50d; k ₁ = = 8,16 ¹²⁰ ; k ₂ = 6,70	—
Ni ²⁺	—	gl; T; 35; 50d; k ₁ = = 7,52 ¹²⁰ ; k ₂ = 6,01	—
Mn ²⁺	—	gl; T; 35; 50d; k ₁ = = 6,33 ¹²⁰ ; k = 5,99	—

ТАБЛИЦА 7 (продолжение)

Ионы	NH ₄ OH	C ₆ H ₅ NHOH	o-CH ₃ — C ₆ H ₄ NHOH
o-Метилбензогидроксамовая кислота			
H ⁺	—	gl; T; 25; 20d; k ₁ = 9,12 ⁶¹	gl; T; 25; 20d; ins ⁶¹
H ⁺	—	gl; T; 35; 20d; k ₁ = 9,02 ⁶¹	gl; T; 55; 20d; ins ⁶¹
H ⁺	—	gl; T; 25; 30d; k ₁ = 9,61 ⁶¹	gl; T; 25; 30d; k ₁ = 9,87 ⁶¹
H ⁺	—	gl; T; 35; 30d; k ₁ = 9,48 ⁶¹	gl; T; 35; 30d; k ₁ = 9,68 ⁶¹
H ⁺	—	gl; T; 25; 40d; k ₁ = 10,18 ⁶¹	gl; T; 25; 40d; k ₁ = 10,45 ⁶¹
H ⁺	—	gl; T; 35; 40d; k ₁ = 10,04 ⁶¹	gl; T; 35; 40d; k ₁ = 10,35 ⁶¹
H ⁺	—	gl; T; 35; 40d; k ₁ = 10,04 ⁶¹	gl; T; 35; 40d; k ₁ = 10,33 ⁶¹
H ⁺	—	pl; T; 25; 50d; k ₁ = 10,90 ⁶¹	gl; T; 25; 50d; k ₁ = 11,13 ⁶¹
H ⁺	—	gl; T; 35; 50d; k ₁ = 10,71 ⁶¹	gl; T; 35; 50d; k ₁ = 11,02 ⁶¹
H ⁺	—	gl; T; 25; Ad; k ₁ = 8,99 ²⁶	—
H ⁺	—	gl; T; 35; Aq; k ₁ = 8,32 ²⁶	—
m-Метилбензогидроксамовая кислота			
H ⁺	—	gl; T; 25; Aq; k ₁ = 8,58 ²⁶	gl; T; 25; 20d; k ₁ = 9,61 ⁶¹
H ⁺	—	gl; T; 35; Aq; k ₁ = 8,53 ⁶²	gl; T; 35; 20d; k ₁ = 9,34 ⁶¹
H ⁺	—	gl; T; 25; 10d; k ₁ = 8,91 ²⁶	gl; T; 25; 30d; k ₁ = 9,99 ⁶¹
H ⁺	—	gl; T; 35; 10d; k ₁ = 8,88 ²⁷	gl; T; 35; 30d; k ₁ = 9,83 ⁶¹
H ⁺	—	gl; T; 25; 20d; k ₁ = 9,29 ²⁷	gl; T; 25; 40d; k ₁ = 10,56 ⁶¹
H ⁺	—	gl; T; 35; 20d; k ₁ = 9,26 ²⁷	gl; T; 35; 40d; k ₁ = 10,49 ⁶¹
H ⁺	—	gl; T; 25; 30d; k ₁ = 9,76 ²⁷	gl; T; 25; 50d; k ₁ = 11,22 ⁶¹
H ⁺	—	gl; T; 35; 30d; k ₁ = 9,74 ²⁷	gl; T; 35; 50d; k ₁ = 11,18 ⁶¹
H ⁺	—	gl; T; 25; 40d; k ₁ = 10,30 ²⁷	—
H ⁺	—	gl; T; 35; 40d; k ₁ = 10,23 ²⁷	—

* Обозначения см. сноска к табл. 6.

pK_a в воде ($n_2=0$) в 70%-ной смеси диоксан — вода ($n_2=0,33$) составляет более 4 единиц pK_a. График зависимости pK_a гидроксамовых кислот от концентрации диоксана представляет собой прямую линию (рис. 4). Экспериментальные значения pK_a почти для всех гидроксамовых кислот отклоняются от линейных зависимостей не более чем на 0,05 единицы pK_a (т. е. на $\sim 0,5\%$).

Представляет интерес определить точность полученных экстраполяцией значений pK_a для нулевой концентрации диоксана (т. е. при $n_2=0$). Для тех гидроксамовых кислот, для которых можно получить данные в водной среде, возможно сравнение экстраполированных значений с полученными экспериментально. Таблица 9 показывает, что имеет место хорошее совпадение между этими значениями.

Следует отметить, что правильность экстраполяции сильно зависит от наличия данных о pK_a в интервале низких концентраций диоксана. Нерастворимость гидроксамовой кислоты в 10- и 20%-ном диоксане может затруднить экстраполяцию.

4. Термодинамические функции

Значения pK_a могут быть определены с точностью до $\pm 0,02 \div 0,03$; отсюда ошибка определения ΔF^0 оценивается как $\pm 0,03 \div 0,04$ ккал. Метод температурного коэффициента, используемый обычно для расчета ΔH^0 , может привести к большой ошибке, так как: 1) изменение энталпии в процессе ионизации кислот мало и 2) значения pK_a для ряда температур не определены, что делает необходимым применение для их оценки более точного графического метода⁵⁰. Из уравнения

ТАБЛИЦА 8

Константы стабильности протон — лиганд и металл — лиганд для гидроксамовых кислот *

Ионы	C_6H_5NOH	Ионы	C_6H_5NOH
<i>o</i>-Метоксибензогидроксамовая кислота			
H^+	gl; T ; 25; 50d; $k_1 = 11,09^{39}$	H^+	gl; T ; 25; 10d; $k_1 = 8,45^{39}$
H^+	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 11,03^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 10d; $k_1 = 8,34^{39}$
Cu^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 10,35^{71}$; $k_2 = 8,68$	H^+	gl; T ; 25; 20d; $k_1 = 8,86^{39}$
Zn^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 8,63^{60}$; $k_2 = 6,65$	H^+	gl; T ; 35; 20d; $k_1 = 8,76^{39}$
Co^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 7,96^{39}$; $k_2 = 6,60$	H^+	gl; T ; 25; 30d; $k_1 = 9,36^{39}$
Ni^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 7,77^{40}$; $k_2 = 5,68$	H^+	gl; T ; 35; 30d; $k_1 = 9,26^{39}$
Mn^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 6,80^{60}$; $k_2 = 6,67$	H^+	gl; T ; 35; 40d; $k_1 = 9,96^{39}$
<i>m</i>-Метоксибензогидроксамовая кислота			
H^+	—	H^+	gl; T ; 35; 40d; $k_1 = 9,84^{39}$
UO_2^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 10,59^{16}$; $k_2 = 8,00$	H^+	gl; T ; 25; 45d; $k_1 = 10,30^{39}$
<i>n</i>-Метоксибензогидроксамовая кислота			
H^+	—	H^+	gl; T ; 35; 45d; $k_1 = 10,20^{39}$
UO_2^{2+}	gl; 0,1; 35; $k_1 = 8,68^{11}$; $k_2 = 8,35$	H^+	gl; T ; 25; 50d; $k_1 = 10,66^{39}$
<i>o</i>-Фторбензогидроксамовая кислота			
H^+	gl; T ; 35; Aq; $k_1 = 8,40^{28}$	H^+	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 10,58^{39}$
H^+	gl; T ; 25; 106; $k_1 = 8,51^{39}$	H^+	gl; T ; 25; 20d; $k_1 = 8,92^{39}$
H^+	gl; T ; 35; 10d; $k_1 = 8,43^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 20d; $k_1 = 8,80^{39}$
H^+	gl; T ; 25; 20d; $k_1 = 8,92^{39}$	H^+	gl; T ; 25; 30d; $k_1 = 9,60^{39}$
H^+	gl; T ; 35; 20d; $k_1 = 8,83^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 30d; $k_1 = 9,30^{39}$
H^+	gl; T ; 25; 30d; $k_1 = 9,42^{39}$	H^+	gl; T ; 25; 40d; $k_1 = 10,00^{39}$
H^+	gl; T ; 35; 30d; $k_1 = 9,32^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 40d; $k_1 = 9,90^{39}$
H^+	gl; T ; 25; 40d; $k_1 = 10,00^{39}$	H^+	gl; T ; 25; 45d; $k_1 = 10,35^{39}$
H^+	gl; T ; 35; 40d; $k_1 = 9,82^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 45d; $k_1 = 10,25^{39}$
H^+	gl; T ; 25; 45d; $k_1 = 10,34^{39}$	H^+	gl; T ; 25; 50d; $k_1 = 10,75^{39}$
H^+	gl; T ; 35; 45d; $k_1 = 10,26^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 10,63^{39}$
H^+	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 10,74^{39}$	Cu^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 9,96^{60}$; $k_2 = 8,12$
H^+	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 10,67^{39}$	Zn^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 7,40^{60}$; $k_2 = 6,64$
Cu^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 10,03^{60}$; $k_2 = 8,06$	Ni^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 7,23^{60}$; $k_2 = 5,30$
Zn^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 7,40^{60}$; $k_2 = 5,69$	Mn^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 6,20^{60}$; $k_2 = 4,68$
Mn^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 6,10^{60}$; $k_2 = 4,68$		
Ni^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 7,36^{60}$; $k_2 = 5,54$		
<i>o</i>-Хлорбензогидроксамовая кислота			
H^+	gl; T ; 25; Aq; $k_1 = 8,16^{26}$	H^+	gl; T ; 25; 20d; $k_1 = 8,87^{39}$
H^+	gl; T ; 35; Aq; $k_1 = 8,05^{26}$	H^+	gl; T ; 35; 20d; $k_1 = 8,78^{39}$
H^+	gl; T ; 25; 10d; $k_1 = 8,43^{39}$	H^+	gl; T ; 25; 30d; $k_1 = 9,39^{39}$
H^+	gl; T ; 35; 10d; $k_1 = 8,31^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 30d; $k_1 = 9,29^{39}$
H^+	gl; T ; 25; 20d; $k_1 = 8,85^{39}$	H^+	gl; T ; 25; 40d; $k_1 = 10,01^{39}$
H^+	gl; T ; 35; 20d; $k_1 = 8,79^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 40d; $k_1 = 9,95^{39}$
H^+	gl; T ; 25; 30d; $k_1 = 9,35^{39}$	H^+	gl; T ; 25; 45d; $k_1 = 10,37^{39}$
H^+	gl; T ; 35; 30d; $k_1 = 9,23^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 10,29^{39}$
H^+	gl; T ; 25; 40d; $k_1 = 9,93^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 10,80^{39}$
H^+	gl; T ; 35; 40d; $k_1 = 9,81^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 10,69^{39}$
H^+	gl; T ; 25; 45d; $k_1 = 10,28^{39}$	Cu^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 9,45^{60}$; $k_2 = 7,49^{60}$
H^+	gl; T ; 35; 45d; $k_1 = 10,14^{39}$	Zn^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 7,42^{60}$; $k_2 = 5,44$
H^+	gl; T ; 25; 50d; $k_1 = 10,67^{39}$	Ni^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 7,07^{60}$; $k_2 = 5,04$
H^+	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 10,56^{39}$	Mn^{2+}	gl; T ; 25; 50d; $k_1 = 5,74^{60}$; $k_2 = 4,38$
Cu^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 9,96^{60}$; $k_2 = 8,04$		
Zn^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 7,52^{60}$; $k_2 = 5,92$		
Ni^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 7,23^{60}$; $k_2 = 5,45$		
Mn^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 6,04^{60}$; $k_2 = 4,93$		
<i>o</i>-Бромбензогидроксамовая кислота			
H^+	gl; T ; 25; 10d; $k_1 = 8,45^{39}$	H^+	gl; T ; 25; 45d; $k_1 = 10,30^{39}$
H^+	gl; T ; 35; 10d; $k_1 = 8,34^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 45d; $k_1 = 10,20^{39}$
H^+	gl; T ; 25; 20d; $k_1 = 8,86^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 20d; $k_1 = 8,76^{39}$
H^+	gl; T ; 35; 20d; $k_1 = 8,76^{39}$	H^+	gl; T ; 25; 30d; $k_1 = 9,36^{39}$
H^+	gl; T ; 35; 30d; $k_1 = 9,26^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 30d; $k_1 = 9,26^{39}$
H^+	gl; T ; 35; 40d; $k_1 = 9,96^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 40d; $k_1 = 9,84^{39}$
H^+	gl; T ; 35; 40d; $k_1 = 9,84^{39}$	H^+	gl; T ; 25; 45d; $k_1 = 10,30^{39}$
H^+	gl; T ; 35; 45d; $k_1 = 10,20^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 45d; $k_1 = 10,66^{39}$
Cu^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 9,90^{60}$; $k_2 = 7,97$	H^+	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 7,49^{60}$; $k_2 = 5,87$
Zn^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 7,49^{60}$; $k_2 = 5,87$		
<i>o</i>-Иодбензогидроксамовая кислота			
H^+	gl; T ; 25; 10d; ins^{39}	H^+	gl; T ; 35; 10d; ins^{39}
H^+	gl; T ; 25; 20d; $k_1 = 8,92^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 20d; $k_1 = 8,80^{39}$
H^+	gl; T ; 35; 30d; $k_1 = 9,60^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 30d; $k_1 = 9,30^{39}$
H^+	gl; T ; 25; 40d; $k_1 = 10,00^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 40d; $k_1 = 9,90^{39}$
H^+	gl; T ; 25; 45d; $k_1 = 10,35^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 45d; $k_1 = 10,25^{39}$
H^+	gl; T ; 25; 50d; $k_1 = 10,75^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 10,63^{39}$
Cu^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 9,96^{60}$; $k_2 = 8,12$	H^+	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 7,42^{60}$; $k_2 = 6,64$
Zn^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 7,42^{60}$; $k_2 = 6,64$	Ni^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 7,23^{60}$; $k_2 = 5,30$
Ni^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 7,23^{60}$; $k_2 = 5,30$	Mn^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 6,20^{60}$; $k_2 = 4,68$
<i>o</i>-Нитробензогидроксамовая кислота			
H^+	gl; T ; 25; 20d; $k_1 = 8,87^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 20d; $k_1 = 8,78^{39}$
H^+	gl; T ; 35; 20d; $k_1 = 8,78^{39}$	H^+	gl; T ; 25; 30d; $k_1 = 9,39^{39}$
H^+	gl; T ; 25; 30d; $k_1 = 9,39^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 30d; $k_1 = 9,29^{39}$
H^+	gl; T ; 25; 40d; $k_1 = 10,01^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 40d; $k_1 = 9,95^{39}$
H^+	gl; T ; 25; 40d; $k_1 = 9,95^{39}$	H^+	gl; T ; 25; 45d; $k_1 = 10,37^{39}$
H^+	gl; T ; 25; 45d; $k_1 = 10,29^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 45d; $k_1 = 10,29^{39}$
H^+	gl; T ; 25; 50d; $k_1 = 10,80^{39}$	H^+	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 10,69^{39}$
Cu^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 9,45^{60}$; $k_2 = 7,49^{60}$	H^+	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 7,42^{60}$; $k_2 = 5,44$
Zn^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 7,42^{60}$; $k_2 = 5,44$	Ni^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 7,07^{60}$; $k_2 = 5,04$
Ni^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 7,07^{60}$; $k_2 = 5,04$	Mn^{2+}	gl; T ; 25; 50d; $k_1 = 5,74^{60}$; $k_2 = 4,38$
3,5-Динитробензогидроксамовая кислота			
H^+	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 9,66^{116}$	H^+	gl; T ; 35; 50s; $k_1 = 9,75^{116}$; $k_2 = 7,01$
UO_2^{2+}	gl; T ; 35; 50s; $k_1 = 9,75^{116}$; $k_2 = 7,01$		

ТАБЛИЦА 8 (продолжение)

Ионы	C_6H_5NHOH	Ионы	C_6H_5NHOH		
2-Фурогидроксамовая кислота			N-Бутиргидроксамовая кислота		
H^+	gl; T ; 25; 50d; $k_1 = 10,73^{61}$	H^+	gl; T ; 25; 50d; k_1		
UO_2^{2+}	gl; T ; 25; 50d; $k_1 = 9,73^{61}$; $k_2 = 8,36$	H^+	gl; T ; 35; 50d; k_1		
Cu^{2+}	gl; T ; 25; 50d; $k_1 = 8,95^{61}$; $k_2 = 7,42$	Cu^{2+}	gl; T ; 25; 50d; $k_1 = 10,64^{121}$; $k_2 = 8,87$		
Zn^{2+}	gl; T ; 25; 50d; $k_1 = 6,63^{61}$; $k_2 = 5,81$	Zn^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 10,75^{122}$; $k_2 = 8,97$		
Ni^{2+}	gl; T ; 25; 50d; $k_1 = 5,99^{61}$; $k_2 = 5,12$	Zn^{2+}	gl; T ; 25; 50d; $k_1 = 7,85^{123}$; $k_2 = 6,40$		
Mn^{2+}	gl; T ; 25; 50d; $k_1 = 5,13^{61}$; $k_2 = 4,39$	Zn^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 7,79^{125}$; $k_2 = 6,30$		
Co^{2+}	gl; T ; 25; 50d; $k_1 = 5,81^{61}$; $k_2 = 4,86$	Ni^{2+}	gl; T ; 25; 50d; $k_1 = 7,61^{121}$; $k_2 = 5,69$		
		Ni^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 7,46^{122}$; $k_2 = 5,50$		
		Mn^{2+}	gl; T ; 25; 50d; $k_1 = 6,23^{121}$; $k_2 = 4,53$		
		Mn^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 6,22^{122}$; $k_2 = 4,46$		
		UO_2^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 11,26^{122}$; $k_2 = 9,51$		
		UO_2^{2+}	gl; T ; 35; 50d; $k_1 = 10,84^{116}$; $k_2 = 8,19$		

* Обозначения см. в сносках к табл. 6.

ТАБЛИЦА 9
Константы ионизации гидроксамовых кислот в водной среде

Гидроксамовая кислота	Значения, полученные экстраполяцией		Значения, полученные экспериментально ^a		$T_p K = m n_2 + C$ (при 25°)				$T_p K = m n_2 + C$ (при 35°)			
	25°	35°	25°	35°	графический метод	метод наименьших квадратов	графический метод	метод наименьших квадратов	25°	35°	25°	35°
Бензо-	8,92	8,80	8,916	8,70	<i>m</i>	<i>C</i>	<i>m</i>	<i>C</i>	10,00	8,80	10,10	8,79
N-Фенилбензо-	8,55	8,45	8,38 ^b	8,44	14,50 ^b	8,55	14,95 ^b	8,46	14,51 ^c	8,45	14,95 ^c	8,36
N-Фенил- <i>o</i> -метоксибензо-	8,52	8,46	8,49	8,48	14,85	8,52	14,90 ^b	8,52	14,86	8,46	14,90 ^c	8,45
N-Фенил- <i>o</i> -метилбензо-	8,44	8,28	8,39 ^d	8,32	14,05	8,44	14,09	8,44	14,60	8,28	14,60	8,28
N-Фенил- <i>o</i> -фторбензо-	8,18	8,10	—	8,10	14,80	8,18	14,75 ^b	8,18	14,78	8,10	14,75 ^c	8,09
N-Фенил- <i>o</i> -хлорбензо-	8,14	8,03	8,16 ^e	8,05	14,70	8,14	14,65 ^b	8,12	14,66	8,03	14,65 ^c	8,01
N-Фенил- <i>o</i> -бромбензо-	8,14	8,01	—	—	14,85	8,14	14,80 ^b	8,12	14,90	8,01	14,85 ^c	8,01
N-Фенил- <i>o</i> -иодбензо-	8,18	8,09	—	—	14,82	8,18	14,85 ^b	8,17	14,85	8,09	14,85 ^c	8,07
N-Фенил- <i>o</i> -нитробензо-	8,08	8,04	—	—	15,35	8,08	15,35 ^b	8,11	15,35	8,04	15,35 ^c	8,03
N-Фенил- <i>m</i> -метилбензо-	8,59	8,56	—	8,53	14,53	8,59	14,20 ^b	8,58	13,92	8,56	14,20 ^c	8,54

^a Данная работа.

^b В работе ¹⁹ приведены значения pK_c , равные 8,75 в 0,1 M KCl и 8,80; рассчитанные значения $T_p K$ равны 8,85 и 8,84 соответственно.

^c Из работы ¹⁹.

^d Из работы ⁸¹.

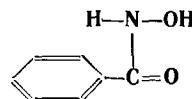
^e По данным ⁹⁹, pK_c при $\mu = 0,1$ M при 30° равно 8,08; рассчитанное значение $T_p K = 8,19$.

^g По данным ⁹⁹, pK_c при $\mu = 0,1$ M при 30° равно 7,60; рассчитанное значение $T_p K = 7,71$.

ния (9а) видно, что ошибка в 0,01 единицы pK_a приводит к ошибке в величине ΔH^0 , равной 0,42 ккал; ошибка в определении ΔpK_a зависит от взаимного уничтожения или сложения ошибок каждого из значений pK_a , определенных при двух температурах. Из-за этих неотъемлемых недостатков метода наблюдать какие-либо определенные тенденции в изменении ΔH^0 при изменении среды нельзя. Это иллюстрируется данными табл. 10 для бензогидроксамовой кислоты (колонки 4 и 5). Из сказанного выше следует, что ΔH^0 лучше определять с помощью более точного калориметрического метода.

ТАБЛИЦА 10

Рассчитанные с помощью термодинамических функций
значения pK_a для бензогидроксамовоэкил оты (ВНА) *



Концентрация диоксана, об. %	pK_a		ΔpK_a	ΔH^0
	25°	35°		
0	8,91	8,79	0,12	5,1
10	9,17	9,02	0,15	6,3
20	9,45	9,29	0,16	6,7
30	9,79	9,64	0,15	6,3
40	10,14	10,03	0,11	4,6
45	10,41	10,26	0,15	6,3
50	10,69	10,57	0,12	5,1
60	11,34	11,21	0,13	5,5
70	12,25	12,12	0,12	5,1

Здесь $\Delta pK_a = pK_a (25^\circ) - pK_a (35^\circ)$; $pK_a (25^\circ) = 10,10n_2 + 8,92$; $r = 0,999$; $pK_a (35^\circ) = 10,10n_2 + 8,79$; $r = 0,999$ (r — коэффициент корреляции).

Несмотря на относительно большие ошибки в величинах ΔH^0 , рассчитанных по методу температурного коэффициента, эти данные имеют большое значение, так как они позволяют сделать ряд важных заключений. Во всяком случае, положительные значения ΔH^0 , найденные для всех гидроксамовых кислот во всех растворителях, не вызывают сомнений. Это означает, что процесс ионизации при температурах ниже 25° является эндотермическим и становится экзотермическим только выше

Рис. 3. Зависимость pK_a от диэлектрической постоянной (25°); 1 — N-*o*-толилнитробензогидроксамовая кислота; 2 — N-*m*-толилнитробензогидроксамовая кислота; 3 — N-*n*-толилнитробензогидроксамовая кислота

Рис. 4. Зависимость pK_a от мольной доли диоксана: 1 — N-фенилбензо-, 2 — N-*o*-толил-*m*-нитробензо- и 3 — N-*m*-толил-*m*-нитробензогидроксамовая кислота

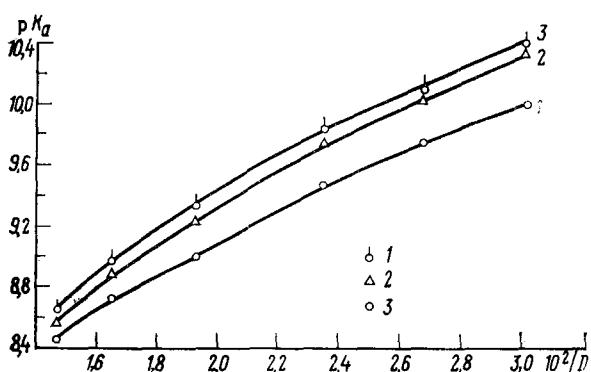


Рис. 3

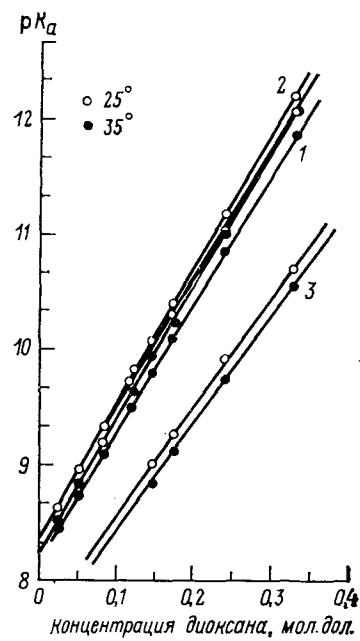


Рис. 4

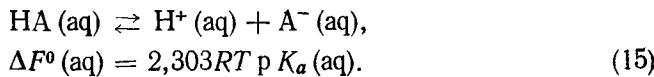
T_{\max} . Далее, несомненно, что изменения ΔH° при изменении среды относительно малы и лежат в пределах ошибки эксперимента. Именно по этой причине наклоны прямых линий на графиках зависимости pK_a от n_2 одинаковы или почти одинаковы при двух температурах для отдельных гидроксамовых кислот (табл. 6—8).

В свете всего сказанного выше было бы справедливым предположить, что ΔH° в первом приближении не зависит от среды, по крайней мере в интервале концентраций диоксана 0—0,33 мол. долей.

С учетом этого предположения были рассчитаны значения ΔH° для разных гидроксамовых кислот; численно они равны умноженной на 42,07 разности отрезков, отсекаемых параллельными линиями на оси pK_a . Рассчитанные таким образом значения ΔH° приведены в табл. 10, тогда как значения, рассчитанные для каждой концентрации диоксана, умышленно опущены из приведенных ранее соображений.

Ошибки определения величин ΔF° и H° отражаются на значениях ΔS° . С учетом сказанного в предыдущих параграфах приведенные в табл. 11 значения ΔS° рассчитаны в предположении, что ΔH° не зависит от состава растворителя. Следует подчеркнуть, что ΔH° должно меняться при изменении среды. Однако в настоящей работе влияние этого фактора не было обнаружено, и было сделано упрощающее допущение, что ΔH° не зависит от состава среды.

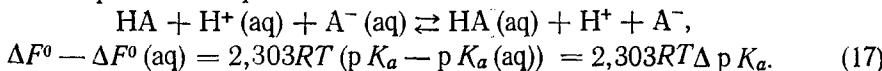
Была замечена обычная тенденция к увеличению ΔS° с увеличением содержания диоксана в растворителе. Эта тенденция кажется достоверной и наблюдается также при расчете ΔS° по определенным калориметрическим значениям ΔH° . Если ионизация кислоты протекает в двух средах — в воде и смесях диоксан — вода, уравнения записываются в виде:



Для случая смешанных сред имеем:



Отсюда для реакции переноса:



Таким образом, изменение ΔF° в реакции переноса, как это показано выше, равно разности значений pK_a в водной и диоксан-водной средах. Отсюда легко видеть, что поскольку ΔH° не зависит от среды и следовательно равно нулю для реакции переноса, то за изменения ΔF° ответственны изменения ΔS° . Это может быть проиллюстрировано на примере бензогидроксамовой кислоты, для которой $\Delta F^\circ \text{ (aq)}$ и $\Delta F^\circ \text{ (n}_2=0,174\text{)}$ равны 12,15 и 14,58 ккал/моль соответственно. Таким образом, реакция переноса сопровождается изменением ΔF° на 2,43 ккал/моль из-за изменения ΔS на величину (30,6—22,4)=—8,2 кал/град·моль.

VI. КОНСТАНТЫ СТАБИЛЬНОСТИ МЕТАЛЛ — ЛИГАНД

Ступенчатый процесс комплексообразования (для комплекса состава 1:2) гидроксамовой кислоты может быть представлен в виде:

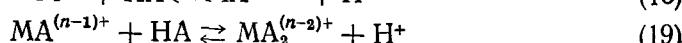
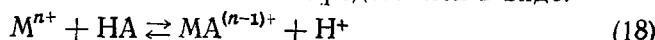


ТАБЛИЦА 11
Изменения свободной энергии, энталпии и энтропии при ионизации
гидроксамовых кислот *

Термодинамические функции	Концентрация диоксана, об. %						
	0	10	20	30	40	45	50
$X=OCH_3$							
ΔF°	(11,62)	12,60	12,61	13,39	14,14	14,60	15,13
$(\Delta H^\circ 2,9)$ или $-\Delta S^\circ$	(11,91)	12,38	12,99	13,68	14,48	15,03	15,55
	(29,1)	30,6	32,4	35,0	37,6	39,1	40,9
	(29,1)	30,6	32,6	34,9	37,4	39,2	40,9
$X=CH_3$							
ΔF°	(11,52)	—	12,45	13,11	13,89	—	14,87
$(\Delta H^\circ 6,7)$ или $-\Delta S^\circ$	(11,68)	12,10	12,78	13,32	14,27	14,67	15,26
	(16,1)	—	19,2	21,4	24,0	—	27,3
	(16,1)	17,4	19,6	21,4	24,5	25,7	27,7
$X=H$							
ΔF°	11,42	12,08	12,60	14,00	—	15,06	—
$(\Delta H^\circ 4,2)$ или $-\Delta S^\circ$	11,69	12,32	12,87	13,58	14,38	—	15,67
	24,2	26,4	28,1	30,6	32,8	—	36,4
	24,3	26,3	28,1	30,4	33,0	—	36,5
$X=F$							
ΔF°	(11,16)	11,61	12,17	12,85	13,65	14,12	14,65
$(\Delta H^\circ 2,8)$ или $-\Delta S^\circ$	(11,40)	11,89	12,46	13,14	13,95	14,46	36,4
	(24,7)	26,2	28,1	30,4	33,1	34,6	36,4
	(24,7)	26,2	28,1	30,3	33,0	34,6	36,5
$X=Cl$							
ΔF°	(11,08)	11,50	12,07	12,76	13,55	14,03	14,55
$(\Delta H^\circ 4,6)$ или $-\Delta S^\circ$	(11,29)	11,72	12,39	13,01	13,83	14,30	14,89
	(21,6)	23,0	25,0	27,3	29,9	31,5	33,3
	(21,6)	23,0	25,2	27,2	29,9	31,4	33,3
$X=Br$							
ΔF°	(11,08)	11,53	12,09	12,77	13,59	14,05	14,54
$(\Delta H^\circ 4,6)$ или $-\Delta S^\circ$	(11,29)	11,75	12,35	15,05	13,88	14,38	14,92
	(21,6)	23,1	25,0	27,3	30,0	31,6	33,2
	(21,6)	23,1	25,0	27,3	30,0	31,6	33,4
$X=I$							
ΔF°	(11,34)	нераств.	12,17	12,84	13,64	14,12	14,67
$(\Delta H^\circ 4,2)$ или $-\Delta S^\circ$	(11,38)	нераств.	12,41	13,11	13,96	14,45	14,98
	(23,2)	нераств.	26,7	28,9	34,6	33,2	35,0
	(23,3)	нераств.	26,6	28,9	34,6	33,2	34,9
$X=NO_2$							
ΔF°	(11,06)	нераств.	12,10	12,81	13,66	14,15	14,73
$(\Delta H^\circ 3,4)$ или $-\Delta S^\circ$	(11,32)	нераств.	12,38	13,10	14,03	14,51	15,07
	(25,8)	нераств.	29,3	31,6	34,5	36,2	38,1
	(25,8)	нераств.	29,2	31,6	34,6	36,1	38,0
Бензогидроксамовая кислота							
ΔF°	(12,15)	12,61	12,89	13,36	13,83	14,20	14,58
$(\Delta H^\circ 5,5)$ или $-\Delta S^\circ$	12,40	12,72	13,10	13,59	14,14	14,46	14,90
	22,4	23,6	24,9	26,5	28,0	29,3	30,6
	22,5	23,5	24,8	26,3	28,1	29,2	30,5

* Здесь ΔF° и ΔH° — в ккал/моль; ΔS° — в кал/моль·град; первое из значений — при 25°, второе — при 35° С. Значения, приведенные в скобках, получены экстраполяцией.

Соответствующие константы стабильности определяются как:

$$k_1 = \frac{\{MA^{(n-1)+}\}}{\{M^{n+}\} \cdot \{A^-\}} = \frac{[MA^{(n-1)+}]}{[M^{n+}] \cdot [A^-]} \cdot \frac{Y_{MA}}{Y_{M+} \cdot Y_{A-}} = k_1 \cdot \frac{Y_{MA}}{Y_M \cdot Y_A}; \quad (20)$$

$$k_2 = \frac{\{MA_2^{(n-2)+}\}}{\{MA^{(n-1)+}\} \cdot \{A^-\}} = \frac{[MA_2^{(n-2)+}]}{[MA^{(n-1)+}] \cdot [A^-]} \cdot \frac{Y_{MA_2}}{Y_{MA+} \cdot Y_{A-}} = k_2 \cdot \frac{Y_{MA_2}}{Y_{MA+} \cdot Y_{A-}}, \quad (21)$$

где величины в фигурных скобках — активности, Y — коэффициенты активности, величины в квадратных скобках — концентрации. Выражения для констант K_1 и K_2 могут быть записаны в виде:

$$\lg K_1 = \lg k_1 + 4 \lg \frac{1}{Y_{\pm}}, \quad (22)$$

$$\lg K_2 = \lg k_2 + 2 \lg \frac{1}{Y_{\pm}}, \quad (23)$$

где K_1 и K_2 — термодинамические константы стабильности, а k_1 и k_2 — молярные вклады для равновесных процессов (18) и (19) соответственно. Уравнения (22) и (23) могут быть получены при допущении, что коэффициенты активности для нейтральных частиц равны единице, а для одновалентных отрицательно и положительно заряженных ионов они приблизительно равны среднему коэффициенту активности Y_{\pm} в соляной кислоте. В предельном случае, когда применим закон Дебая — Хюккеля, $\lg Y_{M^{2+}} = 4 \lg Y_{\pm}$ (1 : 1).

При изучении равновесий в растворах обычно принято проводить измерения концентрационных коэффициентов в средах, которые содержат какие-либо фоновые соли в постоянных и высоких концентрациях, что обеспечивает фиксированную ионную силу растворов, и коэффициенты активности остаются в них постоянными. Таким образом, концентрационные коэффициенты можно рассматривать как условные константы, применимые для растворов с такими же композициями фоновых солей, с которыми были выполнены измерения этих констант.

Существуют три способа получения экспериментальных данных для расчета термодинамических констант: 1) проводить эксперименты в растворах достаточно разбавленных, чтобы концентрации были равны активностям; 2) проводить опыты при разной ионной силе раствора и экстраполировать концентрационные коэффициенты к нулевой ионной силе; 3) вводить поправки на активность на основании теории Дебая — Хюккеля.

VII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СТАБИЛЬНОСТИ

Гидроксамовые кислоты являются слабыми кислотами, и при образовании комплекса возникает конкуренция между протонами и ионами металла за лиганд; в таком случае константа стабильности может быть получена с помощью измерений рН. Измерения рН для определения констант стабильности проводят по одной или обеим из приведенных ниже методикам: а) измеряют изменение рН как функцию концентрации лигандов, б) измеряют рН как функцию количества добавленной кислоты (или основания) при постоянной концентрации иона металла и лиганда. Во втором случае концентрация свободного лиганда, избыточная по отношению к необходимому для комплексообразования количеству, может варьировать в более широких пределах, чем в первом случае.

Для вычисления констант стабильности можно использовать метод Бъеррума⁵¹, развитый Калвином и Уилсоном⁵². Теоретическое рассмотрение метода Бъеррума проведено несколькими авторами⁵³⁻⁵⁶.

Функция образования \bar{n} , равная среднему числу координированных групп на ион металла, равна:

$$\bar{n} = \frac{[MA] + 2[MA_2] + \dots + N[MA_N]}{[M] + [MA] + [MA_2] + \dots + [MA_N]}. \quad (24)$$

Используя выражения для константы стабильности, можно показать, что \bar{n} является функцией концентрации свободного лиганда.

Значения \bar{n} могут быть рассчитаны двумя способами. В первом случае проводят два титрования: сперва лиганд при высокой концентрации добавленного электролита титруют стандартным раствором щелочи; отмечают изменение pH в ходе постепенного добавления щелочи и строят соответствующую кривую. Затем титруют щелочью ион металла и лиганд с тем же самым электролитом и также строят график. Эта вторая кривая титрования лежит существенно ниже, чем кривая для одного лиганда; уменьшение pH показывает, что комплексообразование приводит к нейтрализации раствора. Расстояние между этими двумя кривыми титрования по горизонтали дает полное число связей лиганда, и делением его на полную концентрацию ионов металла можно получить значение \bar{n} .

Во втором случае концентрацию свободного лиганда рассчитывают исходя из принципа электронейтральности. Подстановкой этой концентрации в уравнение (25) определяют \bar{n} :

$$\bar{n} = \frac{A^0 - [A^-]}{M^0}. \quad (25)$$

Здесь $[A^-] = 1 + [H^+]/k_1 + [H^+]^2/k_1 k_2 + \dots + [H^+]^n/k_1 k_2 \dots k_n$, A^0 и M^0 — полные концентрации лиганда и иона металла соответственно.

Концентрацию свободного лиганда можно определить следующим образом: концентрация водородных связей равна полному количеству ионов водорода за вычетом количества прореагировавших и диссоциировавших ионов:

$$[HA] = A^0 - C_{OH} - [H^+] - [OH^-]. \quad (26)$$

Из уравнения (1) имеем

$$K_a = \frac{1}{q_H} \cdot Y_{\pm}^2,$$

где

$$q_H = [HA]/[H^+] \cdot [A^-]$$

или:

$$\lg q_H = p K_a - 2 \lg \frac{1}{Y_{\pm}}.$$

Подставляя выражение для $[HA]$ в уравнение (26), получаем:

$$[A^-] = \frac{A^0 - C_{OH} - [H^+] - [OH^-]}{q_H \cdot [H^+]}. \quad (27)$$

Для разных значений \bar{n} и соответствующих значений $[A^-]$ рассчитывают константы стабильности путем решения системы N уравнений. Авторы

работы⁵⁷ получили уравнения для различных значений N ; так, для $N=2$ выражения имеют вид:

$$k_1 = \frac{\bar{n} \cdot J_2' - \bar{n} J_2}{J_1 \cdot J_2' - J_2' \cdot J_2}, \quad (28)$$

$$k_2 = \frac{\bar{n}' J_1 - \bar{n} J_1'}{\bar{n} J_2 - \bar{n}' J_2} \quad (29)$$

Здесь

$$J_n = (n - \bar{n}) [A^-]^n, \quad (30)$$

$$J_n' = (n' - \bar{n}') [A^-]'^n \quad (31)$$

Этот метод использует большинство авторов, изучавших металлокомплексы гидроксамовых кислот⁵⁸⁻⁶².

Если $K_1 \gg K_2$, то можно построить график зависимости \bar{n} от $[A^-]$ и найти по нему константы стабильности при полуцелых значениях \bar{n} ⁶³:

$$\bar{n} = 1/2, k_1 = 1/[A^-]; \quad (32)$$

$$\bar{n} = 3/2, k_2 = 1/[A^-]; \quad (33)$$

$$\bar{n} = 1, \sqrt{k_1 k_2} = k = 1/[A^-]. \quad (34)$$

Другие методы вычисления констант суммированы Беком⁵³. Наиболее важным является метод, согласно которому соотношение \bar{n} и $[A^-]$ преобразуется таким образом, что зависимость $\bar{n}/(1-\bar{n}) \cdot [A^-]$ от $(2-\bar{n})[A^-]/(1-\bar{n})$ представляет собой прямую линию, отсекающую на оси ординат отрезок, равный k_1 , и имеющую тангенс угла наклона $k_1 k_2$.

Агравал и сотр.⁶⁴ разработали основанную на методе наименьших квадратов программу расчетов на ЭВМ с использованием всех экспериментальных данных.

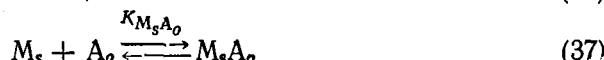
VIII. ЛИНЕЙНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ

Стандартную свободную энергию реакции ΔF^0 можно представить как функцию большого числа независимых переменных w, x, y, z ; тогда изменение ΔF^0 описывается уравнением:

$$d(\Delta F^0) = (\partial \Delta F^0 / \partial w)_{x,y,z} dw + (\partial \Delta F^0 / \partial x)_{w,y,z} dx + \dots \quad (35)$$

Выражение для сравнения изменений стандартной свободной энергии, сопровождающих ряд родственных реакций, получено из уравнения (35) путем рассмотрения $d(\Delta F^0)$ как функции независимых переменных. Уэллс⁶⁵ использовал это приближение для вывода эмпирических уравнений типа уравнения Гамметта. Уравнения, включающие фактор стабилизации металлокомплекса, получены также в⁶⁶ путем рассмотрения свободной энергии образования комплекса как функции одной переменной. Однако Нибер и Мак Брайд⁶⁷ считают, что изменение стандартной свободной энергии при образовании комплексов металлов в серии реакций является функцией двух переменных; их рассуждения рассмотрены ниже.

Предположим, что образуется только комплекс состава 1:1, и запишем следующие выражения:



$$\Phi = \lg (K_{MA}/K_{M_sA_o}), \quad (38)$$



$$\sigma = \lg (K_{M_sA}/K_{M_sA_o}) \quad (40)$$



$$\theta = \lg (K_{MA}/K_{M_sA_o}) \quad (42)$$

Индексы «*s*» и «*o*» относятся соответственно к металлу и лиганду, выбранным в качестве стандартов для сравнения. Далее, легко видеть, что σ и θ являются логарифмами констант равновесия для следующих реакций замещения:



$$\sigma = \lg K_A \quad (44)$$



$$\theta = \lg K_M \quad (46)$$

Постулируем, что Φ является функцией зависимых переменных σ и θ и, таким образом, уравнения (39) и (41) представляют собой серию реакций для сравнения. По реакции (39) ряд лигандов реагирует со стандартным или эталонным металлом M_s . Предполагается далее, что параметр σ зависит только от природы лиганда, что адекватно лиганд-зависимому вкладу в Φ . Теперь уравнение (39) описывает лиганд-зависимую стандартную серию реакций, а (41) — металл-зависимую стандартную серию реакций. В (41) единственной переменной является ион металла M , а A_o — стандартный или эталонный лиганд. Вводится допущение, что параметр θ зависит только от природы иона металла и что ему соответствует металл-зависимый вклад в Φ . Сделав эти предположения, подвернем их критическому рассмотрению.

Изменения величины Φ , вызванные возрастанием $d\sigma$ и $d\theta$, даются в дифференциальной форме выражением:

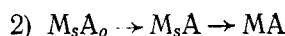
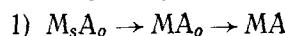
$$d\Phi = (\partial\Phi/\partial\sigma)_\theta d\sigma + (\partial\Phi/\partial\theta)_\sigma d\theta \quad (47)$$

Обозначим $(\partial\Phi/\partial\sigma)_\theta$ через B , $(\partial\Phi/\partial\theta)_\sigma$ через C . Так как $K_{M_sA_o}$ не меняется для любой серии реакций, то $d\lg K_{M_sA_o} = 0$. Следовательно, $d\Phi = d\lg K_{MA}$, $d\sigma = d\lg K_{M_sA}$, $d\theta = d\lg K_{MA_o}$, и величины B и C могут быть записаны в виде:

$$B = (\lg K_{MA}/\lg K_{M_sA}), \quad (48)$$

$$C = (\lg K_{MA}/\lg K_{MA_o}). \quad (49)$$

Из M_sA_o можно получить MA двумя путями:



Для первого пути интегрирование уравнения (47) приводит к выражению:

$$\Phi = B\sigma + \theta. \quad (50)$$

Для второго пути

$$\Phi = \sigma + C\theta. \quad (51)$$

Чтобы Φ была функцией только σ , она не должна зависеть от θ , или зависеть только от лиганда. Обозначив через Φ' переменную:

$$\Phi' = \lg (K_{MA}/K_{MA_0}), \quad (52)$$

получим:

$$\Phi' = \Phi - \theta = B\sigma. \quad (53)$$

При $M_s = H^+$ уравнение (53) является уравнением типа Гамметта, хотя σ в нем не равна фактору Гамметта. Если Φ , σ и θ выразить через соответствующие константы равновесия, то уравнение (53) может быть записано в виде:

$$\lg K_{MA} = B \lg K_{M_s A} + [\lg K_{MA_0} - B \lg K_{M_s A_0}]. \quad (54)$$

Уравнения (53) и (54) описывают эффект замещения. С их помощью можно сравнить стабильность комплексов двух металлов (M и M_s) с серией родственных лигандов A . Серия лигандов A (гидроксамовых кислот) обычно состоит из исходного реагента и его замещенных производных. Отсюда σ есть мера эффекта замещения в лиганде в лиганд-зависимой стандартной серии реакций, а Φ' является мерой того же эффекта в тестовой реакции.

Для того чтобы Φ была функцией только θ , она должна зависеть только от иона металла. Обозначив через Φ'' новую переменную:

$$\Phi'' = \lg (K_{MA}/K_{M_s A}), \quad (55)$$

получим:

$$\Phi'' = \Phi - \sigma = C\theta. \quad (56)$$

Подстановка соответствующих значений в (56) приводит к выражению:

$$\lg K_{MA} = C \lg K_{MA_0} + [\lg K_{M_s A} - C \lg K_{M_s A_0}]. \quad (57)$$

С помощью уравнений (56) и (57) можно сравнить стабильность комплексов двух лигандов (A и A_0) с серией ионов металлов M и описать эффект квазизамещения. Параметры Φ и Φ'' являются мерой эффекта квазизамещения в металл-зависимой стандартной серии реакций и в тестовой реакции соответственно.

Результаты проверки уравнений (54) и (57) (см. рис. 5) с помощью данных для реакции орто-замещенных N-фенилбензогидроксамовых кислот с некоторыми ионами металлов суммированы в табл. 12. Авторы работы⁶⁷ отметили существование двух принципиально различных типов поведения. В первом случае наблюдаются одновременная зависи-

ТАБЛИЦА 12
Значения B для N-фенилбензогидроксамовых кислот

Ион	B	r	$C. t., \%$	$-\theta^*$
H^+	1,00	1,00	100	0,00
Cu^{2+}	0,90	1,28	99,3	0,67
Zn^{2+}	0,62	0,99	99,9	3,25
Ni^{2+}	0,56	1,11	99,2	3,76

* Здесь $\theta = \lg K_{MA} - pK_0$; $M_s = H^+$ и A_0 — фенилбензогидроксамовая кислота.

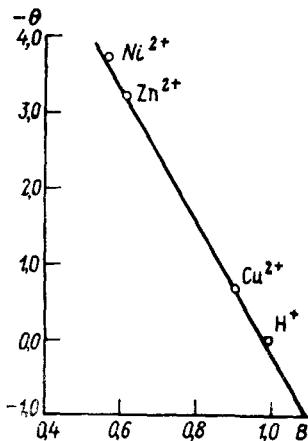


Рис. 5

Рис. 5. Проверка точности для ряда N-фенилбензогидроксамовых кислот

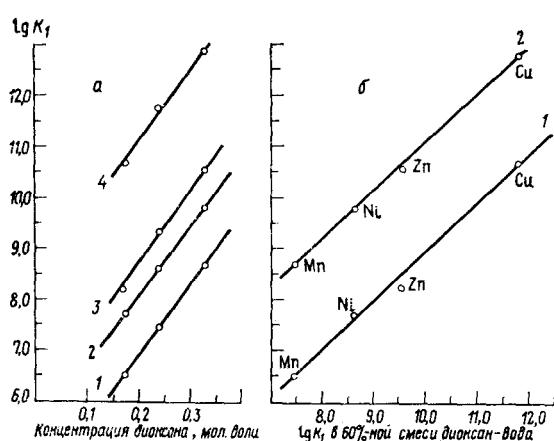


Рис. 6

Рис. 6. а — зависимость $\lg K_1$ от концентрации диоксана: 1 — Mn^{2+} , 2 — Ni^{2+} , 3 — Zn^{2+} , 4 — Cu^{2+} ; б — зависимость $\lg K_1$ в 60%-ной смеси диоксан — вода от $\lg K_1$ в 50- (1) и 70%-ных (2) смесях диоксан — вода (*N*-*m*-толил-*n*-метилбензогидроксамовая кислота)

мость B от ионов металлов и C от лигандов; во втором все значения B и C равны единице независимо от природы иона металла и лиганда. Причина этих различий пока не ясна.

IX. ЭФФЕКТ РАСТВОРИТЕЛЯ

Константы стабильности металлокомплексов увеличиваются с возрастанием содержания диоксана. Так как диэлектрическая постоянная среды при этом уменьшается, взаимодействие ион — ион между ионом металла и анионом кислорода лиганда усиливается в большей степени, чем взаимодействие ион — диполь между ионом металла и молекулами растворителя. График зависимости $\lg k_1$ от мольной доли диоксана для $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Mn}(\text{II})$ представляет собой прямую линию (рис. 6). Согласно⁶⁸, зависимости констант стабильности комплексов металлов с гидроксамовыми кислотами в 60%-ном растворе диоксана от констант стабильности ионов металлов при других концентрациях диоксана (50 и 70%) также являются линейными; тангенс угла наклона прямых равен единице (рис. 6). Такая же зависимость найдена для многих случаев в работе⁶⁹.

X. КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ КОНСТАНТАМИ ИОНИЗАЦИИ И СТАБИЛЬНОСТЬЮ КОМПЛЕКСА

В нескольких работах⁶⁸⁻⁷⁴ отмечено наличие приблизительно линейных соотношений между логарифмами констант стабильности для серии комплексов металлов — производных одного и того же иона металла — с рядом близкородственных лигандов. На основании этого ожидали, что более основные лиганды должны давать более стабильные комплексы.

Если за стандартный ион принять ион водорода, уравнения (54) и (57) запишутся в виде:

$$\lg K_{\text{MA}} = B_p K + [\lg K_{\text{MA}} - B_p K_0], \quad (58)$$

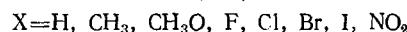
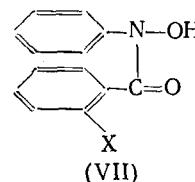
$$\lg K_{\text{MA}} = C \lg K_{\text{MA}_0} + [p K - C_p K_0]. \quad (59)$$

Уравнение (58) относится к тем случаям, когда рассматривают константы стабильности для комплексов одного иона металла с рядом замещенных в одно и то же положение лигандов. Уравнение (59) дает возможность сравнить величины констант стабильности комплексов двух близкородственных лигандов с серией ионов металлов. Показано⁷⁵, что для комплексов меди с N-арилгидроксамовыми кислотами имеет место линейное соотношение между константами стабильности и значениями pK :

$$\lg K_1 = 0,73 pK_a + \text{const.} \quad (60)$$

Тангенс угла наклона этой прямой меньше единицы, что свидетельствует о том, что Cu (II) обладает свойствами π -донора. Агравал и Тэн⁶³ показали, что наклон такой прямой зависит от природы иона металла.

Однако в случае орто-замещенных гидроксамовых кислот (VII) линейного соотношения между pK_a и $\lg K_1$ не обнаружено ни для одного из ионов металла.



На рис. 7 приведены типичные кривые для Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и Mn^{2+} ; видно, что отклонения от прямой линии значительны по меньшей мере для двух лигандов. Вероятно, отсутствие линейной зависимости может быть обусловлено стерическими затруднениями, возникающими за счет наличия орто-заместителей; могут играть роль также электронные эффекты. Такое отклонение от линейной зависимости из-за возмущающего влияния стерических затруднений показано для некоторых типов лигандов в⁶⁸.

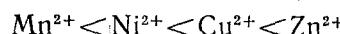
Отсутствие корреляции между pK_a и $\lg K_1$ обсуждено с точки зрения термодинамики в работе⁷³. Авторы установили, что линейность соотношения между $\lg K_{\text{H}}(pK_a)$ и $\lg K_{\text{MA}}(\lg K_1)$ не носит общего характера из-за различия способов влияния π -донорных (или π -акцепторных) свойств на pK_a и $\lg K_1$. Для бериллий-пара-замещенных гидроксамовых кислот система линейных уравнений имеет вид⁷⁶:

$$\lg K_1 = 1,44 pK_a - 6,99. \quad (60)$$

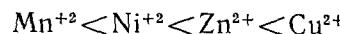
Уравнение (6) до сих пор не было проверено с помощью данных о константах стабильности гидроксамовых кислот.

XI. ПОРЯДОК КОНСТАНТ СТАБИЛЬНОСТИ

Последовательность устойчивости комплексов $Cu(\text{II})$, $Zn(\text{II})$, $Ni(\text{II})$ и $Mn(\text{II})$ с гидроксамовыми кислотами можно объяснить путем рассмотрения ионных радиусов или значений электроотрицательности, измеряемых потенциалом ионизации и энергией стабилизации поля лиганда. Обычный ряд стабильности для ионов двухвалентных $3d$ -переходных металлов, приведенный в⁷⁷, а позднее в⁷⁸, имеет вид:

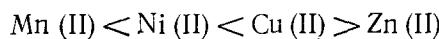


Константы стабильности комплексов гидроксамовых кислот располагаются в ряд:



Зависимость $\lg K_1$ от атомного номера, ΔF^0 и ΔH^0 следует той же последовательности.

Последовательность изменения констант стабильности одинакова в случае $\lg K_1$ ($\lg K_2$ или $\lg \beta_2$) для гидроксамовых кислот и двухвалентных ионов $3d$ -переходных металлов (рис. 8). После марганца константы увеличиваются с увеличением атомного номера, достигая максимума для $3d^9$ ($\text{Cu}(\text{II})$) и далее, уменьшаются для $3d^{10}$ ($\text{Zn}(\text{II})$):



Можно заметить, что для $3d^9$ ($\text{Cu}(\text{II})$) имеет место необычно высокая стабильность, тогда как стабильность $3d^8$ [$\text{Ni}(\text{II})$] минимальна. Имеется также поправка на кристаллическое поле, достигающая максимума для меди и резко падающая до нуля для цинка^{79, 80}. Видно также, что константы стабильности для $\text{Zn}(\text{II})$ больше, чем для $\text{Ni}(\text{II})$, а для $\text{Cu}(\text{II})$ — значительно больше.

Относительное уменьшение устойчивости хелатов $\text{Ni}(\text{II})$ может иметь место за счет стерических затруднений, препятствующих образованию квадратной плоской структуры. Та же картина наблюдалась и для хелатов никеля с другими лигандами^{81, 82}. Константы гидролиза для $\text{Zn} < < \text{Ni}$, что означает большее сродство иона Zn^{2+} к OH -группам. Гидроксамовые кислоты, имеющие функциональную группу $-\text{C}(\text{O})-\text{N}-\text{OH}$, похожи на кислоты с OH -группой тем, что обе эти группы имеют отрицательно заряженный атом кислорода. Можно ожидать, что при образовании связи меньший по размерам ион (т. е. Zn^{2+})⁸³ даст более прочные комплексы, чем Ni^{2+} , что и наблюдается в действительности.

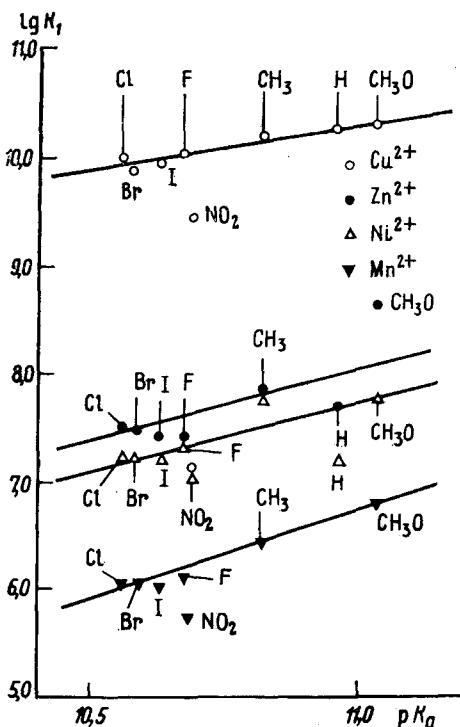


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость $\lg K_\alpha$ от $\lg K_1$ для орто-замещенных производных N-фенилбензогидроксамовой кислоты

Рис. 8. Значения 1 — ΔH_C ; 2 — ΔF^0 и 3 — $\lg K_1$ (для N-*m*-толил-*p*-метилбензогидроксамовой кислоты) при 25° в 70%-ной смеси диоксан — вода

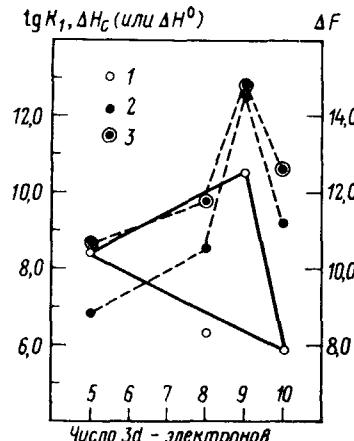


Рис. 8

XII. ИОННЫЕ ЗАРЯДЫ И РАДИУСЫ

Из известных к настоящему времени данных по константам стабильности комплексов ионов металлов и гидроксамовых кислот видно, что константы стабильности, как правило, увеличиваются по мере возрастания ионного потенциала (т. е. отношения заряд/радиус).

Показано⁴², что энергия растворения газообразных ионов (если допустить, что они имеют сферическую форму) должна выражаться уравнением (13). Так как K непосредственно связана с энергией, следует ожидать, что отношение квадрата заряда к радиусу или к величине, обратной радиусу, либо отношение заряда к радиусу должны быть прямо пропорциональны стабильности хелатов металлов с одним и тем же лигандом. График зависимости стабильности различных хелатов металлов ($\lg K_1$) от величины, обратной ионным радиусам, представляет собой прямую линию для всех известных гидроксамовых кислот.

XIII. ПОТЕНЦИАЛ ИОНИЗАЦИИ И ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ

Был сделан ряд попыток провести корреляцию между константами стабильности ряда комплексов с гидроксамовыми кислотами и потенциалами ионизации металлов ^{58-60, 63, 84, 85}. При этом наблюдались приблизительно линейные зависимости. В литературе предлагались и другие параметры для корреляций. Примерно линейные соотношения между $\lg K_1$ и электроотрицательностью ионов металлов X_m (по шкале Полинга) для серий комплексов большого числа катионов с обычными лигандами впервые получили Фернелиус и сотр. ⁸⁶⁻⁸⁸. Обычно приводили отдельные линейные корреляции для моно-, би- и трехвалентных центральных ионов металла. Однако Ван Уитерт и Фернелиус ⁸⁷ нашли, что можно получить единую корреляцию для бензоилметанатов, строя график зависимости $\lg K_1$ от произведения X_m на величину, которую сначала называли силой связи, а позднее идентифицировали как заряд иона z .

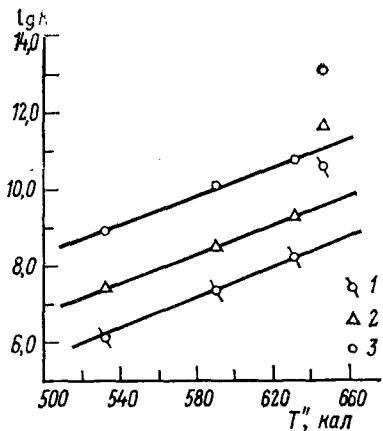


Рис. 9. Зависимость $\lg K_1$ (N-n-толил-n-метилбензогидроксамовой кислоты) от полного потенциала ионизации I'' в 1 — 50, 2 — 60, 3 — 70%-ной смеси диоксан — вода

Авторы работы⁸⁹ для характеристики отдельных ионов металлов предложили параметр $R = \Sigma I_m(r_m + r_L)/z^2$, где ΣI_m — сумма энергий ионизации металлов до заряда z , r_m и r_L — ионные радиусы металла и лиганда соответственно. В⁹⁰ введен корреляционный численный индекс Q :

$$Q = (a\delta z X_M + bX_M^2)/(a + b) \quad (61)$$

Здесь X_m — электроотрицательность иона металла по Альберту⁵⁷; a и

b — интегральные весовые коэффициенты (0, 1, 2, ...); δ — параметр, рассчитываемый с помощью слейтеровских постоянных атомного экранирования⁹² и предназначенный для того, чтобы компенсировать сильное увеличение электроотрицательности некоторых элементов, обусловленное небольшим размером атомов или сильно ковалентным характером связи. Для некоторых ионов металлов выбор параметров a , b и δ зависит от типа лиганда, с которым металл образует комплекс. Авторы работы⁹⁰ получили линейные соотношения между $\lg K$ и Q для комплексов различных металлов с более чем тридцатью лигандами.

На рис. 9 приведены графики зависимости констант стабильности комплексов ионов металлов с гидроксамовыми кислотами от потенциалов ионизации ионов этих металлов. Видно, что во всех случаях получены прямые линии. Точки, соответствующие комплексам $\text{Cu}(\text{II})$ со всеми лигандами, не попадают на эти прямые и всегда лежат выше их. Высокие значения констант стабильности для комплексов меди объясняют⁵⁸⁻⁶⁰ особой электронной конфигурацией иона Cu^{2+} , для которого возможна дополнительная стабилизация комплексов благодаря тетрагональным искажениям октаэдральной симметрии в результате эффекта Яна — Теллера. Для иона Cu^{2+} с его d^9 -конфигурацией это искажение проявляется в заметной степени.

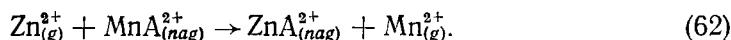
XIV. ЭНЕРГИЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛЯ ЛИГАНДОВ

Константы стабильности комплексов связаны с изменением свободной энергии и, следовательно, с не зависящей от температуры теплотой реакции:

$$RT \ln K = \Delta F^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Эти величины приведены на рис. 8 и в табл. 13 и 14. Значения $\Delta H_c(\Delta H^0)$ для двухвалентных ионов $3d$ -переходных металлов укладываются на кривую с максимумом. Эту кривую можно интерпретировать, как это делалось выше, с точки зрения величин потенциалов ионизации, для которых кривая имеет аналогичный вид. Нижняя линия на рис. 8 представляет собой те же значения, но с поправкой на энергию стабилизации орбиталей, полученную путем применения теории поля лигандов для слу-чая комплексов. Эта кривая указывает на постоянное увеличение ΔH_c с увеличением атомного номера.

Согласно теории поля лигандов, термодинамические свойства хелатных соединений металлов изменяются в зависимости от внутренних оболочек ионов переходных металлов, и расщепление орбиталей в поле лигандов приводит к стабилизации внутренних электронов по сравнению с той энергией, какую они имели бы в отсутствие поля лигандов⁹³. В⁹⁴ определена энергия сжатия E_r для ряда переходных металлов ($\text{Mn}—\text{Zn}$) как теплота реакции



Значение E_r может быть рассчитано из уравнения

$$E_r = -[\Delta H_H(\text{Zn}^{2+}) + \Delta H_c(\text{Zn}^{2+})] + [\Delta H_{\text{H}}(\text{Mn}^{2+}) + \Delta H_c(\text{Mn}^{2+})], \quad (63)$$

где $\Delta H_H(\text{M}^{2+})$ — теплота гидратации иона переходного металла, т. е. реакции $\text{M}_{(g)}^{2+} = \text{M}_{(aq)}^{2+}$; $\Delta H_c(\Delta H^0)$ — теплота образования комплекса; E_r — энергия сжатия для ряда от Mn до Zn ($3d^5—3d^{10}$).

Энергию стабилизации поля лигандов δH для комплексов $3d^n$ -ионов переходных металлов M^{2+} можно получить, зная изменения энталпии, если допустить, что все комплексы от Mn^{2+} до Zn^{2+} имеют одинаковую

ТАБЛИЦА 13

Изменения свободной энергии, энталпии и энтропии для комплексов ионов 3d-переходных металлов с *N*-*m*-толил-*n*-метилбензогидроксамовой кислотой *

Термодинамические функции	Концентрация диоксана, об. %								
	50			60			70		
	lg K ₁	lg K ₂	lg B ₂	lg K ₁	lg K ₂	lg B ₂	lg K ₁	lg K ₂	lg B ₂
Mn²⁺									
ΔF°	8,87	7,25	16,13	10,17	9,12	19,29	11,81	9,39	21,20
	9,03	7,34	16,37	10,37	9,28	19,65	12,06	2,57	21,63
ΔH°	4,20	4,20	8,40	4,20	2,52	8,40	4,20	2,52	8,40
—ΔS°	15,66	10,16	25,93	20,02	22,14	39,88	25,52	23,04	42,93
	15,69	10,19	25,72	20,02	22,25	36,50	25,50	22,87	42,92
Ni²⁺									
ΔF°	10,52	9,02	19,59	11,74	9,15	20,89	13,38	10,78	24,16
	10,74	9,30	20,04	12,01	9,37	21,38	13,69	11,06	24,74
ΔH°	4,20	2,52	6,31	4,20	2,52	6,31	4,20	2,52	6,31
—ΔS°	21,20	25,36	44,54	25,29	22,20	48,90	30,79	27,70	53,16
	21,22	21,99	44,54	25,34	22,22	48,89	30,78	27,70	59,82
Cu²⁺									
ΔF°	14,56	12,08	26,70	16,01	15,45	29,56	17,54	15,08	32,62
	14,92	12,26	27,19	16,42	13,67	30,09	16,59	15,37	34,96
ΔH°	3,79	6,72	10,51	3,79	6,72	10,52	3,79	6,72	10,51
—ΔS°	36,12	17,94	54,30	40,99	22,57	63,76	46,18	28,04	74,12
	35,03	17,94	54,11	40,97	22,55	63,51	41,52	28,06	69,58
Zn²⁺									
ΔF°	11,19	9,17	20,37	12,71	10,69	23,40	14,34	12,33	26,67
	11,51	9,34	20,85	13,08	10,91	23,99	14,77	12,60	27,37
ΔH°	1,68	4,20	5,89	1,68	4,20	5,89	1,68	4,20	5,89
—ΔS°	31,86	20,02	48,57	36,99	21,77	58,72	42,46	27,27	69,70
	31,89	16,67	48,53	26,98	21,77	58,72	42,46	27,25	69,68

* Здесь ΔF° и ΔH — в ккал/моль; ΔS° — в кал/моль; первое из значений — при 25°, второе — при 35° С.

ТАБЛИЦА 14

Энергия стабилизации поля лигандов для двухвалентных ионов металлов (*N*-*m*-толил-*n*-метилбензогидроксамовая кислота) *

Переходный металл	3d ⁿ	ΔH _H	ΔH _c	ΔH _H + ΔH _c	(n-5)/5	δH
Mn(II)	3d ⁵	654,0	8,40	662,40	0	
Ni(II)	3d ⁸	716,0	6,31	722,31	26,75	33,30
Cu(II)	3d ⁹	716,9	10,51	727,41	35,67	29,25
Zn(II)	3d ¹⁰	701,1	5,89	706,99	—	

* Энергия сжатия для ряда от Mn до Zn. E_r (Mn-Zn) = 44,59.

симметрию, а именно — октаэдрическую или тетраэдрическую⁹⁴. Тогда

$$\delta H(M^{2+}) = \Delta H_c(M^{2+}) - \left(\frac{n-5}{5}\right) E_r - \Delta H_c(Mn^{2+}) - \Delta H_H(M^{2+}),$$

где *n* — число *d*-электронов.

График зависимости $(\Delta H_{\text{н}} + \Delta H_{\text{с}})$ от числа $3d$ -электронов в ионе металла для комплексов N -*м*-толил-*n*-метилбензогидроксамовой кислоты приведен на рис. 9. Значения энергии гидратации $\Delta H_{\text{н}}$ взяты из работы⁹⁴. Энергия стабилизации комплексов δH вычислялась как разность между действительным значением и соответствующим значением, взятым с интерполяционной кривой. Энергия стабилизации таким образом увеличивается от $3d^5$ до $3d^8$ и падает для иона $3d^{10}$, следуя порядку возрастания энергии стабилизации поля — она для Ni^{2+} выше, чем для Cu^{2+} ⁹⁵.

Поскольку способность иона металла взаимодействовать с лигандом пропорциональна числу вакантных мест, соотношение между следующими друг за другом константами стабильности до некоторой степени предопределено статистически⁵¹. В случае анионных лигандов кулоновское притяжение для Mn^{2+} больше, чем для MA^+ . Сама по себе величина $\lg K_1 - \lg K_2$ обычно положительна⁹⁶. При изучении комплексов гидроксамовых кислот было установлено, что для всех систем разность $\lg K_1 - \lg K_2$ больше нуля и ее значение лежит в интервале от 1 до 2,5 (в логарифмических единицах).

ЛИТЕРАТУРА

1. N. V. Sidwick, *The Organic Chemistry of Nitrogen*, Clarendon Press, Oxford, 1937, p. 197.
2. H. L. Yale, *Chem. Rev.*, **33**, 209 (1943).
3. A. W. Johnson, C. E. Dalglish, J. Walker, *Chemistry of Carbon Compounds*, v. 1, ed. E. R. Rodd, Elsevier Publ., Amsterdam, 1951, p. 612.
4. D. Davidson, *Ind. Eng. Chem. (Anal. ed.)*, **17**, 81 (1940).
5. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Band II, p. 4.
6. Chemical Nomenclature, *Chem. Abstr.*, **39**, 5897 (1945).
7. *Chem. Abstr.*, **56**, 30N (1962).
8. *Chem. Abstr.*, **56**, 52N (1962).
9. Y. K. Agrawal, *Sep. Sci.*, **10**, 167 (1975).
10. Y. K. Agrawal, *Talanta*, **20**, 1213 (1973).
11. Y. K. Agrawal, *Anal. Chem.*, **47**, 940 (1975).
12. Y. K. Agrawal, *Anal. Letters*, **8**, 257 (1975).
13. Y. K. Agrawal, *Analyst*, **98**, 147 (1973).
14. K. Bhatt, A. K. Agrawal, *Synth. Inorg. Metal. Org. Chem.*, **2**, 175 (1972).
15. R. K. Dubey, Y. K. Agrawal, *Chem. Geol.*, **14**, 281 (1974).
16. Y. K. Agrawal, S. G. Tandon, *J. Indian. Chem. Soc.*, **49**, 719 (1972).
17. Y. K. Agrawal, S. G. Tandon, *Spectroscopy Letters*, **6**, 547 (1973).
18. Y. K. Agrawal, S. A. Abbasi, M. C. Chattopadhyaya, M. G. Bodas, *Sep. Sci.*, **8**, 513 (1973).
19. U. Priyadarshi, *Ph. D. Thesis*, University of Jabalpur, Jabalpur (M. P.), 1965.
20. S. G. Tandon, *Ph. D. Thesis*, Wirkram University, Ujjain (M. P.).
21. U. Tandon, S. G. Tandon, *J. Indian Chem. Sec.*, **46**, 983 (1969).
22. V. C. Bass, J. H. Yoe, *Talanta*, **13**, 735 (1966).
23. D. C. Bhura, S. G. Tandon, *Anal. Chem. Acta*, **53**, 379 (1971).
24. S. G. Tandon, S. C. Bhattacharyya, *Anal. Chem.*, **33**, 1267 (1961).
25. D. Dryissen, *Acta Chem. Scand.*, **10**, 353 (1956).
26. Y. K. Agrawal, S. G. Tandon, *J. Electroanal. Chem.*, **43**, 158 (1973).
27. Y. K. Agrawal, S. G. Tandon, *Tam же*, **40**, 226 (1972).
28. Y. K. Agrawal, *Talanta*, **20**, 1354 (1973).
29. S. H. Maron, C. F. Prutton, *Principals of Physical Chemistry*, Macmillan Company, London, 1966, p. 249.
30. Y. K. Agrawal, S. C. Tandon, *J. Indian Chem. Soc.*, **49**, 911 (1972).
31. D. Hadzi, D. Pravonsek, *Spectrochim. Acta*, **10**, 38 (1957).
32. A. T. Филипенко, Е. А. Шарк, Л. Шевченко, *Ж. неорган. химии*, **12**, 463 (1967).
33. O. Exner, J. Holubek, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **30**, 940 (1965).
34. Y. K. Agrawal, J. P. Shurla, *Anal. J. Chem.*, **26**, 913 (1973).
35. E. A. Braude, F. C. Nachod, *Determination of Organic Structure by Physical Methods*, Acad. Press, N. Y., 1955.
36. J. F. J. Dippy, *Chem. Rev.*, **25**, 151 (1939).

37. C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell Univ. Press, N. Y., 1953, ch. XIII.
38. H. S. Harned, B. B. Owen, *Chem. Rev.*, 25, 31 (1939).
39. Y. K. Agrawal, S. G. Tandon, *Talanta*, 19, 700 (1972).
40. R. W. Gurney, *J. Chem. Phys.*, 6, 499 (1938).
41. E. E. Sager, R. A. Robinson, R. G. Bates, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 68A, 305 (1964).
42. M. Born, *Z. Phys.*, 1, 45 (1920).
43. M. Mandel, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 64, 442 (1955).
44. M. Mandel, A. Jenard, *Там же*, 67, 575 (1958).
45. T. Shedlovsky, в кн. B. Pesce, *Electrolytes*, Pergamon Press, London, 1962, p. 146.
46. M. Kilpatrick, *Chem. Rev.*, 30, 159 (1942).
47. R. G. Bates, в кн. B. Pesce, *Electrolytes*, Pergamon press, London, 1962, p. 196.
48. E. E. Lynch, V. K. Lamer, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1252 (1938).
49. H. S. Harned, *J. Phys. Chem.*, 43, 275 (1939).
50. J. Lewis, R. G. Wilkins, *Modern Coordination Chemistry*, Interschi. Publ., N. Y., 1960, p. 18.
51. J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, P. Hasse, Copenhagen, 1941.
52. M. C. Alvin, K. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 2003 (1945).
53. M. T. Beck, *Chemistry of Complex Equilibria*, Van Nostrand Reinhold, London, 1970.
54. B. Sen, *Anal. Chem. Acta*, 27, 515 (1962).
55. A. E. Martell, M. Calvin, *Chemistry of Metal Chelate Compounds*, Prentice — Hall, N. Y., 1952.
56. F. J. C. Rossotti, H. Rossotti, *The Determination of Stability Constants*, McGraw-Hill, London, 1961.
57. R. P. Block, G. T. McIntyre, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 5667 (1953).
58. Y. K. Agrawal, S. G. Tandon, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 1241 (1972).
59. Y. K. Agrawal, S. G. Tandon, *Z. Phys. Chem. (Leipz.)*, 255, 644 (1974).
60. Y. K. Agrawal, S. G. Tandon, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 869 (1974).
61. J. P. Shukla, S. G. Tandon, в печати.
62. K. R. Gupta, S. G. Tandon, *J. Indian. Chem. Soc.*, 47, 792 (1970).
63. T. P. Sharma, Y. K. Agrawal, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 869 (1974).
64. Y. K. Agrawal, S. K. Sant, T. R. Jagdeesh, *Convention of Chemist*, Madurai, 1974, 74 Phy 11—68, p. 106.
65. R. P. Wells, *Linear Free Energy Relationships*, Acad. Press, London, 1968.
66. J. J. R. Frausto Da Silva, J. G. Calado, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 125 (1966).
67. E. Nieboer, W. A. E. McBryde, *Canad. J. Chem.*, 48, 2549 (1970).
68. H. Irving, H. Bossotti, *Acta Chem. Scand.*, 10, 72 (1956).
69. L. F. Van Uitert, W. C. Fernelius, B. E. Douglas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 2736 (1953).
70. E. Barsson, *Z. Phys. Chem.*, A169, 215 (1934).
71. L. G. Van Uitert, W. C. Fernelius, B. E. Douglas, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 3862 (1953).
72. J. Bjerrum, *Chem. Rev.*, 46, 381 (1951).
73. J. G. Jones, J. B. Poole, J. C. Tomkinson, R. P. J. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1958, 2001.
74. R. J. Bruchlmay, F. H. Verhock, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1401 (1948).
75. J. P. Shukla, S. G. Tandon, *Talanta*, 19, 711 (1972).
76. K. R. Gupta, Ph. D. Thesis, R. S. University, Raipur, 1974.
77. L. E. Maley, D. P. Mellor, *Austral. J. Sci. Res.*, A2, 579 (1949).
78. H. Irving, R. P. J. Williams, *Nature*, 162, 746 (1948).
79. L. E. Orgel, *Tenth Solvay Conference*, Brussels, 1956, p. 289.
80. J. Bjerrum, C. K. Jrgenssen, *Rec. Trav. Chim.*, 75, 658 (1956).
81. W. D. Johnston, H. Freiser, *Anal. Chem. Acta*, 11, 301 (1954).
82. B. E. Bryant, W. C. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1696, 4864, 5351 (1954).
83. L. L. Quill, *The Chemistry of the Materials, Thermodynamics*, National Nuclear Energy Series, Div. IV, v. 19B, N. Y.
84. J. P. C. Jaimini, N. C. Sogoni, *Z. Naturforsch.*, 226, 922 (1967).
85. D. C. Bhura, S. C. Tandon, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 2993 (1970).
86. R. M. Izatt, W. C. Fernelius, C. G. Hass, B. P. Block, *J. Phys. Chem.*, 59, 80, 170 (1955).
87. L. O. Van Uitert, W. C. Fernelius, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 279 (1953).
88. L. C. Van Uitert, W. C. Fernelius, *Там же*, 75, 2736 (1953).
89. D. P. Graig, R. S. Nyholm, в *Chelating Agents and Their Metal Chelates*, ed. F. P. Dynyer, D. P. Mellor, Acad. Press, U. Y., 1964, p. 51.
90. E. Nieborer, W. A. E. McBryde, *Canad. J. Chem.*, 51, 2511 (1973).
91. A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 17, 215 (1961).
92. J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 36, 57 (1930).

93. *L. E. Orgel*, *An Introduction to Transition Metal Chemistry; Ligand Field Theory*, Methuen, London, 1966.
94. *P. George, D. S. McClure*, *Progress in Inorganic Chemistry*, v. 1, ed. *F. A. Cotton*, Intersci., N. Y., 1959, p. 381.
95. *H. Irving, R. J. P. Williams, D. J. Ferrett, A. E. Williams*, *J. Chem. Soc.*, 1954, 3494.
96. *Stability Constants of Metal Ion Complexes*, part 1, The Chemical Society, London, 1967, p. 2, 10, 13.
97. *J. J. R. F. Da Silva, D. Phil*, Thesis, Oxford, 1962.
98. *H. Irving, J. J. R. F. Da Silva*, *Proc. Chem. Soc.*, 1962, 250.
99. *N. K. Dutta, T. Seshadari*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 2280 (1967).
100. *W. Cohen, B. F. Erlanger*, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 3928 (1966).
101. *A. R. Fields, B. M. Daye, R. Jr. Christian*, *Talanta*, 13, 929 (1966).
102. *W. M. Wise*, *Anal. Chem.*, 27, 1392 (1955).
103. *R. Swidler, C. M. Steinberg*, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 3594 (1956).
104. *G. M. Steinberg, R. Swidler*, *J. Org. Chem. Soc.*, 30, 2362 (1965).
105. *A. K. Gree, G. L. Sainsbury, B. Savilie, M. Stansfield*, *J. Chem. Soc.*, 1958, 1583.
106. *G. Andergg*, *Helv. Chim. Acta*, 46, 1390 (1963).
107. *И. П. Алимарин, Н. П. Борзенкова, Р. Л. Шматко*, *Ж. анал. химии*, 18, 342 (1963).
108. *F. Baroncelli, G. Crossi*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1085 (1965).
109. *A. Ahmad, J. Socea, M. Vecera*, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 32, 3293 (1974).
110. *J. P. Shukla*, Ph. D. Thesis, Univ. of Jabalpur, Jabalpur, 1968.
111. *Y. K. Agrawal*, Ph. D. Thesis, R. S. Univ. Raipur, Raipur, 1971.
112. *Sh. A. Sherif, N. E. Milad, A. A. Khedari*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 3225 (1969).
113. *J. Redberg*, *Acta Chem. Scand.*, 14, 157 (1960).
114. *A. Baregas, F. Baroncelli, G. B. Biondi, G. Grossi*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 2961 (1966).
115. *N. K. Dutta, T. Seshadari*, Там же, 31, 2153 (1969).
116. *M. G. Galkwad, S. G. Tandon*, *Indian J. Chem.*, 11, 188 (1973).
117. *J. P. Shukla, S. G. Tandon*, *J. Electroanal. Chem.*, 33, 195 (1971).
118. *N. K. Dutt, T. Seshadari*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 3337 (1967).
119. *K. R. Gupta, S. G. Tandon*, *J. Indian Chem. Soc.*, 41, 1353 (1973).
120. *Y. K. Agrawal, J. P. Shukla*, *J. Electroanal. Chem.*, 45, 492 (1973).
121. *J. P. Shukla, S. G. Tandon*, *Talanta*, 19, 711 (1972).
122. *J. P. Shukla, S. G. Tandon*, *J. Electroanal. Chem.*, 33, 195 (1971).
123. *Y. K. Agrawal, J. P. Shukla*, *J. Indian Chem. Soc.*, 48 (1971).

Центр атомных исследований,
Бхабха, Индия