

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 10

ОКТАБРЬ — 1984

ТОМ LIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.12.036+541.49

## МЕТОД ТЕМПЕРАТУРНОГО СКАЧКА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

*Погонин В. И., Чибисов А. К.*

Показано современное состояние аппаратуры, применяемой в методе температурного скачка (способы быстрого нагрева, регистрации изменений концентраций и сбора и обработки экспериментальных данных). Рассмотрена формальная кинетика химической релаксации при комплексообразовании (времена и амплитуды релаксации). Обсуждены механизмы комплексообразования ионов металлов с различными лигандами, основанные на данных, полученных методом температурного скачка.

Библиография — 118 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1601
II. Метод температурного скачка . . . . .	1602
III. Кинетика химической релаксации при комплексообразовании . . . . .	1608
IV. Применение метода температурного скачка для изучения реакции комплексобразования . . . . .	1617

### I. ВВЕДЕНИЕ

За последние двадцать лет в области изучения быстрых реакций достигнут существенный прогресс, что связано прежде всего с развитием методов их исследования [1, 2]. В настоящее время с разработкой импульсных, релаксационных, струевых, электрохимических, радиоспектроскопических и других методов [2] появилась возможность исследовать промежуточные короткоживущие продукты (возбужденные молекулы и комплексы, ионы, радикалы и др.), а также изучать кинетику и механизм реакций, протекающих за времена до  $10^{-14}$  с.

Среди методов химической релаксации, широко и успешно используемых для исследования кинетики обратимых реакций с быстро устанавливающимся равновесием, важное место принадлежит методу температурного скачка. Относительная простота метода делает его широко доступным для изучения окислительно-восстановительных и протолитических реакций, комплексообразования и ферментативных реакций, гидролиза и др.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению метода температурного скачка и его применения для изучения реакций комплексообразования в растворах. Приводятся последние сведения о технике эксперимента, а также рассматривается формальная кинетика химической релаксации при комплексообразовании. В отечественной литературе эти вопросы практически не освещены.

В качестве иллюстрации приложения метода температурного скачка к изучению быстрых процессов рассмотрена реакция комплексообразования ионов металлов с различными лигандами (последний обзор в этой области опубликован в 1968 г. [3]).

## II. МЕТОД ТЕМПЕРАТУРНОГО СКАЧКА

В основе метода температурного скачка лежит зависимость константы равновесия реакции от температуры. В соответствии с уравнением изобары Вант-Гоффа изменение константы равновесия, вызванное изменением температуры, проявляется в соответствующем изменении равновесных концентраций реагентов и продуктов реакции. Если температуру некоторой системы, находящейся в равновесии, быстро (скачком) повысить, то в системе начнет протекать релаксационный процесс установления новых равновесных концентраций. Скорость этого процесса и величина изменения концентрации определяются свойствами изучаемой системы. Ниже рассмотрены различные способы быстрого подъема температуры, а также методы регистрации изменения концентрации и обработки экспериментальных данных.

### 1. Способы быстрого подъема температуры

Известно, что внутренняя энергия системы определяется совокупностью поступательной, вращательной, колебательной и электронной энергий. Каждый из компонентов внутренней энергии может быть выражен через распределение заселенностей соответствующих уровней и определяет соответствующую температуру системы: поступательную, вращательную, колебательную и электронную, которые равны между собой при термодинамическом равновесии. Подъем одной из этих температур достигается при селективном изменении распределения заселенностей соответствующих уровней энергии, однако благодаря быстрой внутренней релаксации и обмену энергией между молекулами в жидкой фазе, температурное равновесие устанавливается вновь за время  $< 1$  нс [4].

Таким образом, температура системы может быть повышена быстро и эффективно подведением к системе энергии в любой из указанных форм. Соответственно существуют различные способы быстрого подъема температуры: а) джоулев нагрев и теплообменный температурный скачок (возбуждение в результате изменения скорости поступательного движения молекул); б) микроволновой нагрев (вращательное возбуждение); в) лазерный температурный скачок (колебательное возбуждение); г) импульсное УФ-облучение (электронное возбуждение).

*Джоулев нагрев* представляет собой наиболее простой и распространенный способ получения температурного скачка. Нагрев осуществляется за счет разряда высоковольтного конденсатора через раствор электролита. Управление разрядом производится обычно разрядником или тиратроном. Использование джоулева нагрева позволяет получать скачок температуры в системе объемом 0,1–25 мл на  $3-10^\circ$  за 1–10 мкс [2]. Сокращение времени нагрева оказывается технически сложной задачей. В работе [5] описана установка температурного скачка, с помощью которой осуществлен нагрев 0,2 мл раствора на  $3^\circ$  за 300 нс благодаря использованию малоиндуктивного конденсатора, газонаполненных разрядников типа «критрон» и кюветы специальной конструкции. В качестве конденсатора используют также коаксиальную линию, согласованную с кюветой, и получают скачок температуры на  $10^\circ$  за 50 нс [6]. Уменьшение длины коаксиальной линии, а также подавление паразитных эффектов электролюминесценции и электродихроизма, возникающих в растворах при напряженностях электрического поля выше 60 кВ/см позволило сократить время нагрева до 10 нс [7].

В способе *теплообменного* температурного скачка используют две водяные бани, термостатируемые при разных температурах [8]. Температурный скачок можно сделать достаточно большим и при этом производить как нагрев, так и охлаждение изучаемой системы. Теплообменный температурный скачок позволяет изучать релаксационные процессы с временами 0,5 с и более.

Обычно методом температурного скачка исследуют системы, находящиеся в равновесии при нормальном атмосферном давлении. Вместе с

тем описаны установки температурного скачка с джоулевым нагревом, конструкции кювет которых позволяют изучать химические релаксации при давлении до  $3 \cdot 10^8$  Па [9–11].

*Микроволновой нагрев*, или нагрев за счет диэлектрической релаксации жидкости, получают, применяя импульсный СВЧ-генератор. Для воды, как и для большинства полярных растворителей, максимум поглощения микроволновой энергии находится при  $\sim 10$  ГГц. В установках с СВЧ-нагревом [12–15] обычно применяют магнетроны, работающие в импульсном режиме с выходной энергией до 0,5 Дж; при этом нагревают раствор на  $0,2$ – $2^\circ$  за  $0,25$ – $5$  мкс.

Быстрый нагрев раствора можно осуществлять при поглощении импульса света, например, неодимового или рубинового лазера (лазерный температурный скачок), длина волны излучения которых составляет соответственно  $1,06$  или  $0,694$  мкм. Однако для большинства растворителей поглощение при этих длинах волн весьма незначительно, что препятствует получению заметного скачка температуры. Так, при использовании неодимового лазера, работающего в режиме свободной генерации [16, 17] или в режиме модулированной добротности [18, 19], скачок температуры водных растворов составлял  $\leq 0,6^\circ$ . Получению скачка температуры более  $1^\circ$  с помощью неодимового лазера с модулированной добротностью препятствуют как плазма, возникающая при фокусировке мощного лазерного излучения, так и возбуждаемые в исследуемой системе двухфотонные процессы [20].

Одним из способов повышения эффективности лазерного нагрева является введение в систему веществ (абсорберов), сильно поглощающих излучение лазера. Эти вещества должны быть химически инертными по отношению к растворителю и исследуемой системе, прозрачными в той области спектра, где производится регистрация изменений поглощения, и эффективно трансформировать поглощенную световую энергию в тепло за время лазерного импульса [16]. При использовании рубинового лазера в качестве абсорбера предложены нитрат меди и нафтоловый зеленый Б (для водных растворов) [16, 21], а также фталоцианин ванадила для апротонных растворителей [22]. Скачок температуры, получаемый при таком способе, составлял  $2$ – $5^\circ$ . Время нагрева определялось длительностью лазерного импульса и составляло  $300$ – $500$  мкс. Сократить время нагрева при использовании лазера с модулированной добротностью не удастся из-за просветления абсорбера при больших плотностях лазерной энергии.

Получение скачка температуры величиной  $3$ – $10^\circ$  с помощью лазеров с модулированной добротностью оказалось возможным при применении рамановских неодимовых лазеров. Излучение неодимового лазера, работающего в режиме модулированной добротности, преобразуется в более длинноволновое излучение при прохождении через соответствующую рамановскую среду. В работах [23–29] приведено описание установок лазерного температурного скачка, использующих в качестве среды комбинационного рассеяния жидкий азот ( $\lambda_{изл}=1,41$  мкм). В этом случае  $0,1$  мл водного раствора нагревали на  $5$ – $9^\circ$  за  $30$  нс. Установки лазерного температурного скачка, использующие в качестве рамановской среды газообразный водород ( $\lambda_{изл}=1,89$  мкм) при давлении  $8 \cdot 10^6$  Па, описаны в [30–32]. Скачок температуры составляет  $2$ – $3^\circ$  за  $18$ – $50$  нс. Работа с водородом не требует применения криогенной техники, как в случае с жидким азотом. В [33] приведены данные об использовании 24 различных сред для рамановских лазеров, а также описана установка лазерного температурного скачка на жидком азоте с субнаносекундным разрешением (время нагрева  $180$  пс). Возможности применения эксимерных лазеров для установок температурного скачка рассмотрены в [24]. Известно также применение иодного лазера ( $\lambda_{изл}=1,315$  мкм) [34–36] и неодимового лазера, работающего при  $1,32$ – $1,36$  мкм без дополнительного преобразования [37].

Использование лазерного нагрева позволяет проводить изучение релаксационных процессов также при давлениях до  $(2$ – $3) \cdot 10^8$  Па [16, 17].

Быстрый нагрев раствора можно осуществить также с помощью *импульсной УФ-лампы*, излучение которой хорошо поглощается молекулами растворителя. В работе [38] применена спиральная импульсная УФ-лампа, через которую разряжается конденсатор емкостью 10 мкф, заряжаемый до напряжения 15 кВ. В установках температурного скачка с УФ-облучением осуществляли нагрев водного раствора на 1° за 5 мкс.

Сравнительная характеристика способов получения температурного скачка приведена в табл. 1.

## 2. Способы регистрации изменений концентрации

Наиболее удобным и распространенным способом регистрации изменений концентрации реагентов или продуктов реакции является спектрофотометрический способ. В этом способе пучок света (обычно монохроматического) пропускается через кювету с нагреваемым раствором и попадает на фотоприемник (например, ФЭУ), выход которого связан с осциллографом, регистрирующим во времени изменения пропускания в кювете. Способы питания ФЭУ, схемы усилителей, интегрирующих и дифференцирующих фильтров, применяемых в быстродействующей абсорбционной спектрофотометрии, подробно описаны в [2, 39].

При смещении равновесия между реагентами и продуктами реакции происходит изменение их концентраций на величины  $\Delta c_i$ , что приводит, в соответствии с законом Ламберта—Бэра, к изменению оптической плотности системы  $D$ :

$$\Delta D = \sum_i \epsilon_i \Delta c_i l$$

где  $\epsilon_i$ —коэффициент (десятичный) экстинкции поглощающих частиц,  $l$ —длина оптического пути кюветы. Если  $\Delta D \ll D$ , то относительное изменение интенсивности света составляет

$$\frac{\Delta I}{I_0} = -2,304 \frac{\Delta D}{D} \cdot D \cdot 10^{-D}$$

Дифференцирование этого выражения по  $D$  в допущении, что отношение  $\Delta D/D$  постоянно, позволяет определить значение оптической плотности  $D=0,434$ , отвечающее максимальному изменению интенсивности  $\Delta I$ . В работе [40] было показано, что максимальное отношение сигнал/шум (С/Ш) для системы, в которой поглощают частицы только одного сорта, наблюдается при  $D=0,868$ . Эти выводы относятся к системам, состав которых фиксирован. Для систем с переменным составом, обычно изучаемых методом температурного скачка, расчет оптимальных значений С/Ш весьма сложен. В [41] выполнен расчет на ЭВМ для одностадийной протолитической реакции метилового оранжевого (рН индикатор). Расчет показал, что условия, при которых реализуются наибольшие значения интенсивности фотометрического сигнала и отношения С/Ш, зависят от поглощения частиц  $\epsilon_i l$ , рН раствора и аналитической концентрации реагента. При этом оптимальное значение оптической плотности оказывается приблизительно вдвое меньше значения, приведенного в [40].

Предел чувствительности установок температурного скачка со спектрофотометрической регистрацией составляет обычно  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  единиц оптической плотности и лимитируется отношением С/Ш. В свою очередь отношение С/Ш зависит от полосы пропускания  $\Delta f$  регистрирующей схемы, квантовой эффективности фотоприемника и интенсивности зондирующего источника света. Полосу пропускания обычно регулируют в процессе эксперимента с помощью интегрирующих и дифференцирующих фильтров и выдерживают в следующих пределах:

$$(3 - 10) \tau_0^{-1} > \Delta f > (0,1 - 0,3) \tau_M^{-1}$$

где  $\tau_0$  и  $\tau_M$ —времена релаксации самого быстрого и самого медленного из изучаемых процессов. В качестве фотоприемника обычно применяют

ТАБЛИЦА 1

## Сравнение способов получения температурного скачка

Способ нагрева	$\tau_n$ , с	$\Delta T$ , °C	$V_{\min}$ , мл	Требования к раствору	Возможность применения кондуктометрической регистрации	Возможность работы в частотном режиме с накоплением и усреднением	Возможность применения к гетерогенным системам	Техническая простота аппаратуры для нагрева	Примечания
Джоулев	$10^{-8}$ — $10^{-5}$	5—10	0,1—10	полярный, ионная сила 0,05—0,5 моль/л	нет	нет	нет	простая, особенно для диапазона $10^{-6}$ —1 с	возможно протекание побочных реакций при взаимодействии с продуктами электролиза и солями, вводимыми для создания необходимой ионной силы
СВЧ	$10^{-6}$	0,2—2	0,07—0,2	полярный, ионная сила любая	есть	есть	есть	сложная	—
Лазерный	$10^{-8}$ — $10^{-11}$	2—9	0,01—0,1	нет	есть	есть	есть	сложная, особенно при использовании жидкого $N_2$ в качестве рамановской среды	требуется подбор лазера с длиной волны в области ИК-поглощения растворителя; возможна кавитация; нагрев неоднороден
УФ	$5 \cdot 10^{-6}$	5	5	нет	есть	—	—	простая	возможно протекание сопутствующих фотохимических реакций

Обозначения:  $\tau_n$  — время нагрева.  $V_{\min}$  — минимальный объем раствора.

ФЭУ, квантовый выход фотокатода которых составляет 1—30%. В работе [42] был использован кремниевый фотодиод, совмещенный с низкошумящим усилителем. Это устройство позволяет регистрировать изменения поглощения в интервале 1 мкс — 5 мс с лучшим по сравнению с ФЭУ отношением С/Ш.

Отношение С/Ш можно повысить путем увеличения яркости зондирующего источника света. В [43] предлагается повысить яркость галогенной лампы в  $\sim 5$  раз при увеличении напряжения питания с 12 В (номинальный режим) до 16 В (форсированный режим) на время 300 мс. Дуговые ксеноновые лампы обычно питаются от источников стабилизированного тока; при наложении прямоугольных импульсов повышенного тока длительностью до 1 мс можно получать увеличение яркости лампы в 50—700 раз в синей и УФ-областях спектра [44—46]. Такой прием позволяет улучшить отношение С/Ш в  $(I_{\text{ф}}/I_{\text{ст}})^{1/2}$  раз, где  $I_{\text{ф}}$  и  $I_{\text{ст}}$  — интенсивность излучения лампы в форсированном и стационарном режимах соответственно. При импульсном питании зондирующей лампы возникает необходимость в применении специальных активных схем для автоматической компенсации постоянной составляющей выходного тока ФЭУ [47] или пассивных фильтров высоких частот [48].

В установках температурного скачка со спектрофотометрической регистрацией просвечивание реакционной кюветы обычно производится с помощью монохроматического пучка света, что позволяет регистрировать в течение одного эксперимента релаксационный процесс только при одной длине волны. Для снятия спектра релаксационных амплитуд необходима серия экспериментов. В работе [49] описана установка с использованием полихроматора, позволяющая регистрировать кинетические кривые одновременно при нескольких длинах волн. На выходе полихроматора расположено от 10 до 30 фотоэлектронных умножителей, соединенных с цифровыми блоками памяти, запись информации в которые производится одновременно в течение одного эксперимента. Аппаратура подобного типа, но отличающаяся применением диссектора вместо набора ФЭУ, описана в [50]. Спектрофотометрическая регистрация обладает высокой селективностью, что имеет существенное значение при изучении мультиравновесных систем.

Наряду со спектрофотометрической регистрацией в методе температурного скачка применяется кондуктометрическая регистрация. При кондуктометрической регистрации в реакционную кювету помещают два плоских инертных электрода (обычно платиновых или золотых), на которые подают зондирующее напряжение. Для наблюдения за медленными релаксационными процессами используют постоянный ток [51], за быстрыми — прямоугольные импульсы тока [52], что позволяет уменьшить поляризационные эффекты на электродах. Однако лучшие результаты получают при использовании переменного зондирующего напряжения; в этом случае для повышения чувствительности применяют высокочастотный мост Уинстона. Мост питается от генератора переменного (обычно синусоидального) напряжения частотой от 100 кГц до 10 МГц, а к его диагонали подключают узкополосный усилитель и осциллограф. При температурном возмущении реакционной системы происходит разбалансирование моста; при этом изменение амплитуды высокочастотного напряжения отражает релаксационный процесс.

Кондуктометрическую регистрацию используют при микроволновом нагреве [12—14], оптическом нагреве с помощью лазеров [16, 18] и импульсной УФ-лампы [38]. По сравнению со спектрофотометрической кондуктометрическая регистрация обладает большей чувствительностью (до 0,001%) и при прочих равных условиях позволяет получить лучшее отношение С/Ш [52].

Регистрация изменений флуоресценции при температурном скачке может оказаться весьма эффективным методом наблюдения за химической релаксацией. В работе [53] описана установка температурного скачка с джоулевым нагревом, использующая регистрацию изменений концентраций как по поглощению, так и по интенсивности флуоресцен-

ции. Была применена кювета с четырьмя оптическими окнами, два из которых служили для спектрофотометрической регистрации, а два других были использованы для регистрации как поляризованного, так и неполяризованного излучения флуоресценции. Подобная аппаратура позволяет также регистрировать изменения светорассеяния.

### 3. Сбор и обработка экспериментальных данных

В общем случае кинетическая кривая, полученная в экспериментах по температурному скачку, представляет собой сумму нескольких экспонент:

$$S(t) = \sum_i A_i e^{-t/\tau_i}$$

где  $A_i$  и  $\tau_i$  — начальная амплитуда и время релаксации  $i$ -го равновесия. Традиционно применяемый метод обработки кинетических кривых состоит в фотографировании кривой с экрана осциллографа и построении затем ее анаморфозы в полулогарифмическом масштабе. Если релаксационный процесс характеризуется одним временем релаксации, то анаморфоза строго линейна. Если имеется набор времен релаксации, то анаморфоза представляет собой кривую. В этом случае графическое разделение членов, входящих в сумму  $S(t)$ , оказывается возможным при условии, что величины  $\tau_i$  отличаются не менее, чем в 2–3 раза.

Вопросы точности графического разделения двух и более экспоненциальных кривых обсуждаются в работах [54, 55].

Поскольку описанная выше графическая процедура весьма трудоемка, то для определения времен релаксации были предложены другие способы. Так, в [56] предлагается способ обработки кинетической кривой, характеризуемой единственным временем релаксации. Фотографическое изображение кривой проектируется на экран осциллографа, на вход которого подается экспоненциально затухающее напряжение, формируемое с помощью  $RC$ -цепочки. Варьируя величины  $R$  и  $C$ , добиваются наложения кривых и тем самым находят значение времени релаксации  $\tau = RC$ . В работе [57] предложено подавать на вход  $Y$  осциллографа напряжение с выхода установки температурного скачка, а на вход  $X$  — напряжение от генератора экспоненциально затухающего напряжения. При равенстве параметров на экране осциллографа наблюдается фигура Лиссажу в виде прямой линии. Ошибка определения времени релаксации обоими способами составляет 10%.

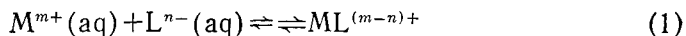
Распространенным способом сбора и обработки экспериментальных данных является применение ЭВМ. Исследуемый сигнал преобразуется в цифровую форму с помощью аналого-цифрового преобразователя и заносится в память ЭВМ, которая осуществляет обработку кинетической кривой программными средствами. В работе [58] описан способ применения цифрового осциллографа, сопряженного с мини-ЭВМ. При большом числе точек разбиения (до 4000) путем последующей математической обработки можно в значительной мере избавиться от периодических и случайных шумов в сигнале, значительно улучшить отношение сигнал — шум и определить параметры релаксационного процесса с большей точностью.

Цифровая регистрация легко позволяет осуществить накопление и усреднение сигналов от большого числа ( $N$ ) повторных экспериментов, что приводит к повышению отношения С/Ш в  $(N)^{1/2}$  раз. Этот прием в сочетании с предварительным аналоговым интегрированием сигнала [59] позволяет повысить точность обработки экспериментальных данных. Накопление и усреднение сигнала особенно легко осуществить в установках с микроволновым [12, 14, 15] и лазерным нагревом [37], так как источники возбуждения, применяемые в этих методах, работают в частотном режиме. С применением накопления данных удалось достигнуть чувствительности 0,01% в микросекундном интервале времени и 0,1% в наносекундном диапазоне.

Обработка цифровой информации осуществляется обычно по методу наименьших квадратов для нелинейных кривых, различные варианты которого в применении к обработке на ЭВМ описаны в [60–62].

### III. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ

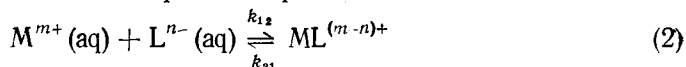
В общем случае реакция комплексообразования между ионами металла  $M^{m+}(aq)$  и лигандом  $L^{n-}(aq)$  является многостадийной обратимой реакцией:



Если константы равновесия реакций (1) зависят от температуры, то нагрев приводит к сдвигу равновесия. Пусть система находится в равновесии при начальной температуре  $T_1$ , тогда быстрое изменение (скачок) температуры на  $\delta T$  приводит к возникновению неравновесных условий. Время достижения нового равновесного состояния, соответствующего конечной температуре  $T_2$  (время релаксации  $\tau$ ) в общем случае зависит от констант скоростей стадий реакции (1) и от равновесных концентраций реагентов. Изменение равновесных концентраций реагентов (релаксационная амплитуда), достигаемое к моменту установления нового равновесного состояния, зависит от величины и знака изменений энтальпии отдельных стадий реакции, а также от констант равновесий и равновесных концентраций реагентов. Ниже приводятся выражения для времен релаксации и релаксационных амплитуд в реакциях комплексообразования различной степени сложности [63, 64].

#### 1. Время релаксации и релаксационные амплитуды в одностадийной реакции

В простейшем случае реакцию комплексообразования можно представить в виде одностадийной обратимой реакции:



Выражение для времени релаксации получают из уравнения, описывающего кинетику реакции после скачка температуры (или после какого-либо другого кратковременного воздействия на систему, приводящего к смещению ее равновесия) [63]. Выражение для скорости реакции (2)<sup>1</sup>

$$-d[M]/dt = k_{12}[M][L] - k_{21}[ML]$$

записанное через равновесные (при конечной температуре) концентрации  $[M]$ ,  $[L]$  и  $[ML]$  и через малые изменения концентраций  $\delta[M]$ ,  $\delta[L]$  и  $\delta[ML]$ , обусловленные смещением равновесия, имеет вид:

$$-\frac{d[M]}{dt} - \frac{d\delta[M]}{dt} = k_{12}[\bar{M}][\bar{L}] - k_{21}[\bar{ML}] + k_{12}\delta[M][\bar{L}] + k_{12}\delta[L][\bar{M}] + k_{12}\delta[M]\delta[L] - k_{21}\delta[ML] \quad (3)$$

Для малых отклонений от положения равновесия можно пренебречь членом  $k_{12}\delta[M]\delta[L]$  в уравнении (3). Используя уравнения материального баланса

$$\delta[M] + \delta[ML] = 0; \delta[L] + \delta[ML] = 0 \quad (4)$$

получаем

$$-\frac{d\delta[M]}{dt} = k_{12}([\bar{M}] + [\bar{L}])\delta[M] + k_{21}\delta[ML] \quad (5)$$

Отсюда выражение для времени релаксации имеет вид

$$\tau = \{k_{12}([\bar{M}] + [\bar{L}]) + k_{21}\}^{-1} \quad (6)$$

Значение констант скоростей  $k_{12}$  и  $k_{21}$  прямой и обратной реакции находят из графической зависимости  $\tau^{-1}$  от  $[M] + [L]$ . Поскольку значения

<sup>1</sup> Для простоты записи индексы  $m+$ ,  $n-$  и  $(m-n)+$  при  $M$ ,  $L$  и  $ML$  опущены.



$[\bar{M}] + [\bar{L}]$  обычно неизвестны, то для определения  $k_{12}$  и  $k_{21}$  применяют распространенный прием, когда один из реагентов, например  $L$ , берут в избыточной концентрации. В этом случае

$$\tau^{-1} = k_{12}[L]_0 + k_{21} \quad (7)$$

где  $[L]_0$  — начальная концентрация лиганда, и  $[L]_0 \gg [M]_0$ .

Для нахождения  $k_{12}$  и  $k_{21}$  удобно также воспользоваться выражением

$$\tau^{-2} = k_{12}^2 ([M]_0 - [L]_0)^2 + 2k_{12}k_{21} ([M]_0 + [L]_0) + k_{21}^2 \quad (8)$$

полученным из (6). В этом случае значения  $k_{12}k_{21}$  находят из графической зависимости  $\tau^{-2}$  от  $[M]_0 + [L]_0$  при фиксированном значении разности  $[M]_0 - [L]_0$ . В частном случае, когда  $[M]_0 = [L]_0$ , выражение (8) упрощается до

$$\tau^{-2} = 4k_{12}k_{21}[M]_0 + k_{21}^2 \quad (9)$$

а при условии  $[L]_0 \gg [M]_0$  преобразуется в (7).

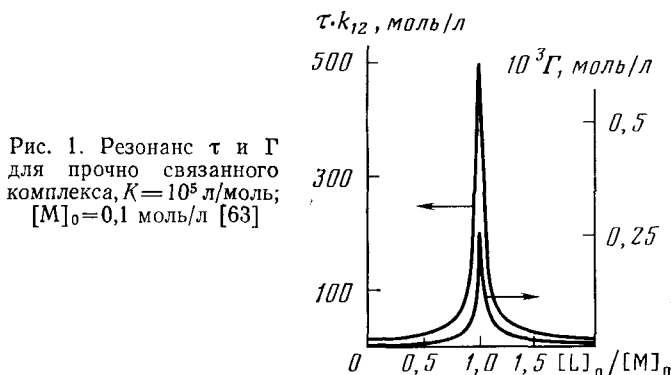


Рис. 1. Резонанс  $\tau$  и  $\Gamma$  для прочно связанного комплекса,  $K = 10^5$  л/моль;  $[M]_0 = 0,1$  моль/л [63]

Из выражения (6) следует важный вывод, касающийся условий достижения экстремального значения  $\tau$  (резонанса  $\tau$ ). Выражая равновесные концентрации  $[\bar{M}]$  и  $[\bar{L}]$  через начальные концентрации  $[M]_0$  и  $[L]_0$  и константу равновесия  $K = k_{12}/k_{21}$ , из (6) получаем

$$\tau k_{12} = \{([M]_0 - [L]_0 + K^{-1})^2 + 4K^{-1}[L]_0\}^{-1/2} \quad (11)$$

Из выражения (10) следует, что  $\tau k_{12}$  имеет максимальное значение при  $[M]_0 = [L]_0$  (рис. 1):

$$\tau_{\text{макс}} k_{12} = (K^{-2} + K^{-1}[L]_0)^{-1/2} \quad (11)$$

Выражение (11) может быть также получено из (9), которое упрощается для случая, когда  $K^{-1} \ll [M]_0$ ,  $[L]_0$  (случай прочно связанного комплекса)

$$\tau_{\text{макс}} k_{12} = \frac{1}{2} \left( \frac{K}{[L]_0} \right)^{1/2}$$

Связь между релаксационной амплитудой и параметрами реакции (2) может быть установлена следующим образом. Из выражения для константы равновесия

$$K = [\bar{M}\bar{L}]/[\bar{M}][\bar{L}] \quad (12)$$

следует, что

$$\frac{\delta K}{K} = \frac{\delta [ML]}{[ML]} - \frac{\delta [M]}{[M]} - \frac{\delta [L]}{[L]} \quad (13)$$

С учетом уравнения материального баланса (4) из (13) получаем:

$$\frac{\delta K}{K} = \delta [ML] \left( \frac{1}{[M]} + \frac{1}{[L]} + \frac{1}{[ML]} \right)$$

С другой стороны, в соответствии с уравнением изобары Вант-Гоффа

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

имеем:

$$\frac{\delta K}{K} = \frac{\Delta H}{RT^2} \delta T$$

Следовательно, релаксационная амплитуда описывается выражением

$$\delta[ML] = \Gamma \frac{\Delta H}{RT^2} \delta T \quad (14)$$

где  $\Gamma = (1/[\bar{M}] + 1/[\bar{L}] + 1/[\overline{ML}])^{-1}$  — функция переноса реакции (2).

Таким образом, изменение концентрации комплекса (или реагентов) прямо пропорционально произведению энтальпии реакции, изменения температуры вследствие нагрева и значения функции переноса. Значение релаксационных амплитуд важно для нахождения изменения энтальпии реакции. Из (14) следует, что энтальпию реакции можно определить из прямых измерений  $\delta[ML]$  (или  $\delta[M]$ ,  $\delta[L]$ ), величины  $\delta T$  и значения  $\Gamma$ .

Знание величины  $\Gamma$  имеет большое значение для нахождения оптимальных условий измерения релаксационных амплитуд. Выражение для  $\Gamma$  может быть представлено с учетом (12) в виде:

$$\Gamma = \frac{K[\bar{M}][\bar{L}]}{1 + K([\bar{M}] + [\bar{L}])} \quad (15)$$

В частном случае при  $[M] = [L]$  выражение (15) преобразуется к виду:

$$\Gamma = \frac{K[\bar{M}]^2}{1 + 2K[\bar{M}]} \quad (16)$$

Вводя параметр  $\alpha = [\bar{M}]/[M]_0$ , из (16) получаем

$$\Gamma = \frac{\alpha(1-\alpha)}{2-\alpha} [M]_0$$

откуда максимальное значение  $\Gamma/[M]_0 = 0,173$  при  $\alpha = 0,586$ .

Функцию переноса  $\Gamma$  можно выразить через начальные концентрации  $[M]_0$  и  $[L]_0$ . Для этого запишем выражение для  $\Gamma$  в виде:

$$\Gamma = \frac{[\overline{ML}] K^{-1}}{[\bar{M}] + [\bar{L}] + K^{-1}}$$

которое получается из (12) и (15). Выражая  $[\overline{ML}]$  через  $[M]_0$ ,  $[L]_0$  и  $K$ , получаем:

$$\Gamma = \frac{1}{2K} \cdot \frac{[M]_0 + [L]_0 + K^{-1}}{\{([M]_0 - [L]_0)^2 + 2K^{-1}([M]_0 + [L]_0 + K^{-2})\}^{1/2}} - 1 \quad (17)$$

В частных случаях имеем

1) при  $[M]_0 \gg [L]_0$

$$\Gamma = \frac{1}{2K} [([M]_0 + K^{-1})^{1/2} - 1] \quad (18)$$

2) при  $[M]_0 = [L]_0 \neq K^{-1}$

$$\Gamma = \frac{1}{2K} \left[ \frac{2[M]_0 + K^{-1}}{(4K^{-1}[M]_0 + K^{-2})^{1/2}} - 1 \right] \quad (19)$$

3) при  $[M]_0 = [L]_0 = K^{-1}$

$$\Gamma = 0,6 K^{-1} \quad (20)$$

Приведенные выражения (18)–(20) позволяют рассчитать  $\Gamma$ , что необходимо для нахождения  $\Delta H$  реакции.

Представляется интересным рассмотрение случая образования прочно связанного комплекса,  $[M]_0 + [L]_0 \gg K^{-1}$ ; в этом случае, согласно (17), имеем:

$$\Gamma = \frac{1}{2K} \left( \frac{[M]_0 + [L]_0}{\{([M]_0 - [L]_0)^2 + 2K^{-1}([M]_0 + [L]_0)\}^{1/2}} - 1 \right)$$

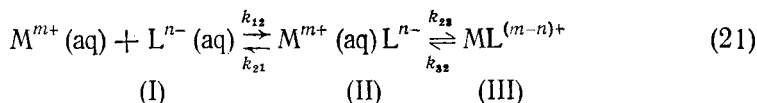
Если исходные концентрации одинаковы,  $[M]_0 = [L]_0$  (резонанс  $\Gamma$ ), то получаем:

$$\Gamma \simeq 1/2 ([M]_0/K)^{1/2}$$

Очевидно, что значение  $\Gamma$  при  $[M]_0 = [L]_0$  много больше предельных значений  $\Gamma$  при  $[M]_0 \gg [L]_0$  или  $[L]_0 \gg [M]_0$ ; т. е. при заданном значении  $[M]_0$  зависимость  $\Gamma$  от  $[L]_0/[M]_0$  проходит через максимум, достигаемый при  $[L]_0/[M]_0 = 1$  (см. рис. 1).

## 2. Времена релаксации и релаксационные амплитуды в двухстадийных реакциях

Двухстадийная реакция (примером такой реакции является образование монодентатного комплекса) описывается уравнением:



где  $M^{n+}(aq)L^{n-}$  и  $ML^{(m-n)+}$  — внешнесферный и внутрисферный комплексы. Стадия (I)  $\rightarrow$  (II) связана с потерей молекулы воды из гидратной оболочки лиганда, тогда как стадия (II)  $\rightarrow$  (III) — с потерей молекулы воды из гидратной оболочки катиона металла.

Ниже рассмотрен подход к выводу выражения для времен релаксаций в случае, когда скорости реакции  $(I) \rightleftharpoons (II)$  и  $(II) \rightleftharpoons (III)$  близки между собой [63]. Для малых отклонений от положения равновесия скорость реакции (21) описывается системой уравнений<sup>2</sup>:

$$\begin{cases} -\frac{d\delta[M]}{dt} = k_{12}\delta[M]([\bar{M}] + [\bar{L}]) - k_{21}\delta[M(aq)L] \\ \frac{d\delta[ML]}{dt} = k_{23}\delta[M(aq)L] - k_{32}\delta[ML] \end{cases}$$

которая с учетом уравнения материального баланса

$$\delta[M] + \delta[M(aq)L] + \delta[ML] = 0 \quad (22)$$

преобразуется к виду:

$$\begin{cases} \frac{d \delta [M]}{d t} + \{k_{12}([\bar{M}] + [\bar{L}]) + k_{21}\} \delta [M] + k_{21} \delta [ML] = 0 \\ \frac{d \delta [ML]}{d t} + k_{23} \delta [M] + (k_{23} + k_{32}) \delta [ML] = 0 \end{cases} \quad (23)$$

Решение этой системы дифференциальных уравнений имеет вид:

$$\begin{cases} \delta[M] = \delta[M]^0 e^{-t/\tau} \\ \delta[ML] = \delta[ML]^0 e^{-t/\tau} \end{cases} \quad (24)$$

Подставляя (24) в (23), получаем времена релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$ ,  $\tau_1 < \tau_2$ , в виде:

$$\tau_1^{-1} = \frac{1}{2} \{ \Sigma k + [(\Sigma k)^2 - 4\pi k]^{1/2} \} \quad (25)$$

$$\tau_2^{-1} = \frac{1}{9} \{ \Sigma k - [(\Sigma k)^2 - 4\pi k]^{1/2} \} \quad (26)$$

где

$$\begin{aligned}\Sigma k &= \tau_1^{-1} + \tau_2^{-1} = k_{12}([\overline{M}] + [\overline{L}]) + k_{21} + k_{23} + k_{32} \\ \Pi k &= \tau_1^{-1}\tau_2^{-1} = k_{12}(k_{23} + k_{32})([\overline{M}] + [\overline{L}]) + k_{21}k_{32}\end{aligned}$$

Значения констант скоростей реакции (21) находят графически из линейных зависимостей суммы  $\tau_1^{-1} + \tau_2^{-1}$  от  $([\bar{M}] + [\bar{L}])$  и произведения  $\tau_1^{-1}\tau_2^{-1}$  от  $([\bar{M}] + [\bar{L}])$ .

<sup>2</sup> Для простоты записи индексы  $m+$ ,  $n-$  и  $(m-n)$  при M, L и ML опущены.

Представляется важным рассмотрение выражений для  $\tau_1^{-1}$ ,  $\tau_2^{-1}$  в следующих частных случаях:

1)  $k_{12}([\bar{M}] + [\bar{L}]) + k_{21} \gg k_{23}$ ,  $k_{32}$ , т. е. реакция (I)  $\rightleftharpoons$  (II) протекает быстрее, чем реакция (II)  $\rightleftharpoons$  (III). В этом случае выражения для времен релаксации имеют вид

$$\tau_1^{-1} = k_{12}([\bar{M}] + [\bar{L}]) + k_{21}$$

$$\tau_2^{-1} = k_{23} \frac{K_1([\bar{M}] + [\bar{L}])}{1 + K_1([\bar{M}] + [\bar{L}])} + k_{32}$$

где  $K_1 = k_{12}/k_{21}$ ;

2)  $k_{21} + k_{23} \gg k_{12}([\bar{M}] + [\bar{L}])$ ,  $k_{32}$ , т. е. состояние комплекса  $M(aq)L$  может быть рассмотрено как стационарное. В этом случае имеем:

$$\tau_1^{-1} = k_{21} + k_{23}$$

$$\tau_2^{-1} = \frac{k_{12}k_{23}([\bar{M}] + [\bar{L}])}{k_{21} + k_{23}} + \frac{k_{21}k_{32}}{k_{21} + k_{23}} \quad (27)$$

Выражение (27) может быть также получено с использованием метода стационарных концентраций. В предельных случаях  $k_{21} \ll k_{23}$  и  $k_{21} \gg k_{23}$  оно упрощается. При  $k_{21} \ll k_{23}$ , т. е. когда образование внутрисферного комплекса  $ML$  происходит быстрее, чем диссоциация внешнесферного комплекса  $M(aq)L$  на сольватированные ионы, получим:

$$\tau_2^{-1} = k_{12}([\bar{M}] + [\bar{L}]) + \frac{k_{21}k_{32}}{k_{23}}$$

В обратной ситуации при  $k_{21} \gg k_{23}$  уравнение (27) сводится к выражению:

$$\tau_2^{-1} = k_{23}K_1([\bar{M}] + [\bar{L}]) + k_{32}$$

3)  $k_{23} + k_{32} \gg k_{12}([\bar{M}] + [\bar{L}])$ ,  $k_{21}$ , т. е. реакция (II)  $\rightleftharpoons$  (III) протекает быстрее, чем реакция (I)  $\rightleftharpoons$  (II). В этом случае получается:

$$\tau_1^{-1} = k_{23} + k_{32}$$

$$\tau_2^{-1} = k_{12}([\bar{M}] + [\bar{L}]) + k_{21}k_{32}/(k_{23} + k_{32})$$

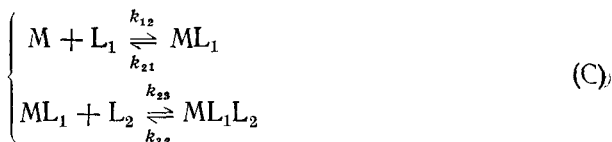
В табл. 2 приведены выражения для времен релаксации в двухстадийных реакциях, протекающих по различному механизму. Так, реакция



относится к типичному случаю образования комплекса с участием лиганда  $L$ , находящегося в равновесии с протонированной формой  $LH^+$ . В реакции



в качестве лиганда выступает реакционноспособный таутомер  $L$ , находящийся в равновесии с таутомером  $L'$ , неспособным к комплексообразованию. В реакции



Выражения для времен релаксации в двухстадийных реакциях (А) — (С) при различных соотношениях между константами скоростей отдельных стадий;

$$K_1 = k_{12}/k_{21}, K_2 = k_{32}/k_{23}$$

Реакция	Условия	$\tau_1^{-1}$	$\tau_2^{-1}$
(А)	$k_{12} + k_{21}([\bar{L}] + [\bar{H}^+]) \gg k_{23}([\bar{L}] + [\bar{M}]), k_{32}$ $k_{23}([\bar{L}] + [\bar{M}] + k_{32}) \gg k_{12}, k_{21}([\bar{L}] + [\bar{H}^+])$	$k_{12} + k_{21}([\bar{L}] + [\bar{H}^+])$ $k_{23}([\bar{L}] + [\bar{M}] + k_{32})$	$k_{23}([\bar{L}] + [\bar{M}] \frac{K_1 + [\bar{L}]}{K_1 + [\bar{L}] + [\bar{H}^+]}) + k_{32}$ $k_{12} + k_{21} \times$ $\times ([\bar{L}] + [\bar{H}^+] \frac{K_2 + [\bar{L}]}{K_2 + [\bar{L}] + [\bar{M}]})$
(В)	$k_{12} + k_{21} \gg k_{23}([\bar{L}] + [\bar{M}]), k_{32}$ $k_{23}([\bar{L}] + [\bar{M}]) + k_{32} \gg k_{12}, k_{21}$	$k_{12} + k_{21}$ $k_{23}([\bar{L}] + [\bar{M}]) + k_{32}$	$k_{23}([\bar{L}] + \frac{K_1[\bar{M}]}{1 + K_1}) + k_{32}$ $k_{12} + k_{21} \frac{K_2 + [\bar{L}]}{K_2 + [\bar{L}] + [\bar{M}]}$
(С)	$k_{12}([\bar{M}] + [\bar{L}_1]) + k_{21} \gg k_{23}([\bar{M}\bar{L}_1] + [\bar{L}_2]), k_{32}$ $k_2([\bar{M}\bar{L}_1] + [\bar{L}_2]) + k_{32} \gg k_{12}([\bar{M}] + [\bar{L}_1]), k_{21}$	$k_{12}([\bar{M}] + [\bar{L}_1]) + k_{21}$ $k_{23}([\bar{M}\bar{L}_1] + [\bar{L}_2]) + k_{32}$	$k_{23}([\bar{M}\bar{L}_1] + [\bar{L}_2] \times \frac{K_1[\bar{M}] + K_1[\bar{L}_1]}{1 + K_1([\bar{M}] + [\bar{L}_1])}) + k_{32}$ $k_{12}([\bar{M}] + [\bar{L}_1]) + k_{21} \frac{K_2 + [\bar{M}\bar{L}_1]}{K_2 + [\bar{M}\bar{L}_1] + [\bar{L}_2]}$

происходит последовательное присоединение двух лигандов  $L_1$  и  $L_2$ .

Выражения для релаксационных амплитуд удобно рассмотреть на примере двухстадийной реакции (21) при условиях избыточной концентрации одного из реагентов, например лиганда  $[L]_0 \gg [M]_0$  [63]. В этом случае из выражений для констант равновесия, определенных как

$$K_1 = \frac{k_{21}}{k_{12}[L]_0} = \frac{[\bar{M}]}{[\bar{M}(\text{aq})\bar{L}]}; \quad K_2 = \frac{k_{23}}{k_{32}} = \frac{[\bar{M}\bar{L}]}{[\bar{M}(\text{aq})\bar{L}]}$$

следует, что максимальные изменения концентрации  $\delta[M]^0$  и  $\delta[ML]^0$  могут быть представлены в виде:

$$\delta[M]^0 = K_1 \delta[M(\text{aq})\bar{L}]^0 + \delta K_1 [\bar{M}(\text{aq})\bar{L}] \quad (28)$$

$$\delta[ML]^0 = K_2 \delta[M(\text{aq})\bar{L}]^0 + \delta K_2 [\bar{M}(\text{aq})\bar{L}] \quad (29)$$

С учетом уравнения материального баланса (22) из (28) и (29) следуют выражения для релаксационных амплитуд

$$\delta[M]^0 = [\bar{M}] \frac{(1 + K_2) \cdot \delta K_1 / K_1 - K_2 \cdot \delta K_2 / K_2}{1 + K_1 + K_2} \quad (30)$$

$$\delta[ML]^0 = [\bar{M}\bar{L}] \frac{(1 + K_1) \cdot \delta K_2 / K_2 - K_1 \cdot \delta K_1 / K_1}{1 + K_1 + K_2} \quad (31)$$

$$\delta[M(\text{aq})\bar{L}]^0 = -[\bar{M}(\text{aq})\bar{L}] \frac{K_1 \cdot \delta K_1 / K_1 + K_2 \cdot \delta K_2 / K_2}{1 + K_1 + K_2} \quad (32)$$

Поскольку относительные изменения констант равновесия  $K_1$  и  $K_2$  пропорциональны энтальпии реакций,

$$\delta K_1 / K_1 = (\Delta H_1 / RT^2) \delta T, \quad \delta K_2 / K_2 = (\Delta H_2 / RT^2) \delta T$$

где  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$  — энтальпии реакций  $(II) \rightleftharpoons (I)$  и  $(II) \rightleftharpoons (III)$ , то выраже-

ния для релаксационных амплитуд (30)–(32) по существу представляют собой зависимости этих амплитуд от энтальпий  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$ .

В частности, если реакция комплексообразования сопряжена с реакцией протонирования лиганда, то при определенном значении отношения  $\Delta H_1/\Delta H_2$  возможно изменение знака релаксационных амплитуд (бипитальное явление [65–67]) при изменении pH среды.

Действительно, рассмотрим реакцию



В предположении, что стадия протонирования лиганда  $L$  является более быстрой по сравнению со стадией образования комплекса  $ML$ , и, кроме того, что комплексообразование происходит при избыточной концентрации металла,  $[M]_0 \gg [L]_0$ , релаксационные амплитуды  $\delta[H^+]^0$ ,  $\delta[L]^0$  и  $\delta[ML]^0$  следующим образом выражаются через функцию переноса  $\Gamma$  реакции (33), где  $\Gamma^{-1} = [\bar{L}]^{-1} + [\bar{H}^+]^{-1} + [\bar{LH}^+]^{-1}$ , и энтальпии  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$ :

$$\begin{aligned} -\delta[H^+]^0 &= \Gamma \frac{\Delta H_2}{RT^2} \delta T \\ \frac{\delta[ML]^0}{[\bar{ML}]} - \frac{\delta[L]^0}{[\bar{L}]} &= \frac{\Delta H_1}{RT^2} \delta T \end{aligned}$$

С учетом уравнения материального баланса

$$\delta[L] + \delta[ML] + \delta[LH^+] = 0$$

получаем

$$\delta[ML]^0 = \frac{[\bar{L}][\bar{ML}]}{[\bar{L}] + [\bar{ML}]} \left( \Delta H_1 - \frac{\Delta H_2}{1 + \beta} \right) \frac{\delta T}{RT^2} \quad (34)$$

где

$$\beta = \frac{1}{K[\bar{H}^+]} + \frac{[\bar{L}]}{[\bar{H}^+]}, \quad K = [\bar{LH}^+]/[\bar{L}][\bar{H}^+] \quad (35)$$

Из (34) и (35) следует, что если  $\Delta H_2/\Delta H_1 > 1$ , то релаксационная амплитуда  $\delta[ML]^0$  меняет знак при

$$[\bar{H}^+] = \frac{K^{-1} + [\bar{L}]}{\Delta H_2/\Delta H_1 - 1}$$

Следует отметить, что выражения (30)–(32) представляют собой полные изменения концентраций  $M$ ,  $ML$  и  $M(aq)L$  в реакции (21). Ниже приведены выражения для релаксационных амплитуд в стадиях  $(I) \rightleftharpoons (II)$  (условно принятой за быструю, индекс  $A$ ) и  $(II) \rightleftharpoons (III)$  (условно принятой за медленную, индекс  $B$ ) реакции (21):

$$\begin{aligned} \delta[M]_A^0 &= [\bar{M}] \frac{1}{1 + K_1} \cdot \frac{\delta K_1}{K_1} \\ \delta[M(aq)L]_A^0 &= -[\bar{M(aq)L}] \frac{K_1}{1 + K_1} \frac{\delta K_1}{K_1} \\ \delta[M]_B^0 &= [\bar{M}] \frac{K_2(K_1 \cdot \delta K_1/K_1 - \delta K_2/K_2 - K_1 \cdot \delta K_2/K_2)}{(1 + K_1)(1 + K_1 + K_2)} \end{aligned} \quad (36)$$

$$\delta[M(aq)L]_B^0 = [\bar{M(aq)L}] \frac{K_2(K_1 \cdot \delta K_1/K_1 - \delta K_2/K_2 - K_1 \cdot \delta K_2/K_2)}{(1 + K_1)(1 + K_1 + K_2)} \quad (37)$$

Амплитуда  $\delta[ML]_B^0 = \delta[ML]^0$  дается выражением (31).

Из выражений (31), (36) и (37) следует, что для наблюдения за стадией  $(II) \rightleftharpoons (III)$  с помощью метода температурного скачка вовсе не обязательно, чтобы энтальпия этой стадии имела конечную величину ( $\Delta H_2 \sim \delta K_2/K_2 \neq 0$ ). Из (31) следует, что при  $\Delta H_2 = 0$  имеем

$$\delta[ML]^0 = -[\bar{ML}] \frac{K_1 \cdot \delta K_1/K_1}{1 + K_1 + K_2}$$

т. е. релаксационная амплитуда  $\delta[ML]^0$  существенно определяется энтальпией  $\Delta H_1$  стадии  $(I) \rightleftharpoons (II)$ . Это обстоятельство имеет важное практическое значение: малые релаксационные амплитуды можно существенно увеличить, если подобрать стадию  $(I) \rightleftharpoons (II)$  с большой скоростью установления равновесия и большой величиной энтальпии.

### 3. Времена релаксаций в многостадийных реакциях

В общем случае кинетика многостадийных реакций с участием  $n+1$  состояний может быть описана системой из  $n$  линейных дифференциальных уравнений [63]

$$\frac{d[x_i]}{dt} + \sum_{j=1}^n a_{ij} [x_j] = 0, \text{ где } i, j = 1, 2, \dots, n \quad (38)$$

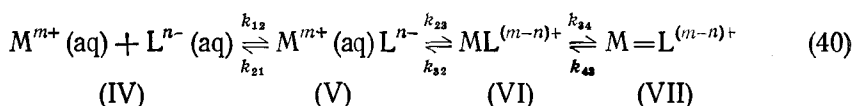
Здесь  $[x_j] = \delta[c_j] = [c_j] - [\bar{c}_j]$  — изменение концентрации  $j$ -го состояния при небольшом смещении равновесия;  $a_{ij}$  — параметр, зависящий от констант скоростей и равновесных концентраций состояний многостадийной реакции.

Решением системы (38) является набор из  $n$  экспонент вида:

$$[x_i] = \sum_{j=1}^n [x_i]_j^0 e^{-t/\tau_j}, \text{ где } i, j = 1, 2, \dots, n \quad (39)$$

Времена релаксации (релаксационный спектр) находятся решением системы алгебраических уравнений, получаемой подстановкой (39) в (38).

Наиболее общим примером реакции, включающей более двух стадий, является трехстадийная реакция комплексообразования с бидентатным лигандом:



включающая по сравнению с реакцией (21) дополнительную стадию  $(VI) \rightleftharpoons (VII)$  образования бидентатного комплекса  $M=L^{(m-n)+}$ , которая связана с потерей второй молекулы воды из гидратной оболочки катиона металла. В соответствии со схемой решения (38) — (39), три значения времени релаксации, характеризующие трехстадийную реакцию (40), являются корнями кубического уравнения

$$(1/\tau)^3 + A_1(1/\tau)^2 + A_2(1/\tau) + A_3 = 0$$

где

$$\begin{aligned} A_1 &= k_{12}([\bar{M}] + [\bar{L}]) + k_{21} + k_{23} + k_{32} + k_{34} + k_{43} \\ A_2 &= (k_{21} + k_{12}([\bar{M}] + [\bar{L}]))(k_{23} + k_{32}) + (k_{23} + k_{32})(k_{34} + k_{43}) + \\ &+ (k_{21} + k_{12}([\bar{M}] + [\bar{L}]))(k_{34} + k_{43}) - k_{21}k_{23} - k_{32}k_{34} \\ A_3 &= (k_{21} + k_{12}([\bar{M}] + [\bar{L}]))(k_{23} + k_{32})(k_{34} + k_{43}) - \\ &- (k_{21} + k_{12}([\bar{M}] + [\bar{L}]))k_{32}k_{34} - (k_{34} + k_{43})k_{21}k_{23} \end{aligned}$$

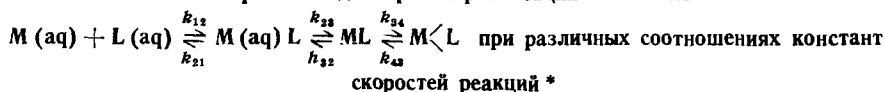
Теперь, используя соответствующие концентрационные зависимости времен релаксации  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ , полученные экспериментально, можно через соотношения

$$\begin{aligned} A_1 &= \tau_1^{-1} + \tau_2^{-1} + \tau_3^{-1} \\ A_2 &= \tau_1^{-1}\tau_2^{-1} + \tau_1^{-1}\tau_3^{-1} + \tau_2^{-1}\tau_3^{-1} \\ A_3 &= \tau_1^{-1}\tau_2^{-1}\tau_3^{-1} \end{aligned}$$

определить интересующие нас значения всех шести констант скоростей реакции (40).

Отметим, что часто в реакции комплексообразования стадии существенно различаются по скоростям установления равновесий. В этом слу-

## Выражения для времен релаксации в системе

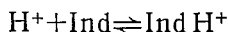
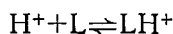
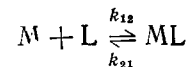


Условия	$\tau_1^{-1}$ (быстрая стадия)	$\tau_2^{-1}$ (средняя стадия)	$\tau_3^{-1}$ (медленная стадия)
$k_{12}([\bar{M}] + [\bar{L}]),$ $k_{21} \gg k_{23}, k_{32} \gg k_{34},$ $k_{43}$	$k_{12}([\bar{M}] + [\bar{L}] + k_{21})$	$k_{23} \frac{K_1([\bar{M}] + [\bar{L}])}{1 + K_1([\bar{M}] + [\bar{L}])} + k_{32}$	$k_{34} \frac{K_1([\bar{M}] + [\bar{L}]) K_2}{1 + K_1([\bar{M}] + [\bar{L}]) (1 + K_2)} + k_{43}$
$k_{12}([\bar{M}] + [\bar{L}]), k_{21},$ $k_{23}, k_{32} \gg k_{34}, k_{43}$	см. выражение (25)	см. выражение (26)	$k_{34} \frac{K_1([\bar{M}] + [\bar{L}]) K_2}{1 + K_1([\bar{M}] + [\bar{L}]) (1 + K_2)} + k_{43}$
$k_{12}([\bar{M}] + [\bar{L}]), k_{21},$ $k_{34}, k_{43} \gg k_{23}, k_{32}$	$k_{12}([\bar{M}] + [\bar{L}] + k_{21})$	$k_{34} + k_{43}$	$k_{23} \frac{K_1([\bar{M}] + [\bar{L}])}{1 + K_1([\bar{M}] + [\bar{L}])} + k_{32} \frac{1}{1 + K_3}$

\*  $K_1 = k_{12}/k_{21}$ ,  $K_2 = k_{23}/k_{32}$ ,  $K_3 = k_{34}/k_{43}$ .

чае анализ релаксационного спектра значительно облегчается. В табл. 3 приведены выражения для трех времен релаксации, соответствующих быстрой, средней и медленной стадиям реакций.

Особый и вместе с тем часто встречающийся случай представляет реакция комплексообразования (A) (см. стр. 1612), не сопровождающаяся спектральными изменениями. Тогда за кинетикой установления равновесия следят с помощью кислотно-основного индикатора, вводимого в систему. Совокупность связанных равновесий представлена схемой [2]:



В случае, если реакция образования  $ML$  является медленной по сравнению с быстрыми реакциями протонирования лиганда  $L$  и индикатора  $Ind$ , установление равновесия  $(VIII) \rightleftharpoons (IX)$  после температурного скачка прослеживается по изменению окраски индикатора. Время релаксации дается выражением

$$\tau^{-1} = k_{12} \left( \frac{[\bar{M}]}{1 + \gamma} + [\bar{L}] \right) + k_{21}$$

где

$$\gamma = \frac{[\bar{H}^+]}{K_{LH^+} + \chi [\bar{L}]} ; \quad \chi = \frac{K_{Ind H^+} + [\bar{H}^+]}{K_{Ind H^+} + [\bar{H}^+] + [Ind]} ;$$

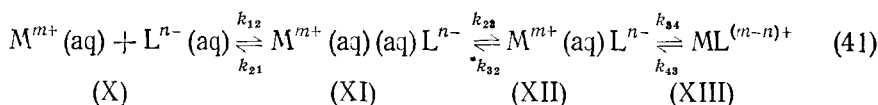
$$K_{LH^+} = [\bar{H}^+][\bar{L}]/[\bar{LH}^+] ; \quad K_{Ind H^+} = [\bar{H}^+][Ind]/[Ind H^+]$$

Если величины  $K_{LH^+}$  и  $K_{Ind H^+}$  известны, то значение  $\gamma$  может быть рассчитано при любом значении рН раствора, что в свою очередь позволяет графически определить значения  $k_{12}$  и  $k_{21}$  на основании величины  $\tau$ , полученной из эксперимента.



#### IV. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТЕМПЕРАТУРНОГО СКАЧКА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Большое число работ посвящено изучению реакции комплексообразования между гидратированным ионом металла  $M^{m+}(aq)$  и монодентатным лигандом  $L^-(aq)$ . Ниже приведена наиболее общая схема такой реакции [63, 64]:



Первоначально сольватированные (гидратированные) ионы металла и лиганда образуют в результате диффузии комплекс встреч (XI), или ионную пару, в которой ионы отделены друг от друга не более чем двумя монослоями молекул растворителя. Стадия образования ионной пары является диффузионно-контролируемой и, следовательно, очень быстрой. Константа скорости  $k_{12}$  диффузионного сближения ионов может быть рассчитана, согласно [64, 78], по выражению

$$k_{12} = \frac{4\pi Na}{1000} (D_+ + D_-) \left( \frac{\alpha}{e^\alpha - 1} \right)$$

$$\alpha = \frac{mne_0^2}{\epsilon akT} \left( \frac{1}{1 + \kappa a} \right)$$

$$\kappa = \left( \frac{8\pi e_0^2 N I}{1000 \epsilon kT} \right)^{1/2}$$

где  $D_+$  и  $D_-$  — коэффициенты диффузии катиона и аниона,  $N$  — число Авогадро,  $a$  — расстояние наибольшего сближения в комплексе встреч;  $e_0$  — заряд электрона,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды,  $I$  — ионная сила,  $k$  — постоянная Больцмана.

Значение  $k_{12}$  для комплекса встреч, например состава 1 : 1 с  $a=0,7$  нм в водном растворе при  $I=0,01$  и  $25^\circ\text{C}$ , равно  $1,1 \cdot 10^{10}$  л/моль  $\cdot$  с.

Константа скорости  $k_{21}$  диффузионного разлета комплекса встреч дается выражением [78, 79]:

$$k_{21} = \frac{3(D_+ + D_-)}{a^2} \frac{\alpha e^\alpha}{e^\alpha - 1}$$

Значение  $k_{21}$  при тех же условиях равно  $6 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ .

Последующая стадия  $(XI) \rightleftharpoons (XII)$  отражает образование внешнесферного комплекса  $(XII)$ , в котором два иона разделены уже только одним монослоем молекул растворителя. Поскольку взаимодействие между анионом лиганда и молекулой воды является более слабым по сравнению с взаимодействием между катионом металла и молекулой воды, то при образовании внешнесферного комплекса происходит потеря молекулы воды из гидратной оболочки лиганда. Стадия  $(XI) \rightleftharpoons (XII)$  является также быстрой ( $k_{23}$ ,  $k_{32} \approx 10^8 - 10^9$  с<sup>-1</sup>). Метод температурного скачка не позволяет разделить стадии  $(X) \rightleftharpoons (XI)$  и  $(XI) \rightleftharpoons (XII)$ . Их существование следует из данных по поглощению ультразвука: для водных раство-

ТАБЛИЦА 4

Значения константы равновесия  $K_1$  реакции образования  
внешнесферного комплекса в системе  $M(aq)^{m+} + L(aq)^{n-}$

Система	$K_1$ , л/моль	
	расчет	эксперимент
$Ni(H_2O)_6^{2+} + CH_3PO_4^{2-}$	14 [69]	4 [84, 85]
$Ni(H_2O)_6^{2+} + NH_3$	0,15 [69]	0,15 [69]
$Ni(H_2O)_6^{2+} + CH_3COO^-$	3 [73]	—
$Ni(H_2O)_6^{2+} + C_6H_5N$	0,15 [73]	—
$Cr(H_2O)_6^{3+} + Cl^-$	13 [75]	—

ров  $CoSO_4$ ,  $NiSO_4$  и  $ZnSO_4$  было установлено наличие трех релаксационных процессов [80].

Конечная стадия  $(XII) \rightleftharpoons (XIII)$  — замещение молекулы воды из внутренней координационной сферы иона металла на молекулу (ион) лиганда, является наиболее медленной и приводит к образованию внутрисферного комплекса  $(XIII)$ . Таким образом, стадия  $(XII) \rightleftharpoons (XIII)$  является лимитирующей, что позволяет упростить схему реакции (41) до вида, представленного схемой (21). Доказательством применимости схемы (21) является экспериментальное обнаружение двух времен релаксации. В соответствии с этим время медленной релаксации дается выражением

$$\tau^{-1} = K_1 k_{23} \frac{[\bar{M}] + [\bar{L}]}{1 + K_1([\bar{M}] + [\bar{L}])} + k_{32}$$

из которого можно найти значения  $k_{32}$  и произведения  $K_1 \cdot k_{23}$ . Сводка полученных таким путем значений произведения  $K_1 \cdot k_{23}$  для реакции комплексообразования  $Ni^{2+}$  с различными монодентатными лигандами ( $CH_3PO_4^{2-}$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $NCS^-$ ,  $F^-$ ,  $HF$ ,  $NH_3$ ,  $C_6H_5N$  и др.) приведена в [73]. Если  $K_1$  известно, то можно определить и константу скорости образования внутрисферного комплекса  $k_{23}$ .

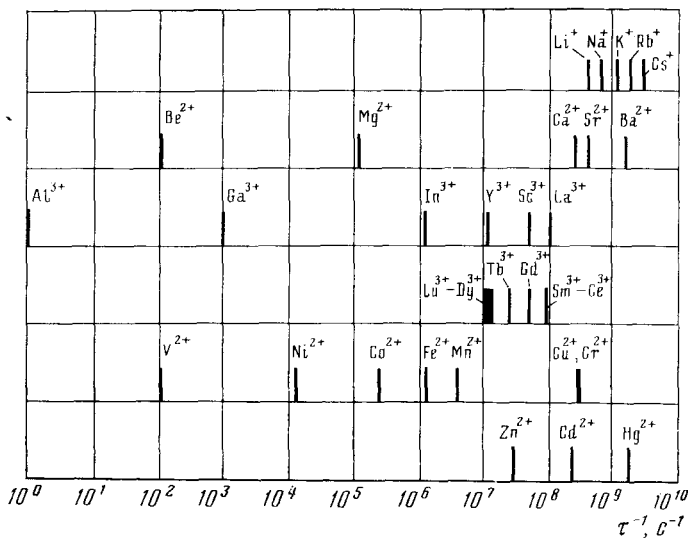


Рис. 2. Характеристические константы скорости ( $s^{-1}$ ) внутрисферного замещения молекулы воды для различных аква-ионов [72]

Константу равновесия  $K_1$  можно оценить, согласно [81, 82], по выражению:

$$K_1 = \frac{4\pi Na^3}{3000} e^{-\alpha} \quad (42)$$

Для некоторых реакций существуют независимые оценки значений  $K_1$ , полученные на основании спектральных, полярометрических, ЯМР- и ЭПР-измерений [69, 74, 83]. Эти оценки довольно хорошо согласуются с величинами, вычисленными по (42) (см. табл. 4), если принять  $a=4-5 \text{ \AA}$ , что используется для оценки расстояния наибольшего сближения в комплексе встреч [74].

Таким образом, применение метода температурного скачка, а также других методов исследования быстрых реакций позволяет находить значения констант скорости образования и диссоциации внутрисферного комплекса.

## 1. Комплексообразование с монодентантными лигандами

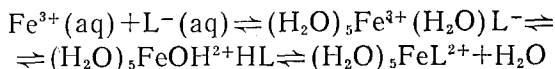
Большой экспериментальный материал, полученный при исследовании механизма быстрых реакций комплексообразования, позволил разделить изученные металлы на три группы в зависимости от величины константы скорости внутрисферного замещения молекулы воды для различных аква-ионов металлов [72]. На рис. 2 приведены характерные значения констант скорости такой реакции. К первой группе относятся щелочные и щелочноземельные металлы ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ ). Для ионов этих металлов значение константы скорости обмена координированной воды превосходит  $10^7 \text{ с}^{-1}$  [86]. В этом случае лимитирующей стадией реакции является атака лигандом, а наблюдаемая константа скорости комплексообразования близка к диффузионной.

В табл. 5 приведены значения константы скорости замещения координированной воды для аква-ионов щелочных металлов, из которой следует, что скорость замещения зависит от природы лиганда.

При этом различие скоростей реакции замещения, прослеживаемое в каждом ряду, может быть объяснено просто различием электростатических потенциалов (т. е. отношений заряд/размер) ионов металлов.

Ионы  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  реагируют с такими же высокими скоростями, как и  $\text{Ca}^{2+}$  (рис. 2), однако они не обнаруживают существенной зависимости скорости от природы лиганда. Так, например, для иона  $\text{Zn}^{2+}$  константа скорости  $k_{23}$  замещения воды на  $\text{SO}_4^{2-}$  составляет  $3 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$  [87, 88] и близка к значению  $3,2 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ , отвечающему комплексообразованию  $\text{Zn}^{2+}$  с щавелевой кислотой [71].

Вторую группу составляют ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ , для которых скорость обмена молекулы воды из внутренней координационной сферы иона металла меньше скорости гидролиза. Для этих ионов предложен следующий механизм комплексообразования. После образования внешнесферного комплекса происходит реакция гидролиза, которая затем приводит к образованию внутрисферного комплекса при атаке протонированной молекулой лиганда [78]:



Согласно этому механизму, скорость реакции комплексообразования зависит от природы лиганда и, в частности, от его основности. Механизм реакции комплексообразования  $\text{Fe}^{3+}$  с различными лигандами был под-

ТАБЛИЦА 5

Значения константы скорости ( $10^{-7} \text{ с}^{-1}$ ) замещения для ионов щелочных металлов в воде [78]

Катион	ЭДТА <sup>4-</sup>	НТА <sup>3-</sup>	ИДА <sup>2-</sup>
$\text{Li}^+$	4,8	4,7	25
$\text{Na}^+$	4,7	8,8	25
$\text{K}^+$	7,5	15	—
$\text{Rb}^+$	14	23	—
$\text{Cs}^+$	21	35	—

Обозначения: НТА — нитрилтриацетат, ИДА — иминодиацетат.

ТАБЛИЦА 6

Значения константы скорости  $k_{\text{эфф}}$  реакции комплексообразования

Ион металла	Лиганд	$\lg k_{\text{эфф.}}$ л/моль·с	Ссылки
$\text{Mg}^{2+}$	4,5-дигидроксibenзол-1,3-дисульфокислота	6,5	[93]
$\text{Mg}^{2+}$	8-гидроксихинолин	5,5	[94]
$\text{V}^{2+}$	$\text{SCN}^-$	1,2	[95]
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	3,6	[96]
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	3,2	[97]
$\text{Co}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	5,3	[96]
$\text{Co}^{2+}$	$\text{NH}_3$	5,0	[98]
$\text{Co}^{2+}$	L-карнозин	5,6	[99]
$\text{Co}^{2+}$	$\alpha$ -аланин	5,8	[100]
$\text{Co}^{2+}$	$\beta$ -аланин	4,8	[100]
$\text{Co}^{2+}$	4,5-дигидроксibenзол-1,3-дисульфокислота	6,0—6,6	[93]
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{NH}_3$	3,2	[98]
$\text{Ni}^{2+}$	$\alpha$ -аланин	4,3	[100]
$\text{Ni}^{2+}$	$\alpha$ -аминобутират	4,0	[101]
$\text{Ni}^{2+}$	мурексид	3,5	[102]
$\text{Ni}(\text{en})^{2+}$	$\text{NH}_3$	4,1	[103]
$\text{Cu}^{2+}$	L-карнозин	6,5	[104]
$\text{Cu}^{2+}$	мурексид	7,7	[105]
$\text{Zn}^{2+}$	мурексид	6,9	[105]
$\text{Cd}^{2+}$	пиридин-2-азодиметиланилин	7	[106]
$\text{Cd}^{2+}$	мурексид	8,1	[102]

твержден в работах, выполненных с применением метода скачка давления [89] и других методов исследования быстрых реакций [90–92].

Третью группу составляют ионы переходных металлов, а также металлов главных подгрупп периодической системы, для которых константа скорости обмена координированной воды меньше  $10^7 \text{ с}^{-1}$ . Для этих ионов характерно прежде всего то, что константа скорости комплексообразования  $k_{\text{эфф}}$  практически не зависит от природы лиганда. В табл. 6 приведены значения  $k_{\text{эфф}}$ , полученные с применением метода температурного скачка. Более полная сводка данных по значениям  $k_{\text{эфф}}$ , полученным с помощью других методов исследования быстрых реакций, приведена в [74]. Отсутствие зависимости  $k_{\text{эфф}}$  от природы лиганда связано с тем, что лимитирующей стадией реакции является выход молекул воды из внутренней координационной сферы иона металла. Пользуясь величинами  $k_{\text{эфф}}$ , полученными из эксперимента, и рассчитанными по (42) значениями  $K_1$ , можно определить  $k_{23}$ . Так, например для реакций комплексообразования  $\text{Ni}^{2+}$  с  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  получено  $k_{23} = 3 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$  [73]. С другой стороны, значение  $k_{23}$  оказывается практически совпадающим со значением константы скорости обмена координированной воды в аква-ионах металлов [74].

Таким образом, результаты кинетических измерений, выполненных с использованием главным образом метода температурного скачка, совместно с термодинамическими данными (энтропия и энтальпия активации) [107] позволили сделать вывод о том, что реакция комплексообразования протекает по механизму диссоциативного взаимного обмена (Id-механизм) [69, 76]. Многочисленные кинетические измерения показали, что константа скорости  $k_{23}$  сильно зависит от размера катиона, его заряда и других факторов [72]. В целом скорость замещения тем меньше, чем больше заряд иона и чем меньше его размер. Например, скорость комплексообразования  $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$  с  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{ATF}^{4-}$ ,  $\text{ADF}^{3-}$  на 2–3 порядка меньше, чем с  $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$  [72].

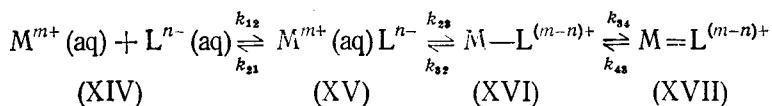
## 2. Комплексообразование с бидентантными лигандами

Механизм реакции комплексообразования ионов металлов с бидентантными лигандами в целом аналогичен механизму, рассмотренному выше для монодентантных лигандов. Для бидентантных лигандов харак-

Значения констант скоростей в реакции комплексообразования  $\text{Ni}^{2+}$  [73, 108]

Аква-ион	Лиганд	$K_1 k_{23}$ , л/моль·с	$k_{32}$ , с <sup>-1</sup>	$k_{34}$ , с <sup>-1</sup>	$k_{45}$ , с <sup>-1</sup>
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	диаминоэтилен	$4,0 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10$	$9 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	дипиридин	$1,5 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10$	$3 \cdot 10^3$	$3,4 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	малеат	$8,5 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^2$
$\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	диаминоэтилен	$5,5 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5$	$8,7 \cdot 10$
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	пиридин-2-азо- <i>n</i> -диметиланилин	$1,5 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^{-1}$

терно наличие дополнительной стадии замыкания цикла. Схема реакции представлена ниже:



где стадии  $(\text{XV}) \rightleftharpoons (\text{XVI})$  и  $(\text{XVI}) \rightleftharpoons (\text{XVII})$  описывают образование монодентантного и бидентантного внутрисферных комплексов соответственно. На последней стадии происходит замещение второй молекулы воды из внутренней координационной сферы иона металла и замыкание цикла.

При комплексообразовании с участием бидентантного лиганда возможны два случая: 1) замыкание цикла происходит с большей скоростью по сравнению с образованием комплекса встреч из монодентантного комплекса, т. е.  $k_{34} \gg k_{32}$ . Этот случай соответствует «нормальной» реакции замещения [73, 100]; 2) стадия замыкания цикла является более медленной, и следовательно лимитирующей стадией комплексообразования. Такие реакции замещения относятся к числу «стерически контролируемых» [100]. Изучение реакции комплексообразования с участием бидентантных лигандов, выполненное с привлечением метода температурного скачка, позволило наблюдать две стадии (два значения времени релаксации), отвечающие замещению двух молекул воды. В табл. 7 приведены значения констант скоростей разных стадий реакции комплексообразования  $\text{Ni}^{2+}$  с различными бидентантными лигандами.

Экспериментальным критерием установления «нормальной» или «стерически контролируемой» реакции замещения является величина объема активации  $\Delta V^\ddagger$  [109]. Значения  $\Delta V^\ddagger$ , равные 5–8 см<sup>3</sup>/моль, указывают на то, что реакция относится к «нормальной» реакции замещения. Для «стерически контролируемых» реакций характерны величины  $\Delta V^\ddagger \approx 3$  см<sup>3</sup>/моль. В работе [110] найдены значения  $\Delta V^\ddagger$  для реакции комплексообразования  $\text{Ni}^{II}\text{L}$  с пиридин-2-азодиметиланилином (РАА). Измерения проводили с помощью метода лазерного температурного скачка при давлениях до 3 кбар. Реакция протекала по механизму «нормальной» реакции замещения, когда в качестве лиганда L были взяты нитрилтриацетат, этилендиаминдиацетат и диэтилентриамин, и по механизму «стерически контролируемой» реакции, когда в качестве L использовали 2,2',2''-триаминотриэтиламин и триэтилентетрамин. Объемы активации были определены также для реакций  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$  и  $\text{Zn}(\text{II})$  с  $\text{NH}_3$ , РАА, глицинатом и мурексидом [77]. Во всех случаях значения  $\Delta V^\ddagger$  были положительны, что характерно для обменно-диссоциативного механизма реакции комплексообразования [17, 109, 111].

Убедительные доказательства в пользу протекания «нормальной» реакции замещения получены для комплексообразования  $\text{Ni}^{2+}$  с РАА [108, 112]. Авторы использовали метод лазерного фотовозбуждения, что позволило непосредственно наблюдать за быстрой стадией замыкания пятичленного цикла.

В реакции комплексообразования  $\text{Mn(II)}$  и  $\text{Co(II)}$  с  $\alpha$ -аланином лимитирующая стадия — это потеря первой молекулы воды из внутренней координационной сферы иона металла, тогда как для реакции комплексообразования с  $\beta$ -аланином лимитирующей стадией оказывается замыкание цикла [113]. Вероятно, стадия замыкания цикла лимитирует также скорость реакции комплексообразования редкоземельных элементов подгруппы церия с красителем ксиленоловым оранжевым [114]. Приведенные в [114] значения константы скорости реакции существенно ниже константы скорости обмена воды в ионах редкоземельных элементов [74]. Предполагается, что низкая скорость образования хелата по сравнению со скоростью образования монодентантного внутрисферного комплекса связана с трудностью образования шести- и семичленных хелатов.

В работах [115, 116] исследовали реакцию комплексообразования в мицеллярных растворах. На примере реакции  $\text{Ni(II)}$  с РАА в присутствии додецилсульфата натрия показано, что максимальная скорость реакции достигается вблизи критической концентрации мицеллообразования и реакция протекает по *Id*-механизму.

Ионы переходных металлов и других поливалентных катионов могут образовывать комплексы более чем с одним лигандом. В целом отмечается, что скорость комплексообразования металла со вторым и последующим лигандами выше, чем с первым. Поскольку лиганды, как правило, более сильные доноры электрона по сравнению с молекулой воды, то при образовании комплекса с первым лигандом эффективный заряд катиона металла уменьшается, а радиус увеличивается, и в итоге возрастает скорость обмена [74].

При изучении кинетики реакции комплексообразования в неводных средах был установлен *Id*-механизм для реакции с монодентантными лигандами. Для бидентантных лигандов была обнаружена определенная специфика влияния органического растворителя [107], проявляющаяся либо в слишком медленной, либо в слишком быстрой кинетике реакции комплексообразования по сравнению с нормальными реакциями замещения в водных растворах. Изучение роли растворителя показало, что для бидентантных лигандов, для которых в случае нормальной реакции замещения в воде справедливо соотношение  $k_{\text{эфф}} = K_1 k_{23}$ , наблюдается существенное отклонение отношения  $k_{\text{эфф}}/K_1 k_{23}$  от единицы. Причиной такого отклонения является влияние растворителя на все три стадии реакции комплексообразования, представленной схемой (43). Отмечается влияние природы растворителя на стабильность внешнесферного комплекса и на ориентацию лиганда во внешней сфере [77]. На эти факторы оказывают влияние также ион-дипольное взаимодействие и наличие Н-связи [117]. Например, механизм реакции образования  $\text{BeSO}_4$  в смеси вода — диметилсульфоксид значительно сложнее, чем в водном растворе [118], что следует из того, что экспериментально найдены пять значений времен релаксаций.

\* \*  
\*

Таким образом, метод температурного скачка оказывается весьма перспективным для изучения кинетики и механизма реакции комплексообразования. Можно ожидать, что дальнейшее развитие техники эксперимента создаст предпосылки для развития этого метода и широкого внедрения его для исследования различных типов химических превращений, и метод температурного скачка займет важное место среди других физических методов исследования быстрых реакций.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Колдин Е. Быстрые реакции в растворе. М.: Мир, 1966.
2. Методы исследования быстрых реакций/Под ред. Хеммиса Г. М.: Мир, 1977.
3. Бударин Л. И., Яцимирский К. Б. Успехи химии, 1968, т. 37, с. 469.
4. Godall D. M., Greenhow R. C. Chem. Phys. Letters, 1971, v. 9, p. 583.

5. Reich R. M., Sutter J. R. *Anal. Chem.*, 1977, v. 49, p. 1081.
6. Гоффман Г. В. Приборы для научных исследований, 1971, т. 42, № 11, с. 85.
7. Першке Д. Там же, 1976, т. 47, № 11, с. 47.
8. Pohl F. M. In: *Chemical Relaxation in Molecular Biology*. Berlin: Springer, 1977, p. 282.
9. Ю А. Д., Вайсблют М. Д., Гризгер Р. А. Приборы для научных исследований, 1973, т. 44, № 9, с. 248.
10. Von Jost A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1974, B. 78, S. 300.
11. Досс Р., ван Эльдик Р., Кельм Х. Приборы для научных исследований, 1982, т. 53, № 10, с. 87.
12. Brumm P., Rüppel H. *Z. Naturforsch.*, 1967, B. 22b, S. 980.
13. Ivin K. J., McGarvey J. J., Simmons E. L. *Trans. Faraday Soc.*, 1971, v. 67, p. 97.
14. Egozy I., Weiss S. J. *Phys., E, Sci. Instrum.*, 1976, v. 9, p. 366.
15. Обар Ж., Нозеран Ж., Левау П., Мейер Ж., Дюбуа Ж. Приборы для научных исследований, 1979, т. 50, № 1, с. 60.
16. Caldin E. F., Grant M. W., Hasinoff B. B., Tregloan P. A. *J. Phys., E, Sci. Instrum.*, 1973, v. 6, p. 349.
17. Caldin E. F., Grant M. W., Hasinoff B. B. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1972, v. 68, p. 2247.
18. Kaffjer H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1971, B. 75, S. 1245.
19. Yasunaga T., Harada S., Tamura K. In: *Chemical and Biological Applications of Relaxation Spectrometry*. Dordrecht: Reidel, 1975, p. 277.
20. Knudson J. T., Eyring E. M. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1974, v. 25, p. 255.
21. Hasinoff B. B. *Canad. J. Chem.*, 1979, v. 57, p. 77.
22. Crooks J. E., Robinson B. H. *Trans. Faraday Soc.*, 1970, v. 66, p. 1436.
23. Turner D. H., Flynn G. W., Sutin N., Beitz J. V. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 1554.
24. Flynn G. W., Sutin N. In: *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*. N. Y.: Acad. Press, 1974, p. 309.
25. Dewey T. G., Turner D. H. *Adv. Mol. Relaxation and Interact. Processes*, 1978, v. 13, p. 331.
26. Farrow M. M., Purdie N., Cummings A. L., Hermann W. (Jr.), Eyring E. M. In: *Chemical and Biological Applications of Relaxation Spectrometry*. Dordrecht: Reidel, 1975, p. 69.
27. Aubard J., Meyer J. J., Dubois J. E. *Chem. Instrum.*, 1977, v. 8, p. 1.
28. Aubard J. In: *Protons and Ions Involved in Fast Dynamic Phenomena*. Amsterdam: Elsevier, 1978, p. 191.
29. Aubard J., Meyer J. J., Nozeran J. M., Levoir P. In: *Techniques and Applications of Fast Reactions in Solution*. Dordrecht: Reidel, 1979, p. 41.
30. Амеен С. Приборы для научных исследований, 1975, т. 46, № 9, с. 68.
31. Ameen S., De Maeyer L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 1590.
32. Inaoka W., Harada S., Yasunaga T. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1978, v. 51, p. 1701.
33. Reiss C. In: *Lasers in Physical Chemistry and Biophysics*. Amsterdam: Elsevier, 1975, p. 239.
34. Holzwarth J. F., Schmidt A., Wolff H., Volk R. *J. Phys. Chem.*, 1977, v. 81, p. 2300.
35. Frisch W., Schmidt A., Holzwarth J. F., Volk R. In: *Techniques and Applications of Fast Reactions in Solution*. Dordrecht: Reidel, 1979, p. 61.
36. Holzwarth J. F. *Ibid.*, p. 47.
37. Giannini I. In: *Chemical and Biological Applications of Relaxation Spectrometry*. Dordrecht — Holland: Reidel, 1975, p. 53.
38. Strehlow H., Kalarickal S. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1966, B. 70, S. 169.
39. Кин Дж., Блек Е., Хайон Э. Приборы для научных исследований, 1969, т. 40, № 3, с. 70.
40. Eigen M., De Maeyer L. In: *Technique of Organic Chemistry*, V. 8. N. Y.: Wiley 1963, p. 895.
41. Muirhead-Gould J., Stuehr J. E. *J. Phys. Chem.*, 1975, v. 79, p. 2461.
42. Van Best J. A., Mathis P. *Photochem. Photobiol.*, 1980, v. 31, p. 89.
43. Claesson S., Finnström B., Hunt J. E. *Chem. Scripta*, 1975, v. 8, p. 197.
44. Лютьенс Л. Приборы для научных исследований, 1973, т. 44, № 11, с. 114.
45. Мейер Ж., Обар Ж. Там же, 1977, т. 48, № 6, с. 122.
46. Ходжсон Б. В., Кин Дж. П. Там же, 1972, т. 43, № 3, с. 135.
47. Keen J. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 1973, v. 5, p. 463.
48. Лютьенс Л., Шмидт А. Приборы для научных исследований, 1973, т. 44, № 5, с. 33.
49. Supran P. In: *Techniques and Applications of Fast Reactions in Solution*. Dordrecht: Reidel, 1979, p. 151.
50. Мозилевский А. Н., Славный В. А., Афанасьев Е. А., Астафьев П. Н., Субочев А. И., Шишманов П. Н., Ковачев С. Т., Коралов Н. С., Узунов Н. Г. *Научные приборы*, 1975, № 7, с. 53.
51. Beck G. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 1969, v. 1, p. 361.
52. Lilie J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 4417.
53. Риглер Р., Рабль Ч., Йовин Т. Приборы для научных исследований, 1974, т. 45, № 4, с. 117.
54. Fleck G. M. In: *Chemical Reaction Mechanisms*. N. Y.: Holt Rinehart, 1971, p. 66.
55. Strehlow H., Jen J. *Chem. Instrum.*, 1971, v. 3, p. 47.
56. Crooks J. E., Zetler M. S., Tregloan P. A. *J. Phys., E, Sci., Instrum.*, 1970, v. 3, p. 73.
57. Eggers F. *Nature*, 1971, v. 229, p. 89.

58. Strahm U., Patel R. C., Matijevic E. *Talanta*, 1980, v. 27, p. 853.
59. Krizan M., Strehlow H. *Chem. Instrum.*, 1973—1974, v. 5, p. 99.
60. Dyson R. D., Isenberg I. *Biochemistry*, 1971, v. 10, p. 3233.
61. Schwartz L. M., Gelb R. I. *Anal. Chem.*, 1978, v. 50, p. 1592.
62. Schwartz L. M. *Ibid.*, 1981, v. 53, p. 206.
63. Bernasconi C. F. *Relaxation Kinetics*. N. Y.: Acad. Press, 1976.
64. Strehlow H., Knoche W. *Fundamentals of Chemical Relaxation*. Weinheim: Verlag Chemie, 1977.
65. Taylor R. W., Rorabacher D. B. *J. Phys. Chem.*, 1972, v. 76, p. 452.
66. Tallman D. E., Graf G., McNeese T. J., Wilson M. M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 173.
67. Погонин В. И., Лихонина Е. А., Саввин С. Б., Чибисов А. К. *Теор. эксперим. химия*, 1982, т. 18, с. 507.
68. Taube H. *Chem. Rev.*, 1952, v. 50, p. 69.
69. Wilkins R. G. *The Study of Kinetics and Mechanisms of Reactions of Transition Metal Complexes*. Boston: Allyn and Bacon, 1976, p. 181.
70. Eigen M. *Pure Appl. Chem.*, 1963, v. 6, p. 97.
71. Eigen M., Wilkins R. G. In: *Mechanisms of Inorganic Reactions*. Adv. Chem. Ser., 1965, N 49, p. 55.
72. Diebler H., Eigen M., Ilgenfritz G., Maass G., Winkler R. *Pure Appl. Chem.*, 1969, v. 20, p. 93.
73. Wilkins R. G. *Acc. Chem. Res.*, 1970, v. 3, p. 408.
74. Hewkin D. J., Prince R. H. *Coordin. Chem. Rev.*, 1970, v. 5, p. 45.
75. Langford C. H. In: *Ionic Interactions*. V. 2. N. Y.: Acad. Press, 1971, p. 2.
76. Тойб М. *Механизмы неорганических реакций*. М.: Мир, 1975.
77. Caldin E. F. In: *Techniques and Applications of Fast Reactions in Solution*. Dordrecht: Reidel, 1979, p. 301.
78. Petrucci S. In: *Ionic Interactions*. V. 2. N. Y.: Acad. Press, 1971, p. 40.
79. Eigen M., Kruse W., Maass G., De Maeyer L. In: *Progress in Reaction Kinetics*. V. 2. Oxford: Pergamon Press, 1964, p. 285.
80. Fritsch K., Montrose C. J., Hunter J. L., Dill J. F. *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 52, p. 2242.
81. Fuoss R. M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, v. 80, p. 5059.
82. Eigen M. *Z. phys. Chem.*, 1954, B. 1, S. 176.
83. Petrucci S. In: *Ionic Interactions*. V. 1. New York: Acad. Press, 1971, p. 118.
84. Pearson R. G., Ellgen P. *Inorg. Chem.*, 1967, v. 6, p. 1379.
85. Brintzinger H., Hammes G. G. *Ibid.*, 1966, v. 5, p. 1286.
86. Eigen M., Maass G. *Z. phys. Chem.*, 1966, B. 49, S. 163.
87. Fittipaldi F., Petrucci S. *J. Phys. Chem.*, 1967, v. 71, p. 3414.
88. Hammes P., Fittipaldi F., Petrucci S. *Acustica*, 1969, v. 21, p. 228.
89. Wendt H., Strehlow H. *Z. Elektrochem.*, 1962, B. 66, S. 228.
90. Seewald D., Sutin N. *Inorg. Chem.*, 1963, v. 2, p. 643.
91. Moorhead E., Sutin N. *Ibid.*, 1966, v. 5, p. 1866.
92. Carlyle D. W., Espenson J. H. *Ibid.*, 1967, v. 6, p. 1370.
93. Kustin K., Watkins K. O. *Ibid.*, 1964, v. 3, p. 1706.
94. Hague D. N., Eigen M. *Trans. Faraday Soc.*, 1966, v. 62, p. 1236.
95. Kruse R. W., Thusius D. *Inorg. Chem.*, 1968, v. 7, p. 464.
96. Cavasino F. P. *J. Phys. Chem.*, 1968, v. 72, p. 1378.
97. Singleton D. L., Swinehar J. H. *Inorg. Chem.*, 1967, v. 6, p. 1536.
98. Rorabacher D. B. *Ibid.*, 1966, v. 5, p. 1891.
99. Kustin K., Pasternack R. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, v. 90, p. 2805.
100. Kustin K., Pasternack R. F., Weinstock E. M. *Ibid.*, 1966, v. 88, p. 4610.
101. Kowalak A., Kustin K., Pasternack R. F., Petrucci S. *Ibid.*, 1967, v. 89, p. 3126.
102. Geier G. *Helv. Chem. Acta*, 1968, v. 51, p. 97.
103. Margerum D. W., Rosen H. M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, v. 89, p. 1088.
104. Pasternack R. F., Kustin K. *Ibid.*, 1968, v. 90, p. 2295.
105. Bewick A., Robertson P. M. *Trans. Faraday Soc.*, 1967, v. 63, p. 678.
106. Wilkins R. G. *Inorg. Chem.*, 1964, v. 3, p. 520.
107. Coetsee J. F. In: *Protons and Ions Involved in Fast Dynamic Phenomena*. Amsterdam: Elsevier, 1978, p. 77.
108. Robinson B. H., White N. C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1978, v. 74, p. 2625.
109. Grant M. W. *Ibid.*, 1973, v. 69, p. 560.
110. Grant M. W., Wilson C. J. *Ibid.*, 1976, v. 72, p. 1362.
111. Jost A. *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 1975, B. 79, S. 850.
112. Greenwood R. C., Robinson B. H., White N. S. In: *Techniques and Applications of Fast Reactions in Solution*. Dordrecht: Reidel, 1979, p. 321.
113. Eyring E. M., Bennion B. C. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1968, v. 19, p. 129.
114. Яцимирский К. Б., Бударин Л. И. *Докл. АН СССР*, 1968, т. 180, с. 1383.
115. Reinsborough V. C., Robinson B. H. In: *Techniques and Applications of Fast Reactions in Solution*. Dordrecht: Reidel, 1979, p. 275.
116. Fletcher P. D. I., Robinson B. H. *Ibid.*, p. 283.
117. Takahashi T., Koiso T. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1980, v. 53, p. 3400.
118. Devia D. H., Strehlow H. In: *Techniques and Applications of Fast Reactions in Solution*. Dordrecht: Reidel, 1979, p. 329.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского, Москва