

КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО РЕДОКС-РАСПАДА КОМПЛЕКСОВ ЦЕРИЯ(IV) С НЕКОТОРЫМИ ОКСИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В НИТРАТНОЙ СРЕДЕ

© 2019 г. О. О. Воскресенская¹, *, Н. А. Скорик², Н. И. Соковикова²

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

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

*E-mail: voskr@jinr.ru

Поступила в редакцию 15.02.2019 г.

После доработки 29.03.2019 г.

Принята к публикации 15.04.2019 г.

Спектрофото-, фото-, рН-метрически и кинетически в нитратной среде в интервале рН 0–3 при ионной силе $I = 2$ и температуре 295.15 К определены состав, константы устойчивости и константы скорости внутримолекулярного окислительно-восстановительного распада комплексов церия(IV) с анионами хинной $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5)_3$, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5)_2$, $\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$, молочной $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, винной $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ и лимонной $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ оксикарбоновых кислот. Установлена прямая линейная корреляция между значениями логарифмов констант устойчивости и отрицательных логарифмов констант скорости внутримолекулярного редокс-распада изученных комплексов, отсутствующая в сульфатной среде. Указанную корреляцию можно рассматривать как проявление принципа линейных соотношений свободных энергий в координационной химии.

Ключевые слова: церий, оксикарбоновые кислоты, комплексообразование, устойчивость, реакционная способность, корреляционные соотношения

DOI: 10.1134/S0044457X19100179

ВВЕДЕНИЕ

Изучение комплексообразования и окислительно-восстановительного распада комплексов, образующихся на первой стадии окисления органических соединений церием(IV), представляет теоретический и практический интерес в связи с применением церия(IV) в различных областях химии и технологии как одноэлектронного окислителя [1–7], комплексообразователя [8–11] и катализатора многочисленных реакций [5, 7, 11, 13]. Оно имеет весьма существенное значение в связи с проблемой стабилизации неустойчивых состояний окисления (с.о.) металлов [1, 6, 8, 11], применением исследуемых в работе систем как источника радикалов в процессах радикальной полимеризации виниловых мономеров, при разделении смеси редкоземельных элементов (РЗЭ), в органическом синтезе, аналитической практике [1, 5, 6, 11, 13], фармакологии и нанотехнологии [1, 6, 14–20].

Так, при разделении смеси РЗЭ используется способность церия образовывать соединения, в которых он присутствует в с.о. +4, что приводит к

резкому различию в свойствах соединений церия(IV) и редкоземельных элементов в с.о. +3 и повышает эффективность отделения церия(IV) от РЗЭ [26]. Однако вопрос о стабилизации церия в с.о. +4, особенно при комплексообразовании с оксикарбоновыми кислотами, изучен недостаточно.

Ранее [27] исследовано влияние на скорость окислительно-восстановительного взаимодействия в системах, содержащих церий(IV) и органические лиганды (комплексоны, оксикарбоновые кислоты и др.), величин констант нестойкости комплексов, восстановительной способности лигандов и других факторов. Отметим, что при отсутствии бимолекулярного пути окислительно-восстановительного взаимодействия в системе и доминировании в ней одного комплекса скорость редокс-взаимодействия в системах может быть равна скорости редокс-распада данного комплекса. В случае систем, содержащих комплексоны, было установлено наличие прямой зависимости значений логарифма скорости (так называемой “условной скорости”) окислительно-восстано-

вительного взаимодействия в системах от величин констант нестойкости комплексонов церия(IV). Для комплексонов ионов металлов с преимущественно ковалентным типом связи (например, комплексонов марганца(III), ванадия(V) и др.) указанная зависимость была обратной [27, 28]. В случае же систем с оксикарбоновыми кислотами какой-либо определенной зависимости между указанными величинами установить не удалось [27–29].

Поскольку в качестве кинетического критерия стабилизации с.о. церия +4 в [27] использовали главным образом “условную скорость” редокс-распада его комплексов, в дальнейшем аналогичные исследования были проведены на основе констант скоростей их внутримолекулярного редокс-распада, различные дифференциальные и интегральные методики определения которых разработаны в [2, 6, 11, 30, 31]. Было введено понятие кинетической устойчивости комплексов переходных металлов в отношении их внутримолекулярного окислительно-восстановительного распада, характеризуемой обратной величиной константы скорости их внутримолекулярного редокс-распада $k_{n=1}$ (с^{-1}) или же величиной $-\lg k_{n=1}$ [6, 11]. Результаты работ [31–33] подтвердили предварительные выводы [27–29]. Так, в [31] были установлены прямые линейные корреляции¹ между найденными значениями логарифмов констант устойчивости $\lg \beta_{101}$ изученных комплексонов церия(IV) и отрицательными значениями логарифмов констант скоростей их внутримолекулярного редокс-распада в нитратной и перхлоратной средах. Для комплексов церия(IV) с рядом гетероциклических соединений, имеющих большую степень ковалентности связи [34], между указанными величинами была найдена обратная корреляция [33].

Работы, посвященные определению констант устойчивости комплексов церия(IV) с рядом алифатических органических соединений, включая оксикарбоновые кислоты (H_kL), и изучению их кинетической устойчивости относительно внутримолекулярного редокс-распада [6, 11, 33], привели к обнаружению в сульфатной среде прямой линейной корреляции между $-\lg k_{n=1}$ и $\lg \beta_{101}$, аналогичной установленной для комплексонов церия(IV) [31], однако лишь для бидентатных лигандов. Увеличение устойчивости комплекса при дальнейшем увеличении дентатности лиганда в исследованном ряду органических соединений уже не приводило к дополнительной стабилизации с.о. +4 церия(IV) в образующихся комплексах [6, 33]. Было высказано предположение [11],

что ограниченный группой бидентатных органических лигандов характер корреляции специфичен для сульфатной среды, и в других средах она может наблюдаться для более широкой группы лигандов. В настоящей работе мы исследуем данный вопрос.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В данной работе спектрофото-, фото-, рН-метрически и кинетически в интервале рН $\sim 0-3$ нитратной среды при ионной силе $I = 2$ и температуре 295.15 К определены константы устойчивости и константы скорости внутримолекулярного редокс-распада комплексов церия(IV) с анионами хинной $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$ (H_2Quin), молочной $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ (H_2Lact), винной $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ (H_4Tart) и лимонной $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ (H_4Cit) оксикарбоновых кислот, проанализирована связь кинетической устойчивости изученных комплексов с величинами логарифмов констант их устойчивости, проведено сопоставление полученных результатов с соответствующими результатами для сульфатной среды.

В работе использовали винную и молочную кислоты квалификации “х. ч.”, а также дважды перекристаллизованные хинную и лимонную кислоты. Гексанитроцерат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ получали по методике [35], соль анализировали на содержание CeO_2 термическим методом, на содержание азота – методом Кьельдаля. Определенную величину ионной силы ($I = 2$) растворов создавали нитратом аммония (“ч. д. а.”). Содержание церия(IV) в свежеприготовленном растворе определяли обратным титрованием солью Мора в присутствии ферроина [36] перед началом эксперимента и по его окончании. Нормальность соли Мора устанавливали перманганометрически. Концентрацию растворов кислот уточняли рН-метрическим титрованием раствором NaOH , не содержащим иона CO_3^{2-} .

Регистрацию оптической плотности во времени осуществляли с помощью спектрофотометра SPECORD UV VIS, оснащенного термостатируемым кюветным держателем для прямоугольных кварцевых кювет с длиной оптического пути $l = 1$ см, и фотоэлектроколориметра типа KF-5 с регистрирующим устройством МЭА-4 и термостатируемой ячейкой для стандартных кювет с $l = 1$ см. Временем начала реакции $\tau = 0$ считали момент переворачивания сосуда-смесителя, в который помещали исходные компоненты реакционной смеси. Кинетические измерения проводили на длине волны 400 нм, где наблюдалось наибольшее увеличение разности $\Delta D^0 = D^0 - D_M$ с ростом

¹ “Прямая корреляция” между переменными подразумевает симбатность их изменения, “линейная корреляция” – линейность корреляционной зависимости.

pH (D^0 – оптическая плотность реакционной смеси в момент $\tau = 0$, D_M – оптическая плотность иона металла). Измерение pH реакционной смеси проводили с помощью прецизионного pH-метра DATA METER.

Регистрацию кинетических кривых начинали через 10 с после смешения реагентов. С этого момента кинетические кривые в полулогарифмических координатах имели линейный характер, подчиняясь уравнению прямой $\lg D = \lg D^0 - k_{n=1}\tau$, где $k_{n=1}$ (с⁻¹) – псевдоконстанта скорости первого временного порядка. Данная методика измерений обеспечивала хорошую воспроизводимость параллельных опытов. Начальную величину оптической плотности находили путем линейной экстраполяции кинетических кривых в координатах $\lg D - \tau$ к начальному времени $\tau = 0$. Начальную скорость наблюдаемого редокс-процесса $-\dot{D}^0 \equiv \partial D / \partial \tau$, с⁻¹ оценивали графически в тех же координатах по тангенсу угла наклона $(D^0 - D^i) / (\tau^0 - \tau^i) = \text{const}$ прямой, а также рассчитывали посредством линейного МНК. Начальную равновесную концентрацию 1 : n комплекса определяли по формулам $c_n^0 = (D^0 - D_M) / (D_\infty^0 - D_M) = \alpha_n^0 c_M$ и $\bar{c}_1^0 = -(D^0 - \dot{D}_M) / (\dot{D}_\infty^0 - \dot{D}_M) c_M = \bar{\alpha}_1^0 c_M$ ($c_M \leq c_L$) с использованием методов инструментального анализа и их кинетических аналогов соответственно. Здесь \dot{D}_M – скорость изменения оптической плотности раствора иона металла, c_M и c_L – концентрации исследуемых растворов церия(IV) и органического лиганда, α_n^0 ($\bar{\alpha}_1^0$) – выход комплекса в момент времени $\tau = 0$. Черта над символом здесь и далее означает величину, определенную кинетическим методом. Максимальные значения оптической плотности реакционной смеси D_∞^0 и скорости ее изменения \dot{D}_∞^0 (с⁻¹) находили из графиков зависимостей D^0 , \dot{D}^0 от c_L/c_M (рис. 1) или D^0 , \dot{D}^0 от pH (рис. 2). Соотношение металл : лиганд = m : n в комплексе, образующемся в начальный момент времени ($\tau = 0$), устанавливали спектрофотометрически методами молярных отношений $D^0 - c_L/c_M$, изомолярных серий (метод $D^0 - N_L$, где N_L – молярная доля лиганда) и их кинетических аналогов $\dot{D}^0 - c_L/c_M$ (рис. 1, линия 2) и $\dot{D}^0 - N_L$ (рис. 3, линия 1). Формулы присутствия органического лиганда в комплексе определяли методами $D^0 - \text{pH}$ и $\dot{D}^0 - \text{pH}$, описанными в [6, 11]. Константы устойчивости комплек-

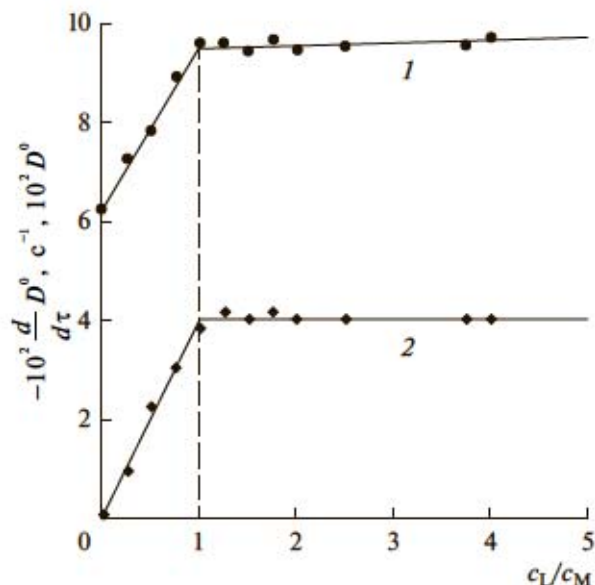


Рис. 1. Диаграммы $D^0 - c_L/c_M$ (1) и $\dot{D}^0 - c_L/c_M$ (2) для системы $\text{Ce}^{4+} - \text{Lact}^{2-} - \text{NO}_3^-$ при $c_M = 2.5 \times 10^{-3}$ моль/л, pH 1.63, $I = 2$, $T = 295.15$ К и $\lambda = 400$ нм.

сов рассчитывали с использованием методов $D^0 - \text{pH}$, $\dot{D}^0 - \text{pH}$ и $D^0 - c_L/c_M$, константы скорости их редокс-распада – с помощью расширенных версий этих методов D^0 , $\dot{D}^0 - \text{pH}$ и D^0 , $\dot{D}^0 - c_L/c_M$ [6, 11]. Поскольку по величинам констант диссоциации оксигрупп оксикарбоновые кислоты относятся к слабым кислотам, для всех оксикислот в расчетах использовали значение логарифма константы диссоциации оксигруппы $\lg B_1 = 14.60$ (получено усреднением данных [37, 38]; в работе [38] значение $\lg B_1$ определено методом математического моделирования). Величины логарифмов общих констант протонизации $\lg B_i$ ($i > 1$), анионных форм L^{k-} оксикарбоновых кислот при $I = 2$ были приняты равными: $\lg B_2 = 17.89$ для Quin^{2-} ; $\lg B_2 = 18.31$ для Lact^{2-} ; $\lg B_2 = 28.44$, $\lg B_3 = 32.55$, $\lg B_4 = 35.50$ для Tart^{4-} ; $\lg B_2 = 19.69$, $\lg B_3 = 23.86$, $\lg B_4 = 26.70$ для Cit^{4-} [6, 11]. В расчетах также использовали общие константы гидролиза церия(IV) по двум ступеням $K_{h1} = 6.4$ и $K_{h2} = 1.28$ [39], константы устойчивости нитратных комплексов церия(IV) $\lg \beta_{1\text{NO}_3} = 0.78$, $\lg \beta_{2\text{NO}_3} = 1.20$, $\lg \beta_{3\text{NO}_3} = 1.34$, $\lg \beta_{4\text{NO}_3} = 1.24$, $\lg \beta_{5\text{NO}_3} = 1.07$ [40] и пакет программ [41].

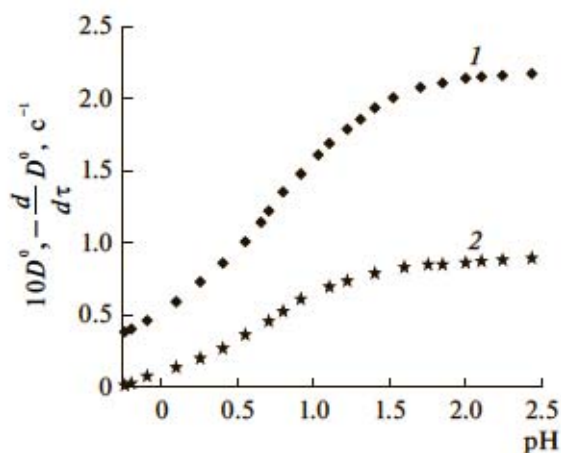
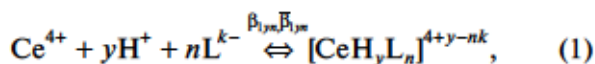


Рис. 2. Диаграммы D^0 -рН (1) и $-D^0$ -рН (2) для системы Ce^{4+} - $Quin^{2-}$ - NO_3^- при $c_M = 5.00 \times 10^{-4}$ моль/л, $c_L = 6.00 \times 10^{-4}$ моль/л, $I = 2$, $T = 295.15$ К и $\lambda = 400$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследованных в работе систем Ce^{4+} - L^{k-} - NO_3^- ($L^{k-} = Lact^{2-}, Quin^{2-}, Tart^{4-}$) в изученном интервале рН по данным серий D^0 - c_L/c_M , D^0 - N_L и их кинетических аналогов показано образование в момент смешения реагентов комплекса $[CeH_yL]^{4+y-k}$ с соотношением металл : лиганд = 1 : 1 (рис. 1, 3 и 4, линия 1). В системе Ce^{4+} - $Citr^{k-}$ - NO_3^- методом D^0 - c_L/c_M установлено образование комплекса с мольным соотношением металл : лиганд = 1 : 2 (рис. 4, линия 2). Полученные данные согласуются с результатами определения состава указанных комплексов в сульфатной среде [6, 11]. Таким образом, в системах Ce^{4+} - L^{k-} - NO_3^- ($L^{k-} = Quin^{2-}, Lact^{2-}, Tart^{4-}$) доминируют монокомплексы общей формулы $[CeH_yL]^{4+y-k}$, в системе Ce^{4+} - $Citr^{k-}$ - NO_3^- - бис-комплекс $[CeH_yCitr_2]^{4+y-2k}$.

Число протонов y в комплексе $[CeH_yL_n]^{4+y-nk}$, образующемся при установлении равновесия



$$\beta_{1yn} = [CeH_yL_n] / ([Ce][L]^n [H]^y) = \beta_{10n} / [H]^y, \quad (2)$$

$$\bar{\beta}_{1yn} = [CeH_yL_n] / ([Ce][L]^n [H]^y) = \bar{\beta}_{10n} / [H]^y,$$

и заряд $q = 4 + y - nk$ комплекса определяли методами D^0 -рН и \dot{D}^0 -рН с использованием уравнений

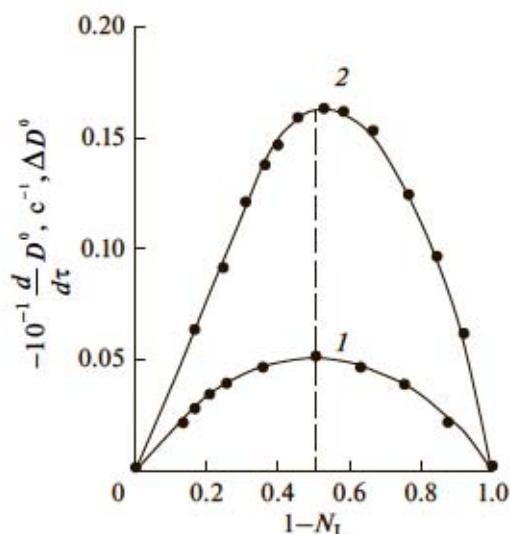


Рис. 3. Определение мольного соотношения металл : лиганд = $m : n$ для комплексов: $[Ce_mH_yQuin_n]^{4m+y-nk}$ методом D^0 - N_L при $c_{M+L} = 4.00 \times 10^{-3}$ моль/л, рН 1.50, $I = 2$, $T = 271.15$ К, $\lambda = 400$ нм (1) и $[Ce_mH_yLact_n]^{4m+y-nk}$ методом D^0 - N_L при $c_{M+L} = 1.25 \times 10^{-2}$ моль/л, рН 1.40, $I = 2$, $T = 295.15$ К, $\lambda = 400$ нм (2) в нитратной среде.

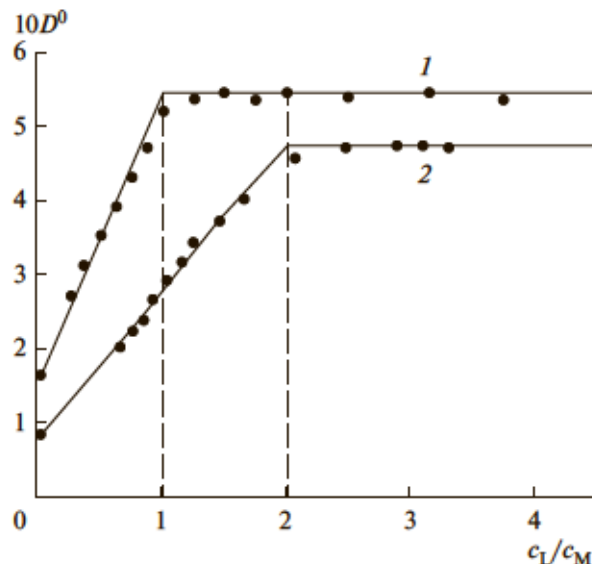


Рис. 4. Определение мольного соотношения металл : лиганд = $m : n$ в комплексах $[Ce_mH_yTart_n]^{4m+y-nk}$ ($c_M = 2.50 \times 10^{-3}$ моль/л, рН 2.30, $I = 2$, $T = 295.15$ К) (1) и $[Ce_mH_yCitr_n]^{4m+y-nk}$ ($c_M = 1.21 \times 10^{-3}$ моль/л, рН 2.44–2.93, $I = 2$, $T = 295.15$ К) (2) из диаграмм D^0 - c_L/c_M методом молярных отношений в нитратной среде.

Таблица 1. Константы устойчивости комплексов [CeQuin]²⁺ (1), [CeLact]²⁺ (2), [CeTart]⁰ (3) и [CeCitr]⁴⁻ (4), определенные методами D⁰-рН и D⁰-c_L/c_M в нитратной среде при I = 2, T = 295.15 К, λ = 400 нм и значениях c_{Ce⁴⁺} = 5.00 × 10⁻⁴ моль/л, c_L = 6.00 × 10⁻⁴ моль/л, D_∞⁰ = 0.217 (1); c_M = c_L = 6.00 × 10⁻³ моль/л, D_∞⁰ = 0.400 (2); c_M = c_L = 2.18 × 10⁻⁴ моль/л, D_∞⁰ = 0.661; c_M = 2.75 × 10⁻⁴ моль/л, c_L = 2.50 × 10⁻⁴ моль/л, D_∞⁰ = 0.575* (3); c_M = 1.21 × 10⁻³ моль/л, рН 2.44–2.93, D_∞⁰ = 0.446 (4)

Ce ⁴⁺ -Quin ²⁻ -NO ₃ ⁻			Ce ⁴⁺ -Lact ²⁻ -NO ₃ ⁻			Ce ⁴⁺ -Tart ⁴⁻ -NO ₃ ⁻			Ce ⁴⁺ -Citr ⁴⁻ -NO ₃ ⁻		
D ⁰	рН	lg β _{1y1} [л/моль]	D ⁰	рН	lg β _{1y1} [л/моль]	D ⁰	рН	lg β _{1y1} [л/моль]	D ⁰	-lg c _L [л/моль]	lg β _{1y2} [л ² /моль]
0.217	2.44	24.60	0.355	1.83	26.25	0.659	3.00	35.02	0.440	2.42	46.09
0.216	2.24	24.84	0.340	1.53	26.22	0.659	2.97	34.85	0.443	2.61	46.21
0.215	2.11	24.43	0.342	1.48	26.26	0.658	2.94	34.92	0.426	2.70	46.18
0.213	2.00	24.75	0.330	1.35	26.90	0.658	2.92	34.97	0.380	2.70	46.33
0.207	1.70	24.53	0.324	1.27	26.97	0.642	2.90	34.74	0.355	2.82	45.97
0.200	1.52	24.42	0.320	1.23	26.80	0.640	2.82	33.98	0.331	2.82	45.74
0.185	1.30	24.32	0.322	1.18	26.91	0.635	2.62	34.21	0.339	2.85	45.82
0.150	0.92	24.31	0.322	1.16	26.85	0.630	2.43	34.36	0.316	2.90	45.70
0.135	0.80	24.29	0.308	1.12	26.55	0.620	2.29	34.30	0.295	2.96	45.98
0.105	0.40	24.57	0.312	1.11	26.60	0.600	2.19	34.11	0.276	3.00	45.52
0.075	0.25	24.86	0.306	1.10	26.54	0.570*	2.29*	34.36*	0.257	3.05	45.82
0.046	0.20	24.74	0.300	1.08	26.43	0.532*	2.19*	34.53*	0.210	3.10	45.79

Примечание. y = 0, lg β₁₀₁ = 24.55 ± 0.21 (1), lg β₁₀₁ = 26.61 ± 0.28 (2), lg β₁₀₁ = 34.53 ± 0.36 (3), lg β₁₀₂ = 45.93 ± 0.24 (4).

$$\lg \beta_{1yn} = \lg \beta_{10n} + y\text{pH}, \quad \lg \bar{\beta}_{1yn} = \lg \bar{\beta}_{10n} + y\text{pH}, \quad (3)$$

из которых видно, что значение y = 0 приводит к совпадению величин β_{1yn}, β_{10n} и β̄_{1yn}, β̄_{10n}. Расчет величин β_{1yn}, β̄_{10n} проводили для каждой точки зависимости (3) с последующим усреднением значений для каждой системы по данным серий D⁰-рН, D⁰-рН и D⁰-c_L/c_M на основе соотношений [CeH_yL_n] = c_n⁰, [Ce] = (c_M - [CeH_yL_n])/ω, [L] = (c_L - [CeH_yL_n])/f_kⁿ,

$$\begin{aligned} [\text{CeH}_y\text{L}_n] &= \bar{c}_n^0, \quad [\text{Ce}] = (c_M - [\text{CeH}_y\text{L}_n])/\omega, \\ [\text{L}] &= (c_L - [\text{CeH}_y\text{L}_n])/f_k^n, \end{aligned} \quad (4)$$

где ω – функция вида ω = 1 + K_{n1}[H]⁻¹ + K_{n2}[H]⁻² + ∑_{i=1}⁵ β_{iNO₃}[NO₃]ⁱ, f_k = 1 + ∑_{i=1}^k B_i[H]ⁱ – функция протонизации аниона L^{k-} (табл. 1, 2).

Доверительный интервал для усредненных значений lg β_{1yn}, lg β̄_{1yn} и -lg k_{n=1} рассчитывали при объеме выборки N = 34–42 с доверительной вероятностью 0.95, используя программу Статобработка [41].

Поскольку расчет lg β_{1yn} и lg β̄_{1yn} дает во всех точках зависимости (3) постоянное значение для всех исследуемых в работе систем (табл. 1, 2), мож-

но говорить о равенстве lg β_{1yn} = lg β_{10n}, lg β̄_{1yn} = lg β̄_{10n} и нулевом значении y в формуле комплекса [CeH_yL_n]^{4+y-nk}. Таким образом, во всех системах образуются средние (“нормальные” [34]) комплексы церия(IV) общей формулы [CeL_n]^{4-nk} (n = 1, 2; k = 2, 2, 4, 4). Высокочарядный ион Ce⁴⁺ вытесняет из молекул H₂Quin и H₂Lact в процессе комплексообразования по два протона, из молекул H₄Tart и H₄Citr – по четыре протона. При этом, как и при взаимодействии с оксикислотами катионов Sc³⁺, Ga³⁺, In³⁺ и Th⁴⁺, происходит вытеснение протонов оксигрупп оксикислот [42]. Этот факт согласуется с недавними структурными исследованиями [43, 44], показавшими, что, вопреки достаточно распространенному мнению о том, что в комплексообразовании лимонной кислоты участвуют лишь карбоксильные группы, в цитратных комплексах тория(IV) и урана(IV) цитрат-анион связан с катионом металла посредством карбоксильной и находящейся в α-положении по отношению к ней спиртовой групп. Результаты, полученные в представленной работе, соответствуют также данным исследования стехиометрии комплексов церия(IV) с хинной и винной оксикислотами в сульфатной среде [6, 11].

Таблица 2. Константы устойчивости комплексов $[\text{CeQuin}]^{2+}$ (1), $[\text{CeTart}]^0$ (2) и $[\text{CeCit}_2]^{4-}$ (3), определенные методом \dot{D}_0 –рН в нитратной и методом D^0 –рН в перхлоратной средах при $I = 2$, $\lambda = 400$ нм и значениях $c_{\text{Ce}^{4+}} = 5.00 \times 10^{-4}$ моль/л, $c_L = 6.00 \times 10^{-4}$ моль/л, $T = 272.15$ К, $-\dot{D}_\infty^0 = 4.30 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ (1); $c_M = c_L = 2.18 \times 10^{-4}$ моль/л, $T = 295.15$ К, $-\dot{D}_\infty^0 = 3.42 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ (2); $c_M = 1.21 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_L = 5.00 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 295.15$ К, $D_\infty^0 = 0.446$; $c_M = 1.23 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_L = 5.00 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 295.15$ К, $D_\infty^0 = 0.415^*$ (3)

$\text{Ce}^{4+}\text{-Quin}^{2-}\text{-NO}_3^-$			$\text{Ce}^{4+}\text{-Tart}^{4-}\text{-NO}_3^-$			$\text{Ce}^{4+}\text{-Cit}_2^{4-}\text{-ClO}_4^-$		
$-10^3 \dot{D}^0, \text{ c}^{-1}$	рН	$\lg \bar{\beta}_{1y1}$ [л/моль]	$-10^3 \dot{D}^0, \text{ c}^{-1}$	рН	$\lg \bar{\beta}_{1y1}$ [л/моль]	D^0	рН	$\lg \beta_{1y2}$ [л ² /моль ²]
4.00	1.80	24.50	3.29	3.00	35.02	0.415	2.43	45.14
3.70	1.52	24.22	3.29	2.97	35.12	0.405	2.31	45.66
3.50	1.40	24.10	3.26	2.94	35.12	0.395	2.27	45.79
3.35	1.30	24.14	3.15	2.92	34.96	0.385	2.21	45.97
3.30	1.22	24.16	3.15	2.90	34.98	0.375	2.18	46.08
2.50	0.92	24.13	3.02	2.82	33.73	0.355	2.11	46.34
2.15	0.80	24.46	2.80	2.62	34.62	0.365*	2.32*	45.40*
1.25	0.40	24.42	2.20	2.43	34.27	0.340*	2.22*	45.76*
0.85	0.25	24.45	2.03	2.29	34.39	0.320*	2.14*	45.99*
0.15	0.20	24.48	1.90	2.19	34.51	0.280*	2.05*	46.30*

Примечание. $y = 0$, $\lg \bar{\beta}_{101} = 24.31 \pm 0.17$ (1), $\lg \bar{\beta}_{101} = 34.77 \pm 0.31$ (2), $\lg \beta_{102} = 45.84 \pm 0.38$ (3).

Рассчитанные в нитратной среде значения $\lg \beta_{101} = \lg(\beta_1^{\text{ef}} f_2 \omega)$, где $\beta_1^{\text{ef}} = c_1^0 / [(c_M - c_1^0)(c_L - c_1^0)]$, и $\lg \bar{\beta}_{101} = \lg(\bar{\beta}_1^{\text{ef}} f_2 \omega)$, где $\bar{\beta}_1^{\text{ef}} = \bar{c}_1^0 / [(c_M - \bar{c}_1^0) \times (c_L - \bar{c}_1^0)]$, для комплекса $[\text{CeQuin}]^{2+}$ ($\lg \beta_{101} = 24.55 \pm 0.21$, $\lg \bar{\beta}_{101} = 24.31 \pm 0.17$) соответствуют величине $\lg \beta_{101} = \lg(\beta_1^{\text{ef}} f_2 \omega) = 24.41 \pm 0.15$ для $[\text{CeQuin}]^{2+}$, рассчитанному по значению $\lg \beta_{101} = \lg(\beta_1^{\text{ef}} f_2) = 14.93 \pm 0.15$ для комплекса $[\text{CeOHQuin}]^+$ в сульфатной среде [6, 11]. Найденная в нитратной среде величина $\lg \beta_{102} = 45.93 \pm 0.24$ для $[\text{CeCit}_2]^{4-}$ (табл. 1) хорошо согласуется с соответствующей величиной $\lg \beta_{102} = 45.84 \pm 0.38$ для $[\text{CeCit}_2]^{4-}$ в перхлоратной среде (табл. 2).

В работе изучали также кинетическую устойчивость комплексов по отношению к их внутримолекулярному редокс-распаду (табл. 3). Константы скорости первого концентрационного порядка по комплексу $k_{n=1}$ (c^{-1}) рассчитывали дифференциальным кинетическим методом по данным расширенных серий D_0, \dot{D}_0 –рН, D^0, \dot{D}^0 – c_L/c_M [6, 11] согласно уравнению

$$\lg k_{n=1} = \lg(-\dot{D}_0) - \lg(l \epsilon_n c_n^0), \quad (5)$$

где l – толщина поглощающего слоя раствора, $\epsilon_n = D_0^0/c_M$, л/моль – коэффициент экстинкции

комплекса при $c_M \leq c_L$. Табл. 3 демонстрирует увеличение кинетической устойчивости в ряду комплексов $[\text{CeQuin}]^{2+}$, $[\text{CeLact}]^{2+}$, $[\text{CeTart}]^0$ и $[\text{CeCit}_2]^{4-}$ с увеличением их констант устойчивости (табл. 1, 2) в нитратной среде. Сопоставление с сульфатной средой показывает, к примеру, что в нитратной среде кинетическая устойчивость комплекса $[\text{CeQuin}]^{2+}$ к редокс-распаду на два порядка меньше, чем в сульфатной среде ($-\lg k_{n=1} = 0.42 \pm 0.01$ и $-\lg k_{n=1} = 2.50 \pm 0.06$). Это свидетельствует об участии сульфат-анионов фона в образовании данного комплекса и значительной стабилизирующей роли указанных анионов при их координации церием(IV).

На основе полученных усредненных значений $-\lg k_{n=1} \equiv -\lg k_{n=1}$ и $\lg \beta_{101(2)}$ между данными величинами установлено корреляционное соотношение

$$-\lg k_{n=1} = -\lg k_{n=1}^0 + \rho \lg \beta_{101(2)}, \quad (6)$$

со значением $\rho \approx 0.14$, физико-химический смысл которого – прямая корреляция между кинетической устойчивостью к редокс-распаду изученных комплексов и их устойчивостью, характеризуемой значением $\lg \beta_{101(2)}$ в нитратной среде.

В сульфатной среде аналогичная корреляция в рамках изученной авторами реакционной серии² наблюдалась лишь для комплексов церия(IV) с бидентатными органическими лигандами (рис. 5, линия 1). Для лигандов, проявляющих денатность выше двух, как было отмечено выше, уве-

Таблица 3. Константы скорости редокс-распада комплексов [CeQuin]²⁺ (1), [CeLact]²⁺ (2), [CeTart]⁰ (3) и [CeCit₂]⁴⁻ (4) в нитратной среде, определенные методами D_0, \dot{D}_0 -рН и D^0, \dot{D}^0 - c_L/c_M при $I = 2, T = 295.15$ К, $\lambda = 400$ нм и значениях $c_M = 5.00 \times 10^{-4}$ моль/л, $c_L = 6.00 \times 10^{-4}$ моль/л, $D_\infty^0 = 0.217$ (1); $c_M = 6.00 \times 10^{-3}$ моль/л, рН 1.63, $D_\infty^0 = 0.390$ (2); $c_M = c_L = 2.18 \times 10^{-4}$ моль/л, $D_\infty^0 = 0.660$ (3); $c_M = 1.25 \times 10^{-3}$ моль/л, рН 2.44–2.93, $D_\infty^0 = 0.460$ (4)

Ce ⁴⁺ -Quin ²⁻ -NO ₃ ⁻			Ce ⁴⁺ -Lact ²⁻ -NO ₃ ⁻			Ce ⁴⁺ -Tart ⁴⁻ -NO ₃ ⁻			Ce ⁴⁺ -Cit ⁴⁻ -NO ₃ ⁻		
$-10^2 \dot{D}^0,$ с ⁻¹	рН	lg $k_{\kappa=1}$ [с ⁻¹]	$-\dot{D}^0,$ с ⁻¹	$-\lg c_L,$ [МОЛЬ/Л]	lg $k_{\kappa=1}$ [с ⁻¹]	$-10^3 \dot{D}^0,$ с ⁻¹	рН	lg $k_{\kappa=1}$ [с ⁻¹]	$-10^4 \dot{D}^0,$ с ⁻¹	$-\lg c_L,$ [МОЛЬ/Л]	lg $k_{\kappa=1}$ [с ⁻¹]
8.45	2.44	-0.41	0.110	-2.14	-0.51	3.35	3.07	-2.29	3.13	-1.81	-3.17
8.16	2.11	-0.42	0.110	-2.07	-0.51	3.46	3.02	-2.28	2.60	-1.82	-3.25
8.09	2.00	-0.42	0.120	-2.02	-0.49	3.34	3.00	-2.45	3.62	-1.85	-3.10
7.84	1.70	-0.42	0.150	-1.92	-0.41	3.34	2.97	-2.29	4.10	-1.86	-3.05
6.44	1.22	-0.43	0.120	-1.87	-0.51	3.33	2.94	-2.44	4.51	-1.88	-3.01
6.02	1.10	-0.43	0.130	-1.82	-0.45	3.34	2.92	-2.29	4.64	-1.90	-2.99
4.92	0.80	-0.43	0.130	-1.74	-0.47	3.25	2.90	-2.20	4.85	-1.96	-2.98
4.17	0.70	-0.43	0.130	-1.62	-0.47	3.46	2.82	-2.30	5.67	-2.00	-2.91

Примечание. $-\lg k_{\kappa=1} = 0.42 \pm 0.01$ (1), $-\lg k_{\kappa=1} = 0.48 \pm 0.03$ (2), $-\lg k_{\kappa=1} = 2.32 \pm 0.08$ (3), $-\lg k_{\kappa=1} = 3.06 \pm 0.11$ (4).

личение констант устойчивости комплексов не сопровождалось увеличением их кинетической устойчивости [6, 11, 33] (рис. 5, линия 2)³. Последнее можно объяснить высокой конкурирующей способностью сульфат-анионов сернокислой среды при образовании смешанолигандных комплексов типа $[CeOH(SO_4)_3 L]^{(3+k)-}$, приводящей к вхождению во внутреннюю координационную сферу комплекса не более двух функциональных групп полидентатного органического лиганда, поскольку КЧ(Ce^{IV}) = 9 [45]. Не вошедшие во внутреннюю координационную сферу функциональные группы лиганда, вероятно, уже не влияют на скорость внутрисферного переноса электрона в комплексе. В отличие от сернокислой среды, в азотно- и хлорнокислой средах анионы фона образуют с катионом церия(IV) внешнесферные комплексы [11] и практически не препятствуют полному координационному насыщению внутренней сферы функциональными группами полидентатного лиганда, а также до-

полнительной стабилизации этими группами неустойчивого с.о. +4 церия (рис. 5, линия 3).

Отметим, что величина ρ являющаяся аналогом так называемой “реакционной константы” в уравнениях Бренстеда, Гаммета, Тафта, не меняется при переходе от сульфатной (рис. 5, линия 1) к нитратной среде (рис. 5, линия 3). Различие между линиями 1 и 3 сводится к различию в значении их интерсепта ($\lg k_{\kappa=1}^0 \approx 0.7$ и $\lg k_{\kappa=1}^0 \approx 3.21$ соответственно). Преобразование уравнения (6), имеющего вид, подобный уравнению Бренстеда, к виду, подобному уравнению Гаммета–Тафта [46]

$$-\lg(k_{\kappa=1}/\lg k_{\kappa=1}^0) = \rho \lg \beta_{101(2)}, \quad (7)$$

приводит к слиянию линий 1 и 3 и совпадению линии 2 с осью абсцисс (рис. 6). Полученная корреляция вида (7) справедлива для обеих сред и реакционной серии, включающей помимо бидентатных лигандов также лиганды высшей дентатности. Его реакционная константа ρ характеризует чувствительность величины $-\lg(k_{\kappa=1}/\lg k_{\kappa=1}^0)$ к структурным изменениям лигандов в рамках изученной реакционной серии. Тот факт, что значения $-\lg(k_{\kappa=1}/\lg k_{\kappa=1}^0)$ и $\lg \beta_{101(2)}$, определенные в различных средах, подчиняются одному и тому же корреляционному уравнению, подтверждает корректность их определения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, мы приходим в выводу о том, что наблюдавшийся в сульфатной среде эффект

² Серия состояла из шавелевой H₂Oxal, малоновой H₂Maln, янтарной H₂Succ, глутаровой H₂Glut дикарбоновых кислот, хинной, яблочной H₃Malt, лимонной и винной оксикарбоновых кислот, а также предельных многоатомных спиртов – глицерина Gluc, ксилита Cysl и сорбита Sorb.

³ Линии 1, 2 рис. 5 построены по значениям $\lg \beta_{myl} = \lg(\beta_{mn}^{ef} f_k^n)$ для $[Ce_m H_y L_n]^{4m+y-nk}$, рассчитанным в настоящей работе с использованием функции ω для сульфатной среды на основе значений $\lg \beta_{myl} = \lg(\beta_{mn}^{ef} f_k^n)$ для $[(CeOH)_m H_y L_n]^{3m+y-nk}$ из [11, 30].

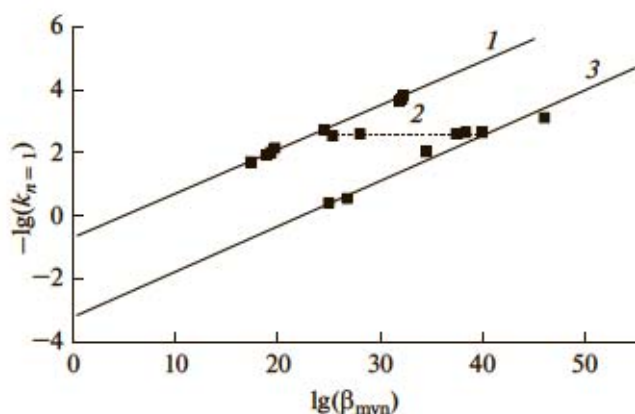


Рис. 5. Линейные корреляции между усредненными значениями $-\lg k_{n=1}$ и $\lg \beta_{\text{myn}}$: 1 – для $[\text{CeOxal}]^{2+}$, $[\text{CeMaln}]^{2+}$, $[\text{CeSucc}]^{2+}$, $[\text{CeGlut}]^{2+}$, $[\text{CeQuin}]^{2+}$, $[\text{CeH}_2\text{Citri}]^{2+}$, $[\text{CeGlyc}]^{2+}$, $[\text{CeCsyl}]^{2+}$, $[\text{CeSorb}]^{2+}$, 2 – для $[\text{CeMalt}]^+$, $[\text{CeTart}]^0$, $[\text{Ce}_2\text{Tart}]^{4+}$, $[\text{CeH}_4\text{Citri}_2]^0$ (слева направо) в сульфатной среде; 3 – для $[\text{CeQuin}]^{2+}$, $[\text{CeLact}]^{2+}$, $[\text{CeTart}]^0$ и $[\text{CeCitri}_2]^{4-}$ (слева направо) в нитратной среде.

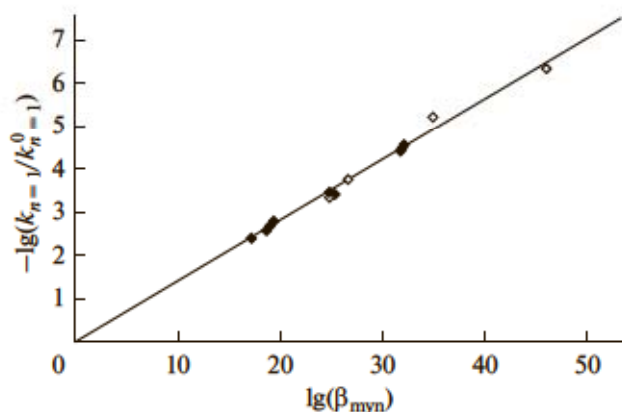


Рис. 6. Линейная корреляция между усредненными значениями $-\lg(k_{n=1}/k_{n=1}^0)$ и $\lg \beta_{\text{myn}}$ в сульфатной и нитратной средах для $[\text{CeOxal}]^{2+}$ (SO_4^{2-}), $[\text{CeMaln}]^{2+}$ (SO_4^{2-}), $[\text{CeSucc}]^{2+}$ (SO_4^{2-}), $[\text{CeGlut}]^{2+}$ (SO_4^{2-}), $[\text{CeQuin}]^{2+}$ (SO_4^{2-}), $[\text{CeQuin}]^{2+}$ (NO_3^-), $[\text{CeH}_2\text{Citri}]^{2+}$ (SO_4^{2-}), $[\text{CeLact}]^{2+}$ (NO_3^-), $[\text{CeGlyc}]^{2+}$ (SO_4^{2-}), $[\text{CeCsyl}]^{2+}$ (SO_4^{2-}), $[\text{CeSorb}]^{2+}$ (SO_4^{2-}), $[\text{CeTart}]^0$ (NO_3^-) и $[\text{CeCitri}_2]^{4-}$ (NO_3^-) (слева направо).

независимости кинетической устойчивости комплексов от величин констант их устойчивости для лигандов с дентатностью выше двух (рис. 5, линия 2) характерен именно для сульфатной среды. При отсутствии (или слабой) конкуренции между анионами фона и органическим лигандом за ком-

плексообразователь (нитратная, перхлоратная среды) обратная корреляция между константами скорости редокс-распада и константами устойчивости комплексов церия(IV), имеющих, согласно [27–31], преимущественно ионный тип связи, носит, по-видимому, достаточно распространенный характер [см., например, 6, 11, 31, 33] (рис. 5, линии 1 и 3; рис. 6). Установленные корреляционные соотношения типа (6) и (7) представляют собой проявление принципа линейных соотношений свободных энергий в координационной химии и могут быть использованы в ней для количественного описания окисления органических лигандов ионами переходных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cerium: Molecular Structure, Technological Applications and Health Effects / Eds. Izyumov A., Plaksin G. N.Y.: Nova Science Publishers, Inc., 2013. 235 p.
2. Voskresenskaya O.O., Skorik N.A., Yuzhakova Yu.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 4. P. 627. [Воскресенская О.О., Скорик Н.А., Южакова Ю.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 4. С. 601.] <https://doi.org/10.1134/S0036024417040318>
3. Szymański J.K., Temprano-Coleto F., Pérez-Mercader J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 6713. <https://doi.org/10.1039/c4cp05693k>
4. Voskresenskaya O.O., Skorik N.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 10. P. 1821. [Воскресенская О.О., Скорик Н.А. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 10. С. 1619.]
5. Levin J.R., Dorfner W.L., Carroll P.J. et al. // Chem. Sci. 2015. V. 6. № 12. P. 6925. <https://doi.org/10.1039/c5sc02607e>
6. Voskresenskaya O. Kinetic and Thermodynamic Stability of Cerium(IV) Complexes with a Series of Aliphatic Organic Compounds. N.Y.: Nova Science Publishers, Inc., 2013. 171 p.
7. Tandom P.K., Khanam S.C., Singh S.B. // Open Catal. 2012. V. 5. P. 1.
8. Behrle A.C., Levin J.R., Kim J.E. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 2693. <https://doi.org/10.1039/c4dt01798f>
9. Sroor F.M.A., Edelmann F.T. // The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications / Ed. Atwood R. Chichester: Wiley, 2012. P. 321.
10. Solola L.A., Zabula A.V., Dorfner W.L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 22. P. 6928.
11. Воскресенская О.О., Скорик Н.А. Термодинамические и кинетические аспекты образования и редокс-распада комплексов церия(IV) с рядом гидроксилсодержащих органических соединений. Томск: НТЛ, 2011. 220 с.
12. Petrova N., Todorovsky D., Angelova S. et al. // J. Alloys Compd. 2008. V. 454. № 1. P. 491. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.005>
13. Pat CA2775962C(en) (2017).
14. Ma L., Wang Q., Man W.L. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 17. P. 5246.

15. *Jakupec M.A., Unfried P., Keller B.K.* // *Rev. Physiol., Biochem. Pharmacol.* 2005. V. 153. P. 101.
<https://doi.org/10.1007/s10254-004-0024-6>
16. *Yamatoto Y., Mori M., Aiba Y. et al.* // *Nucleic Acids Res.* 2007. V. 35. № 7. P. e53(3).
17. *Sumaoka J., Chen W., Kitamura Y. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2006. V. 408–412. P. 391.
18. *Щербаков А.Б., Иванова О.С., Спивак Н.Я. и др.* Синтез и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия. Томск: Издательский дом Томского гос. ун-та, 2016. 474 с.
19. *Shcherbakov A.B., Zholobak N.M., Usatenko A.V. et al.* // *Biotechnologia Acta.* 2011. V. 4. № 1. P. 9. [*Щербаков А.Б., Жолобак Н.М., Иванов В.К. и др.* // *Биотехнология.* 2011. Т. 4. № 1. С. 9.]
20. Pat WO 2008/030805 (2008).
21. US Pat # 9,962,406 (2016).
22. Pat WO/2015/058037 (2015).
23. *Hancock M.L., Grulke E.A., Yokel R.* // *Proc. 2018 AIChE Annual Meeting.* Pittsburg, PA, 2018. 405a.
24. *Kovacheva P., Todorovsky D., Mirchev N.* // *Machines. Technologies. Materials.* 2018. V. 12. № 1. P. 37.
25. *Milenković I., Rabotić K., Matović B. et al.* // *J. Serb. Chem. Soc.* 2018. V. 83. № 6. P. 745.
<https://doi.org/10.2298/JSC171205031M>
26. *Piro N.A., Robinson J.R., Walsh P.J. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 260. P. 21.
27. Координационная химия редкоземельных элементов / Под ред. Спицына В.И., Мартыненко Л.И. М.: Изд-во МГУ, 1979. 254 с.
28. *Киселев Ю.М., Добрынина Н.А.* Химия координационных соединений. М.: Академия, 2007. 352 с.
29. *Kiselev Yu.M.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2002. V. 47. № 4. P. 473. 2018. V. 88. № 4. P. 721. [*Киселев Ю.М.* // *Журн. неорган. химии.* 2002. Т. 47. № 4. С. 540.]
<https://doi.org/10.1134/S1070363218040163>
30. *Voskresenskaya O.O., Skorik N.A., Yuzhakova Yu.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* [*Воскресенская О.О., Скорик Н.А., Южакова Ю.В.* // *Журн. общ. химии.* 2018. Т. 88. № 4. С. 640.]
31. *Voskresenskaya O.O., Skorik N.A., Stepanova N.V.* // *Russ. J. Appl. Chem. A.* 2016. V. 89. № 11. P. 1747. [*Воскресенская О.О., Скорик Н.А., Степанова Н.В.* // *Журн. прикл. химии.* 2016. Т. 89. № 11. С. 1375.]
<https://doi.org/10.1134/S1070427216110033>
32. *Voskresenskaya O.O., Naprienko E.N., Skorik N.A.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 4. P. 511. [*Воскресенская О.О., Наприенко Е.Н., Скорик Н.А.* // *Журн. неорган. химии.* 2019. Т. 64. № 4. С. 405.]
<https://doi.org/10.1134/S003602361904020X>
33. *Voskresenskaya O.O., Skorik N.A.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 83. № 6. P. 945. [*Воскресенская О.О., Скорик Н.А.* // *Журн. физ. химии.* 2009. Т. 83. № 6. С. 1079.]
34. *Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А. и др.* Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наукова думка, 1966. 493 с.
35. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические реактивы. М.: Химия, 1974. С. 393.
36. *Kolthoff I.M. et al.* *Volumetric Analysis.* N.Y.: Interscience, 1957. 714 p.
37. *Кумок В.Н., Скорик Н.А.* Лабораторные работы по химии комплексных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1983. С. 136.
38. *Добрынина Н.А., Мартыненко Л.И.* // *Проблемы современной химии координационных соединений / Под ред. Буркова К.А. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. С. 98.*
39. *Everett K.G., Skoog D.A.* // *Anal. Chem.* 1971. V. 43. № 12. P. 1541.
40. *Смелов В.С., Верещагин Ю.И.* // *Журн. неорган. химии.* 1964. Т. 9. № 12. С. 2775.
41. *Скорик Н.А., Чернов Е.Б.* Расчеты с использованием персональных компьютеров в химии комплексных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 2009. 90 с.
42. *Скорик Н.А., Артиш А.С.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 1985. V. 30. № 8. С. 1994. [*Skorik N.A., Artich A.S.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 1985. V. 30. № 8. С. 1192.]
43. *Thuéry P.* // *Cryst. Eng. Comm.* 2008. V. 10. P. 79.
44. *Felmy A.R., Cho H., Dixon D.A. et al.* // *Radiochim. Acta.* 2006. V. 94. P. 205.
<https://doi.org/10.1524/ract.2006.94.4.205>
45. *Casari V.M., Lander V.* // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2007. V. 6. № 4. P. i25.
46. *Жданов Ю.А., Минкин В.И.* Корреляционный анализ в органической химии. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростов. ун-та, 1966.