

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.341.2:544.431.24:546.655.4:661.746.5

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ
ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЦЕРИЕМ(IV) ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ И КИНЕТИКА
ИХ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО РЕДОКС-РАСПАДА

© 2023 г. О. О. Воскресенская^{a,*}, Н. А. Скорик^b

^aОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

^bТомский государственный университет, Томск, Россия

*e-mail: voskr@jinr.ru

Поступила в редакцию 17.08.2022 г.

После доработки 17.08.2022 г.

Принята к публикации 26.09.2022 г.

Спектрофото-, рН-метрическим и кинетическим методами при ионной силе $I = 2$ в интервалах рН 1–3 сернокислой среды и $T = 290.15–303.15$ К изучены термодинамические и кинетические характеристики церий(IV)–цитратных комплексов, образующихся на первой стадии окисления церием(IV) лимонной кислоты. Установлены их состав, форма присутствия в них органического лиганда, определены термодинамические параметры их образования и кинетические параметры внутрикомплексного редокс-распада. Рассмотрена наиболее вероятная схема начальных стадий протекающего в системе редокс-процесса, установлены закон его скорости и ассоциированный с ним реакционный механизм. Проведено сопоставление с результатами исследования других систем церия(IV) с окси- и дикарбоновыми кислотами.

Ключевые слова: термодинамика, кинетика, растворы, комплексы, церий, оксикарбоновые кислоты

DOI: 10.31857/S0044453723040337, **EDN:** TJMWUQ

Взаимодействия церия(IV) с 3-гидрокси-3-карбоксо-пентандиовой (лимонной) кислотой, а также с другими оксикарбоновыми и дикарбоновыми кислотами, является областью активных исследований в связи с широким применением церия(IV) в различных областях химии и технологии как комплексообразователя, одноэлектронного окислителя [1–4], катализатора и фотокатализатора многочисленных реакций [5–9], а также в связи с биологическим и промышленным значением лимонной кислоты и ее применением для решения широкого спектра задач био-, нанотехнологии и наномедицины [10–15]. Так, хорошо известны использование системы церий(IV) – лимонная кислота в аналитической практике для количественного определения церия(IV) [16] и лимонной кислоты [17]; применение цитрата церия(IV) в качестве ингибитора коррозии [18]; получение ультрамалых наночастиц диоксида церия(IV), стабилизированных лимонной кислотой, через промежуточное образование церий(IV)-цитратных комплексов [19, 20]; неврологическая, гематологическая и антиканцерогенная активность комплексов церия(IV) с лимонной кислотой [21]. Однако кинетика и механизм взаимодействия компонентов данной системы, а также свойства комплексных цитратов церия(IV), еще

далеко не изучены. Известно, что окисление сульфатом церия(IV) лимонной, малоновой [22], щавелевой [23] и других ди- и оксикарбоновых кислот рассматривают как первую стадию активно изучаемой [24, 25] автоколебательной реакции Белоусова–Жаботинского (БЖ-реакции), детальный механизм которой чрезвычайно сложен и не полностью понят вследствие неполной информации о многочисленных образующихся в процессе данной реакции интермедиатах. Так, в частности, участие промежуточных комплексов церия(IV) с малоновой кислотой и ее производными в БЖ-реакции долгое время постулировалось [26, 27] и получило подтверждение [28], тогда как вопрос об интермедиатном механизме церий(IV)-цитратной реакции как части БЖ-реакции по-прежнему не изучен.

Предварительно система церий(IV)-лимонная кислота была исследована с термодинамической [29–31] и кинетической [32–34] точек зрения. Авторы [29] пришли к заключению о невозможности определения констант устойчивости цитратных комплексов церия(IV) по спектрофотометрическим данным, так как церий окисляет лимонную кислоту. Однако потенциометрически, без учета редокс-распада этих комплексов и установления формы присутствия в них лимон-

ной кислоты, предварительную оценку величинам констант устойчивости моно- и бискомплексов церия(IV) с лимонной кислотой ($M : L = 1 : 1, 1 : 2$) авторам дать удалось. В [30, 31] величина константы устойчивости монокомплекса $MCitr^{q-x}$ ($M^{q+} = Ce^{4+}$ [30], $CeOH^{3+}$ [31]; $x = 2$) была уточнена с учетом его редокс-распада и числа вытесняемых при его образовании протонов. Однако в [30, 31], как и в большинстве исследований комплексных цитратов ML^{q-x} ($M^{q+} = Ce^{4+}, CeOH^{3+}, An^{4+}$) предполагалось, что лимонная кислота ведет себя при комплексообразовании как дикарбоновая кислота, тогда как последующие структурные исследования показали, что цитрат-анион $Citr^{2-}$ координируется катионом металла M^{q+} посредством карбоксильной и находящейся в α -положении гидроксильной групп [35, 36], что должно приводить к значительному повышению устойчивости этих соединений. Что касается работ [32–34], то на основании кинетических данных в них постулируется образование достаточно стабильных хелатных промежуточных церий(IV)-цитратных комплексов ($M : L = 1 : 1$) при окислении лимонной кислоты. Из указанных работ наиболее информативна [32], где дан анализ более ранних работ, отмечена невозможность определения состава данного комплекса методом Жоба (изомольярных серий) из-за его быстрого редокс-распада, проведено сравнение кинетики окисления церием(IV) лимонной и малоновой кислот, предположено возрастание вклада свободнорадикального пути в процесс при уменьшении устойчивости промежуточного комплекса и увеличении избытка карбоновой кислоты. В контексте более сложных систем система $Ce^{4+}-SO_4^{2-}-H_2Citr$ рассмотрена, например, в [18–22]. В связи с недостатком информации о свойствах промежуточных комплексов редокс-процессов указанного типа, представляют интерес кинетические обобщения термодинамических методов исследования комплексообразования и кинетические аналоги этих методов для изучения состава и свойств комплексов металлов переменной валентности, а также кинетики и механизма редокс-процессов, в которых эти комплексы играют роль промежуточных комплексов [28, 31]. В представленной работе эти методы применены к исследованию системы $Ce^{4+}-SO_4^{2-}-H_2Citr$ более сложной, чем в [28, 31].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали дважды перекристаллизованную лимонную кислоту марки “х.ч.” и тетрагидрат сульфата церия(IV) $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ квалификации “ч.д.а.”. Определенную величину

ионной силы $I = 2$ растворов создавали сульфатом аммония (“ч.д.а.”). Концентрацию растворов кислоты уточняли рН-метрическим титрованием раствором NaOH, не содержащим иона CO_3^{2-} . Содержание церия(IV) в свежеприготовленном растворе сульфата церия(IV) определяли обратным титрованием солью Мора в присутствии ферроина перед началом эксперимента и по его окончании.

Временем начала реакции $\tau = 0$ считали момент переворачивания сосуда-смесителя, в который помещали исходные компоненты. Начальную величину оптической плотности реакционной смеси D^0 находили линейной экстраполяцией кинетических кривых в координатах $\lg D - \tau$ к начальному времени $\tau = 0$. Начальную скорость наблюдаемого редокс-процесса $-\dot{D}^0 \equiv \partial D / \partial \tau$, s^{-1} , оценивали методом конечных разностей по тангенсу угла наклона прямой $(D^0 - D^i) / (\tau^0 - \tau^i) = \text{const}$ в тех же координатах, а также рассчитывали посредством линейного МНК. Начальную равновесную концентрацию промежуточного комплекса ML_n определяли по формулам $c_n^0 = (D^0 - D_M) / (D_\infty^0 - D_M) = \alpha_n^0 c_M$, $\bar{c}_n^0 = (\dot{D}^0 - \dot{D}_M) / (\dot{D}_\infty^0 - \dot{D}_M) c_M = \bar{\alpha}_n^0 c_M$ ($c_M \leq c_L$) при использовании термодинамических методов и их кинетических аналогов, соответственно (D_M — оптическая плотность раствора иона металла, $\dot{D}_M \approx 0$ — скорость ее изменения, c_M и c_L — концентрации исследуемых растворов церия(IV) и лимонной кислоты, α_n^0 ($\bar{\alpha}_n^0$) — выход комплекса в момент времени $\tau = 0$). Знак черты над символом здесь и далее означает величину, определенную кинетическим методом. Максимальное значение оптической плотности реакционной смеси D_∞^0 и скорости ее изменения $-\dot{D}_\infty^0$, s^{-1} , находили из зависимостей $1/D^0 - 1/c_L$, $1/\dot{D}^0 - 1/c_L$, $D^0 - c_L/c_M$, $\dot{D}^0 - c_L/c_M$.

Регистрацию оптической плотности D растворов осуществляли регистрирующим спектрофотометром SPECORD UV VIS с термостатируемым блоком и фотоэлектроколориметром KF-5, оснащенным регистрирующим устройством МЭА-4 и термостатируемой ячейкой, на длине волны 400 нм, где наблюдалось наибольшее приращение разности $\Delta D^0 = D^0 - D_M$ с увеличением pH. Измерение pH в смеси компонентов проводили прецизионным pH-метром DATA METER. Молярное отношение металл : лиганд в комплексах, образующихся в момент смешения компонентов реакционной смеси, определяли с помощью модифицированных методов молярных отношений, изомольярных серий и их кинетических

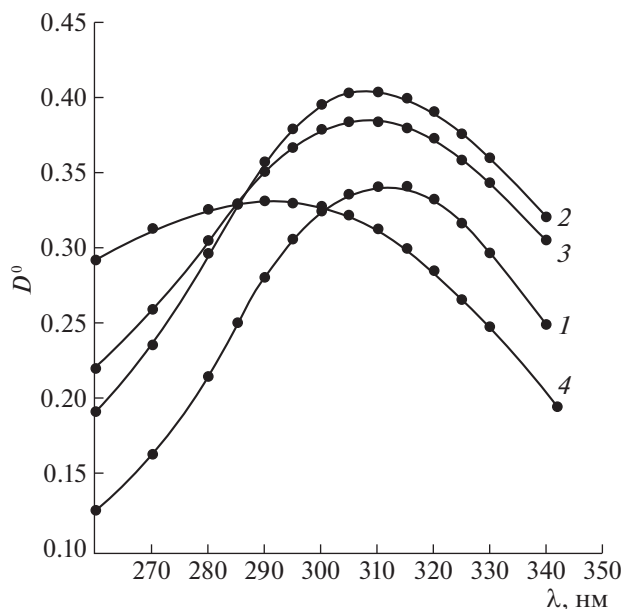


Рис. 1. Спектры поглощения системы $\text{Ce}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{Cit}$ в момент $\tau = 0$ при $I = 2$, $T = 298.15 \text{ K}$ (1–4) и значениях $c_M = 2.2 \times 10^{-4}$ моль/л, $c_L = 0$, pH 2.0 (1), $c_M = c_L = 2.2 \times 10^{-4}$ моль/л (2–4), pH 2.0 (2), 2.3 (3) и 3.5 (4).

аналогов по диаграммам свойство–состав [28]. В расчетах использовали значения логарифмов констант протонизации аниона лимонной кислоты Cit^{2-} : $\lg B_1 = \lg \kappa_1 = 14.60$ [37], $\lg B_2 = \lg B_1 + \lg \kappa_2 = 17.44$ [38] ($\lg \kappa_i$ – ступенчатые константы протонизации).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектрофотометрическое исследование системы $\text{Ce}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{Cit}$ свидетельствует об образовании в ней в момент смешения реагентов нового соединения (рис. 1, линии 1, 2). Наличие в спектрах поглощения изобестической точки ($\lambda_{\text{max}} = 287 \text{ nm}$) указывает на возможность присутствия в ней в области pH 2–3 как минимум двух видов комплексов (рис. 1, линии 2–4).

Результаты установления состава образующихся в системе в момент $\tau = 0$ комплексов кинетическими аналогами методов изомольных серий и молярных отношений (рис. 2) подтверждают результаты спектрофотометрического исследования. Они позволяют сделать вывод об образовании в системе в области pH 1.4–2.3 промежуточного церий(IV)-цитратного комплекса с молярным отношением металл : лиганд = 1 : 1 и о доминировании в ней при pH ≥ 2.4 комплекса с молярным отношением металл : лиганд = 1 : 2. Ре-

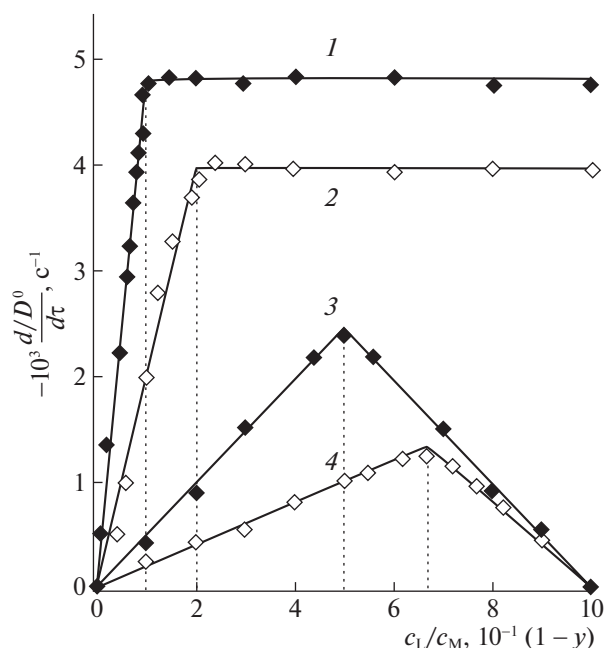
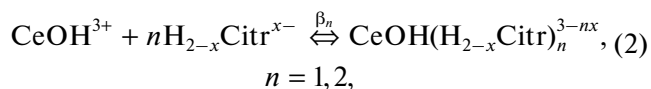
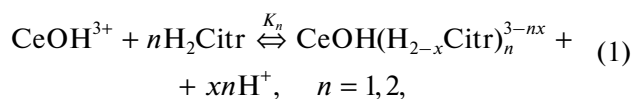


Рис. 2. Определение молярного отношения металл : лиганд в цитратных комплексах церия(IV) с помощью кинетических аналогов методов молярных отношений (1, 2) и изомольных серий (3, 4) при $I = 2$, $T = 298.15 \text{ K}$, $\lambda = 400 \text{ nm}$, $l = 1 \text{ cm}$ и значениях pH 2.23, $c_M = 2.85 \times 10^{-3}$ моль/л (1), pH 2.75, $c_M = 2.50 \times 10^{-3}$ моль/л (2), $c_{M+L} = 1.00 \times 10^{-3}$ моль/л, pH 1.4 (3), $c_{M+L} = 4.00 \times 10^{-3}$ моль/л, pH 2.4 (4); y – молярная доля лиганда.

зультаты установления состава церий(IV)-цитратных комплексов в системе согласуются со сделанными на основе потенциометрических измерений выводами работы [29] об образовании в этой системе комплексов состава $M : L = 1 : 1$, $1 : 2$.

Число протонов ($z = xn$), вытесненных из молекул лимонной кислоты ионом церия(IV) при установлении равновесий



$$K_n = \beta_n^{\text{ef}} [\text{H}^+]^{xn}, \quad \beta_n = \beta_n^{\text{ef}} f_x^n, \quad f_x = 1 + \sum_{i=1}^x B_i [\text{H}]^i, \quad (3)$$

оценивали численно и графически как угловые коэффициенты зависимости

$$\lg \beta_n^{\text{ef}} = \lg K_n + x \text{pH} \quad (4)$$

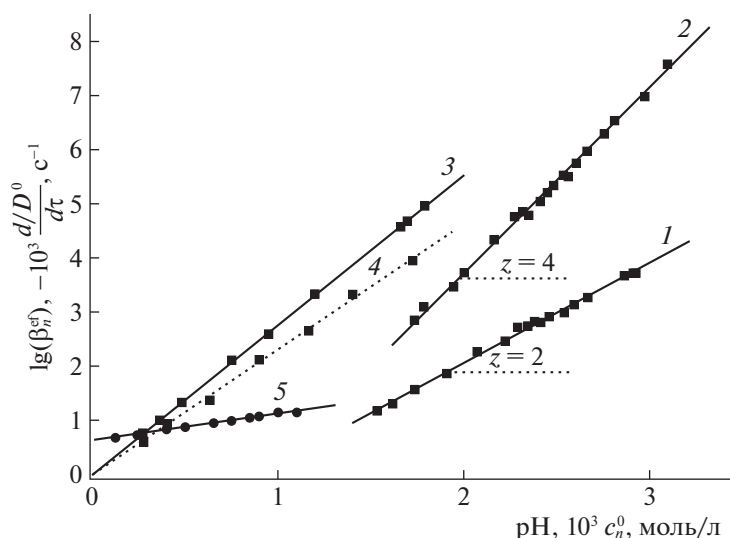


Рис. 3. Диаграммы: $\lg \beta_n^{\text{ef}} - xnpH$, $n = 1$ (1), 2 (2), при $I = 2$, $T = 298.15$ K, $\lambda = 400$ нм, $l = 1$ см; $-\dot{D}^0 - c_n^0$, $n = 1$ (3), 2 (4), для систем $\text{Ce}^{4+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{L}$, $\text{L} = \text{H}_2\text{Citric}$ (1–4), $\text{L} = \text{H}_2\text{Ox}$ (5).

в рамках методов $D^0, \dot{D}^0 - pH$, $D^0 - pH$ [28]. Эффективные (зависящие от pH) константы устойчивости рассчитывали по уравнениям $\beta_n^{\text{ef}} = c_n^0 / [(c_M - c_n^0)(c_L - c_n^0)]$, $\bar{\beta}_n^{\text{ef}} = \bar{c}_n^0 / [(c_M - \bar{c}_n^0)(c_L - \bar{c}_n^0)]$. В качестве формы присутствия церия(IV) в исследуемых комплексах согласно ряду работ ([39, 40] и др.) была принята моногидроксоформа $\text{CeOH}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ (далее используем сокращенное обозначение CeOH^{3+}). Как следует из анализа зависимости (4), ион CeOH^{3+} вытесняет из каждой молекулы лимонной кислоты при образовании комплексов $\text{CeOH}(\text{H}_{2-x}\text{Citric})_n^{3-nx}$ ($n = 1, 2$) по два протона (рис. 3, линии 1, 2; табл. 1–3)¹.

Для равновесий (1), (2) и найденных значений n , x концентрационные константы равновесий (3) и изменение свободной энергии Гиббса рассчитывали для каждой точки зависимостей $\lg K_n = \lg \beta_n^{\text{ef}} - xnpH$, $\lg \beta_n = \lg \beta_n^{\text{ef}} + \lg f_x^n$, $\Delta G_n \approx -RT \ln K_n$, где $R = 8.314$ Дж моль⁻¹ K⁻¹ – универсальная газовая постоянная, с последующим усреднением полученных значений по данным серий $D^0, \dot{D}^0 - pH$, $D^0, \dot{D}^0 - c_L/c_M$, $\dot{D}^0, D^0 - c_L/c_M$, $D^0 - pH$ (табл. 1–3). Доверительный интервал

для усредненных значений параметров рассчитывали с доверительной вероятностью 0.95 при объеме выборки $N \approx 34$. Усредненные величины $\lg \beta_1 = 15.87 \pm 0.08$, $\lg \beta_2 = 30.30 \pm 0.19$, полученные указанными выше методами, подтверждаются величинами $\lg \beta_1 = 15.95$, $\lg \beta_2 = 30.40$, найденными прямым поисковым методом Хука–Дживса [42] при минимизации стандартного отклонения значения функции $\Delta = \epsilon_1 \beta_1 [\text{Citric}^{2-}] + \epsilon_2 \beta_2 [\text{Citric}^{2-}]^2 - \bar{\epsilon} \beta_1 [\text{Citric}^{2-}] - \bar{\epsilon} \beta_2 [\text{Citric}^{2-}]^2$, где ϵ_n ($n = 1, 2$), л/(моль см), – коэффициент экстинкции комплекса; $\bar{\epsilon}$, л/(моль см), – средний коэффициент экстинкции раствора.

Расчет величин логарифмов констант скорости внутримолекулярного редокс-распада комплексов с использованием расширенных термодинамических методов $D^0, \dot{D}^0 - pH$, $D^0, \dot{D}^0 - c_L/c_M$:

$$\begin{aligned} \lg k_n &= \lg k_n^{\text{obs}} - \lg(l\epsilon_n^{\text{ex}}), \\ \lg k_n^{\text{obs}} &= \lg(-\dot{D}^0) - \lg c_n^0, \end{aligned} \quad (5)$$

и их кинетических аналогов $\dot{D}^0, D^0 - pH$, $\dot{D}^0, D^0 - c_L/c_M$:

$$\begin{aligned} \lg \bar{k}_n &= \lg(k_n^{\text{obs}})^{\text{ex}} - \lg(l\bar{\epsilon}_n^{\text{ex}}), \\ \lg(k_n^{\text{obs}})^{\text{ex}} &= \lg \dot{D}^0 - \lg c_M \end{aligned} \quad (6)$$

проводили по уравнениям (5), (6). Здесь l , см, – толщина поглощающего слоя раствора; ϵ_n^{ex} ($n = 1, 2$), л/(моль см), – экспериментально определенные коэффициенты экстинкции комплексов,

¹ Согласно [41], формулу $\text{CeOH}(\text{H}_{2-x}\text{Citric})_n^{3-nx}$ следует рассматривать как сокращенное обозначение брутто-формулы $(\text{CeOH})_m(\text{Citric})_{nm}^{(3-2n)m}$ ($n, m = 1, 2$). Этот брутто-комплекс может представлять собой смесь частиц или совпадать с одной из частиц, доминирующей в смеси.

Таблица 1. Термодинамические и кинетические характеристики комплекса CeONHCitr^+ , определенные расширенным методом $D^0, \dot{D}^0 - \text{pH}$ при $c_M = c_L = 3 \times 10^{-3}$ моль/л, $I = 2$, $T = 298.15$ К, $D_\infty^0 = 0.700$, $-\dot{D}_\infty^0 = 8.9 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $\lambda = 400$ нм, $l = 1$ см

$10\Delta D^0$	$-10^3 \Delta \dot{D}^0, \text{ с}^{-1}$	pH	$\lg \beta_1^{\text{ef}}$	$\lg \beta_1$	$-\lg K_1$	$\Delta G_1, \text{ кДж/моль}$	$10^3 c_1^0, \text{ моль/л}$	$-\lg k_1^{\text{obs}}$	$-\lg k_1$
0.20	0.76	1.52	1.17	15.66	1.87	10.67	0.27	0.45	1.92
0.27	0.99	1.61	1.31	15.63	1.91	10.90	0.36	0.44	1.93
0.45	1.34	1.73	1.57	15.67	1.89	10.79	0.36	0.45	1.92
0.84	2.10	1.90	1.86	15.62	1.94	11.07	0.75	0.45	1.92
1.59	2.61	2.06	2.28	15.73	1.84	10.50	0.94	0.44	1.93
1.93	3.30	2.21	2.45	15.63	1.97	11.25	1.19	0.44	1.93
2.41	4.67	2.28	2.71	15.76	1.85	10.56	1.69	0.44	1.93
2.59	4.92	2.33	2.74	15.71	1.92	10.96	1.78	0.44	1.93
2.69	4.56	2.37	2.82	15.72	1.92	10.96	1.65	0.44	1.93

Примечание: Величина $z = 2$, $\lg \beta_1 = 15.68 \pm 0.05$, $-\lg K_1 = 1.90 \pm 0.04$, $\Delta G_1 \approx 10.85 \pm 0.24$ кДж/моль, $-\lg k_1^{\text{ex}} = 1.94$, $-\lg k_1^{\text{obs}} = 0.44 \pm 0.02$, $-\lg k_1 = 1.92 \pm 0.02$.

Таблица 2. Термодинамические, кинетические и оптические характеристики комплекса CeONHCitr^+ , определенные методами $D^0, \dot{D}^0 - c_L/c_M$ (1), $\dot{D}^0, D^0 - c_L/c_M$ (2) при $c_M = 2.85 \times 10^{-3}$ моль/л, pH 2.23, $I = 2$, $T = 298.15$ К, $D_\infty^0 = 0.770$, $-\dot{D}_\infty^0 = 8.3 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $\lambda = 400$ нм

$10\Delta D^0$	$-10^3 \Delta \dot{D}^0, \text{ с}^{-1}$	$10^3 c_L, \text{ моль/л}$	$10^3 c_1^0, \text{ моль/л}$	$\lg \beta_1$	$-\lg k_1^{\text{obs}}$	$-\lg k_1$	$10^3 \bar{c}_1^0, \text{ моль/л}$	$\lg \bar{\beta}_1$	$\lg \bar{\epsilon}_1$	$-\lg \bar{k}_1$
1.80	2.75	0.59	0.65	16.03	0.46	1.95	0.93	15.99	2.42	1.95
2.15	3.26	2.07	1.15	16.03	0.45	1.96	1.10	15.97	2.42	1.95
2.55	3.65	2.49	1.36	16.07	0.43	1.98	1.23	15.94	2.44	1.97
2.80	3.90	2.91	1.49	16.05	0.42	1.99	1.32	15.90	2.45	1.98
3.09	4.13	3.30	1.63	16.07	0.40	2.01	1.39	15.86	2.46	1.99
3.20	4.33	3.72	1.71	16.04	0.40	2.01	1.46	15.83	2.46	1.99
3.24	4.83	4.14	1.73	15.97	0.45	1.96	1.63	15.89	2.43	1.96
3.30	4.86	4.56	1.66	15.93	0.44	1.97	1.64	15.83	2.43	1.96

Примечание: Величина $\lg \beta_1 = 16.04 \pm 0.06$, $-\lg K_1 = 1.85 \pm 0.06$, $\Delta G_1 \approx 10.56 \pm 0.24$ кДж/моль, $-\lg(k_1^{\text{obs}})^{\text{ex}} = 0.43$, $-\lg k_1^{\text{ex}} = 1.98$, $-\lg k_1^{\text{obs}} = 0.43 \pm 0.02$, $-\lg k_1 = 1.98 \pm 0.02$ (1); $\lg \bar{\beta}_1 = 15.90 \pm 0.06$, $\lg \bar{\epsilon}_1^{\text{ex}} = 2.41$, $\lg \bar{\epsilon}_1 = 2.44 \pm 0.02$, $-\lg \bar{k}_1 = 1.97 \pm 0.02$ (2).

оцененные из соотношения $\epsilon_n^{\text{ex}} = D_\infty^0/c_M$ ($c_M \leq c_L$); $(k_n^{\text{obs}})^{\text{ex}} \equiv k_n^{\text{ex}} \epsilon_n^{\text{ex}}$ — экспериментально оцененные в соответствии с (6) наблюдаемые (зависящие от ϵ_n^{ex}) константы скорости редокс-распада комплексов; $\bar{\epsilon}_n = \Delta D^0/\bar{c}_n^0 + \epsilon_M$ — коэффициенты экстинкции комплексов, рассчитанные для каждого

из значений $\bar{c}_n^0$, ϵ_M , л/(моль см), — коэффициент экстинкции сульфата церия(IV).

Как видно из табл. 1–3, рассчитанные величины $\lg k_n$ сохраняют в рамках изученных серий постоянство значения, что свидетельствует о доминировании в каждой серии одного комплекса. Рассчитанные разными методами значения кон-

Таблица 3. Определение термодинамических, оптических и кинетических характеристик комплекса CeONCit_2^- методами $D^0 - \text{pH}$ при $I = 2$, $T = 298.15$ К, $\lambda = 400$ нм, $l = 1$ см, $c_M = 3.0 \times 10^{-3}$, $c_L = 6.0 \times 10^{-3}$ моль/л (1, 2), $D^0, \dot{D}^0 - c_M/c_L$ (3), $\dot{D}^0, D^0 - c_M/c_L$ (4) при $I = 2$, $T = 298.15$ К, $\lambda = 400$ нм, $l = 1$ см, $\text{pH} = 2.75$, $c_M = 2.50 \times 10^{-3}$ моль/л, $D_\infty^0 = 0.488$ и $-\dot{D}_\infty^0 = 6.67 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (3, 4)

$10\Delta D^0$	pH	$\lg \beta_2^{\text{ef}}$	$\lg \beta_2$	$-\lg K_2$	$\frac{\Delta G_2,}{\text{кДж/моль}}$	$10\Delta D^0$	pH	$\lg \beta_2^{\text{ef}}$	$\lg \beta_2$	$-\lg K_2$	$\frac{\Delta G_2,}{\text{кДж/моль}}$
Серия № 1						Серия № 2					
Метод $D^0 - \text{pH}$											
2.91	2.30	4.68	30.27	4.52	25.80	2.75	2.33	4.77	30.26	4.55	25.97
3.79	2.45	5.21	30.08	4.59	26.20	3.28	2.40	5.03	30.26	4.57	26.09
4.68	2.56	5.57	30.07	4.67	26.66	3.40	2.44	5.20	30.33	4.56	26.03
5.23	2.61	5.68	30.21	4.76	27.17	3.87	2.48	5.32	30.31	4.60	26.26
5.99	2.67	6.00	30.27	4.68	26.72	4.43	2.53	5.50	30.29	4.62	26.37
6.38	2.75	6.22	30.40	4.78	27.29	4.58	2.55	5.48	30.23	4.72	26.94
6.88	2.92	6.85	30.09	4.83	27.57	4.74	2.59	5.73	30.32	4.63	26.43
7.61	2.93	7.15	30.71	4.57	26.09	4.87	2.65	5.77	30.18	4.83	27.57
7.89	3.03	7.37	30.31	4.75	27.12	5.83	2.80	6.51	30.50	4.69	26.77
$10\Delta D^0$	$-10^3 \Delta \dot{D}^0, \text{с}^{-1}$	$10^3 c_{\text{L}}, \text{моль/л}$	$10^3 c_2^0, \text{моль/л}$	$-\lg k_2^{\text{obs}}$	$-\lg k_2$	$10^3 \bar{c}_2^0, \text{моль/л}$	$10^{-1} \bar{\epsilon}_2, \text{л/(моль см)}$	$-\lg \bar{k}_2$			
Методы $D^0, \dot{D}^0 - c_{\text{M}}/c_{\text{L}}, \dot{D}^0, D^0 - c_{\text{M}}/c_{\text{L}}$											
1.58	2.80	2.50	1.05	0.43	1.86	1.10	18.84	1.85			
1.88	3.30	3.00	1.29	0.41	1.88	1.29	19.05	1.85			
2.03	3.70	3.50	1.35	0.38	1.91	1.45	18.48	1.84			
2.11	3.70	4.00	1.40	0.42	1.87	1.45	19.03	1.85			
2.36	3.90	5.00	1.56	0.40	1.89	1.53	19.90	1.87			
2.33	4.10	6.00	1.55	0.40	1.87	1.61	18.95	1.85			
2.51	4.10	7.00	1.67	0.39	1.90	1.61	20.07	1.88			
2.55	4.30	7.50	1.70	0.40	1.89	1.69	19.57	1.87			

Примечание: Величины $z = 4$, $\lg \beta_2 = 30.30 \pm 0.19$, $-\lg K_2 = 4.67 \pm 0.11$, $\Delta G_2 = (26.73 \pm 0.60)$ кДж/моль (1), $z = 4$, $\lg \beta_2 = 30.30 \pm 0.09$, $-\lg K_2 = 4.64 \pm 0.09$, $\Delta G_2 = (26.49 \pm 0.52)$ кДж/моль (2), $-\lg k_2^{\text{ex}} = 1.88$, $-\lg k_2^{\text{obs}} = 0.40 \pm 0.02$, $-\lg k_2 = 1.88 \pm 0.02$, $\epsilon_2^{\text{ex}} = 195.10$ л/(моль см) (3), $\bar{\epsilon}_2 = (192.40 \pm 5.50)$ л/(моль см), $-\lg \bar{k}_2 = 1.86 \pm 0.01$ (4).

стант скорости хорошо согласуются между собой: $\lg k_1 = -1.95 \pm 0.02$ и $\lg \bar{k}_1 = -1.97 \pm 0.01$, $\lg k_2 = -1.88 \pm 0.02$ и $\lg \bar{k}_2 = -1.86 \pm 0.01$ (табл. 1–3). Полученные для $n = 1, 2$ значения $\lg k_n$ близки друг к другу, как и соответствующие значения аррениусовской энергии активации $E_1 = 129.3 \pm 1.7$, $E_2 = 128.1 \pm 1.9$ кДж/моль (рис. 4). Несколько меньшее значение $\lg k_1$ по сравнению с $\lg k_2$ согласуется с меньшей величиной соответствующего

предэкспоненциального множителя ($\lg A_1 = 19.10$, $\lg A_2 = 19.22$). Большую величину энергии активации можно рассматривать как признак незначительности вклада радикального пути в изучаемый редокс-процесс и свидетельство его внутримолекулярного характера (см. рис. 3, линии 3, 4, и дальнейшее обсуждение).

Отметим близость полученных значений $\lg k_n$, E_n , кДж/моль ($n = 1, 2$) для комплексов CeONCit_n^{3-2n} к ранее полученным авторами $\lg k_1$,

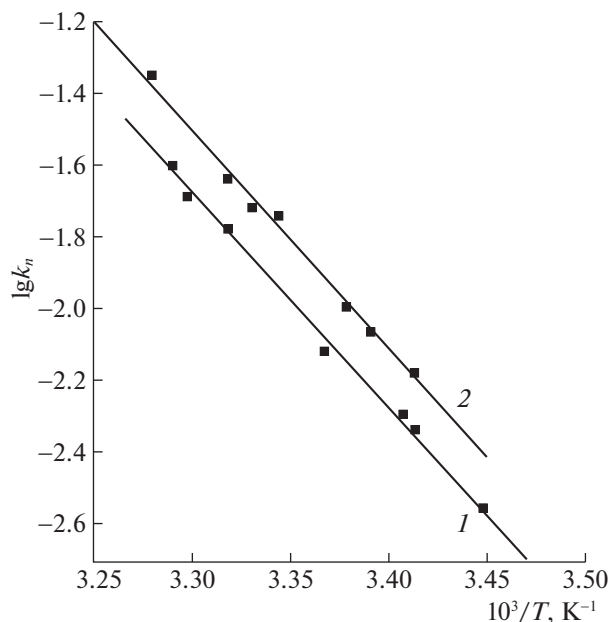


Рис. 4. Аррениусовская зависимость $\lg k_n - T^{-1}$ для комплексов $\text{CeONHCitr}_n^{3-2n}$, $n = 1$ (1), 2 (2), при $I = 2$, $\lambda = 400$ нм, $l = 1$ см, $c_M = c_L = 2.38 \times 10^{-3}$ моль/л (1), $c_M = 2.38 \times 10^{-3}$, $c_L = 4.72 \times 10^{-3}$ моль/л (2).

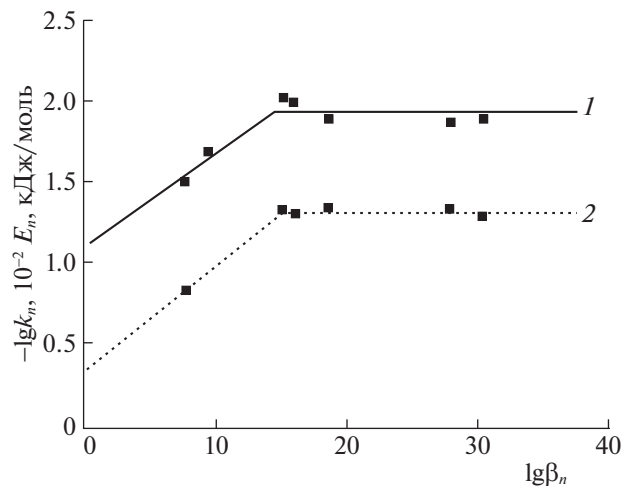


Рис. 5. “Эффект насыщения” в сульфатной среде при $I = 2$, $T = 298.15$ К для значений $-\lg k_n$ комплексов CeONHOx^+ , CeONMaln^+ , CeONQuin^+ , CeONLact^+ , CeONHCitr^+ , CeONMalt^0 , CeONTart^- , CeONHCitr_2^- (слева направо) (1) и величин E_n , кДж/моль, комплексов CeONHOx^+ , CeONQuin^+ , CeONHCitr^+ , CeONMalt^0 , CeONTart^- , CeONHCitr_2^- (слева направо) (2).

E_1 , кДж/моль, для комплексов CeONL^{3-x} (L^{x-} — анионы хинной Quin^{2-} , молочной Lact^{2-} , яблочной Malt^{3-} и винной Tart^{4-} α -оксикарбоновых кислот) [43], а также независимость этих величин в сульфатной среде от соответствующих $\lg \beta_n$ и дентатности лиганда (рис. 5),² и прямую корреляцию между $-\lg k_n$ и $\lg \beta_n$ для комплексов с теми же лигандами, наблюдаемую в нитратной среде [44]. Данное различие можно объяснить различием строения внешнесферных нитратных и внутрисферных сульфатных комплексов церия(IV) в нитратной и сульфатной средах, соответственно [45, 46]. Можно предположить, что тогда как в нитратной среде внешнесферные NO_3^- -анионы не препятствуют полному насыщению внутренней координационной сферы функциональными группами полидентатных лигандов L^{x-} (или самими лигандами) и дальнейшей ста-

билизации неустойчивого состояния окисления церия Ce^{4+} при $x > 2$, $n > 1$, в сульфатной среде для смешанно-лигандных комплексов типа $(\text{NH}_4)_r\text{CeON}(\text{SO}_4)_3\text{L}_n^{r-3-xn}$ координационное насыщение внутренней сферы и предельная стабилизация Ce^{4+} в комплексе достигаются уже при $x = 2$, $n = 1$ (так как $\text{KCh}_{\text{Ce}^{4+}} = 9$ [47]). Функциональные группы лиганда или сами лиганды (при $n > 1$), остающиеся во внешней сфере этих комплексов, имеющих общее строение внутренней координационной сферы, по-видимому, уже не влияют на скорость внутрисферного переноса электрона в комплексе.

Отметим также равенство нулю интерсепта A линейной зависимости $-\dot{D}^0 = A + k_n^{\text{obs}} c_n^0$ для системы $\text{Ce}^{4+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{L}$, $\text{L} = \text{H}_2\text{Citr}$ (рис. 3, линии 3, 4), в отличие от системы с $\text{L} = \text{H}_2\text{Ox}$, где $A \neq 0$ (рис. 3, линия 5), что может свидетельствовать о пренебрежимости вклада бимолекулярного пути в процесс окисления церием(IV) лимонной кислоты в условиях проведенного эксперимента и позволяет записать уравнение для начальной скорости редокс-процесса в системе с $\text{L} = \text{H}_2\text{Citr}$, учитывая комплексообразование с анионами фона, в виде:

² Заметим, что значения $-\lg k_1$, E_1 , кДж/моль, комплексов с анионами дикарбоновых кислот (щавелевой Ox^{2-} , малоновой Malt^{2-}) [23, 28] существенно ниже соответствующих величин для комплексов с оксикарбоновыми кислотами (рис. 5), что согласуется с наблюдением из [32]. На рисунке приведены величины $-\lg k_1$, пересчитанные для $T = 278.15$ К с использованием соответствующих значений E_1 , кДж/моль.

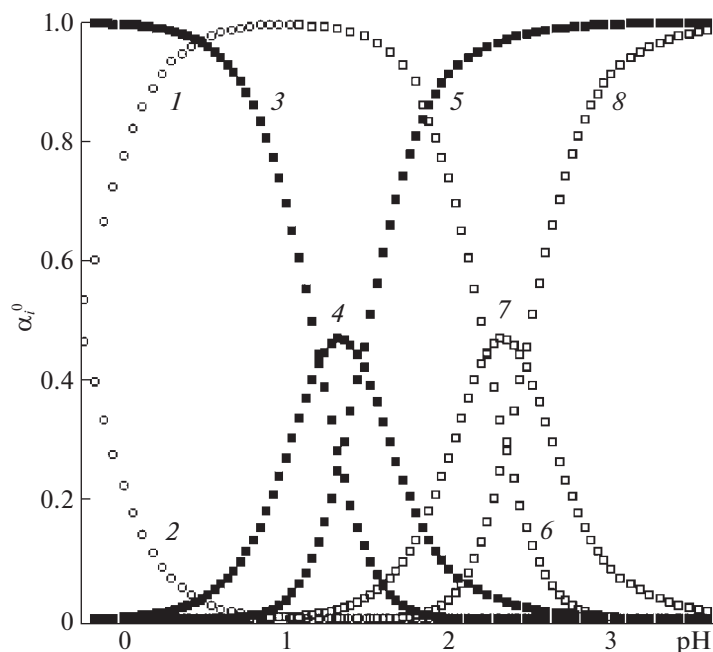


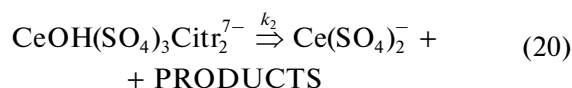
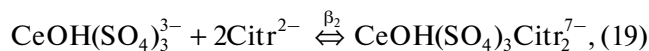
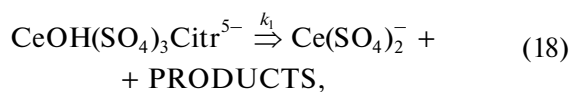
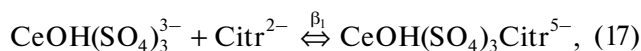
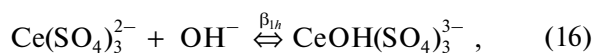
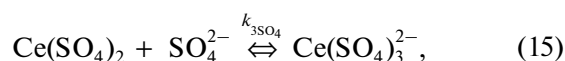
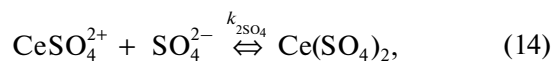
Рис. 6. Диаграммы выхода частиц: (1) CeOH^{3+} , (2) CeOHMaln^+ в системе $\text{Ce}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{Maln}$ при $c_L = 2.5 \times 10^{-1}$ моль/л; (3) CeOH^{3+} , (4) CeOHCitᵣ^+ , (5) CeOHCitᵣ_2^- в системе $\text{Ce}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{Citᵣ}$ при $c_L = 4.5 \times 10^{-1}$ моль/л, (6) CeOH^{3+} , (7) CeOHCitᵣ^+ , (8) CeOHCitᵣ_2^- в той же системе при $c_L = 3.0 \times 10^{-3}$ моль/л.

$$-\frac{\partial c_M}{\partial \tau} = (k_1 K_1 + k_2 K_2 [\text{H}_2\text{Citᵣ}][\text{H}^+]^{-2}) \times [\text{CeOH}(\text{SO}_4)_3^{3-}][\text{H}_2\text{Citᵣ}][\text{H}^+]^{-2}. \quad (7)$$

Уравнение (7) может быть представлено в форме, учитывающей все основные предравновесия, быстро устанавливающиеся в системе:

$$-\frac{\partial c_M}{\partial \tau} = \left\{ \left(k_1 \beta_1 + k_2 \beta_2 \frac{[\text{Citᵣ}^{2-}]}{1 + B_1[\text{H}] + B_2[\text{H}]^2} \right) \times \frac{\kappa_{\text{ISO}_4} \kappa_{2\text{SO}_4} \kappa_{3\text{SO}_4} \beta_{1h} K_w [\text{H}_2\text{O}]}{(1 + B_1[\text{H}] + B_2[\text{H}]^2)[\text{H}]} \left(\frac{c_{\text{SO}_4}}{1 + B_{\text{ISO}_4}[\text{H}]} \right)^3 \right\} \times [\text{Ce}^{4+}][\text{Citᵣ}^{2-}]. \quad (8)$$

Ассоциированные с (8) реакционный механизм и модель процесса могут быть описаны следующими уравнениями:



с параметрами $pK_w = 15.74$, $\lg B_{\text{ISO}_4} = 1.00$, $\lg \kappa_{\text{ISO}_4} = 4.54$, $\lg \kappa_{2\text{SO}_4} = 2.30$, $\lg \kappa_{3\text{SO}_4} = 1.30$, $\lg \beta_{1h} = 13.90$ [28]; $\lg B_1 = 14.60$, $\lg B_2 = 17.44$, $\lg \beta_1 = 15.87$, $\lg k_1 = -1.96$, $\lg \beta_2 = 30.30$, $\lg k_2 = -1.87$.

Решение прямой задачи равновесий комплексообразования с использованием найденных констант устойчивости $\lg \beta_n$ комплексов CeOHL_n^{3-2n} и программы “Выход комплекса” [47] демонстрирует сдвиг диаграмм их выхода

α_n^0 в кислую область с увеличением c_L (рис. 6, линии 3–8; [23, 28]). Оно показывает, что в условиях, обычно создаваемых для проведения БЖ-реакции ($pH \sim -0.1$ сернокислой среды, $c_L \sim 0.1–0.5$ моль/л), сравнительно малоустойчивые комплексы церия(IV) с дикарбоновыми кислотами ($CeOHOx^+$, $lg\beta_1 = 7.70$, $pH \sim 0–1.5$ [23]; $CeOHMaln^+$, $lg\beta_1 = 9.22$, $pH \sim 0.5–2.0$ [28]) доминируют, тогда как выход значительно более устойчивых комплексов с α -оксикарбоновыми кислотами ($lg\beta_1 = 15–16$; в частности, $CeONHCitr^+$, $lg\beta_1 = 15.87$, $pH \sim 1.5–3.0$) пренебрежимо мал (рис. 6, линия 4). Последнее практически исключает участие данных комплексов в механизме окисления оксикарбоновых кислот в этих условиях и служит аргументом в пользу свободнорадикального механизма окисления церием(IV) в условиях БЖ-реакции данных органических кислот.

Результаты работы представляют теоретический и практический интерес и могут быть использованы, в частности, для моделирования церий(IV)-цитратной реакции в сернокислой среде, более детального описания “органической части” механизма БЖ-реакции с участием дикарбоновых и оксикарбоновых кислот, решения технологических задач стабилизации $CO + 4$ церия(IV) оксикарбоновыми кислотами, а также решения прямых задач расчета начальных и текущих концентраций комплексов $CeONHCitr_n^{3-2n}$ ($n = 1, 2$) в технологии растворов, содержащих данные соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang J., Wenzel M., Schnaars K. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 3550.
<https://doi.org/10.1039/D1DT00365H>
2. Jacobsen J., Wegner L., Reinsch H. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 11396.
<https://doi.org/10.1039/D0DT02455D>
3. Kozlova T.O., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1761.
<https://doi.org/10.1134/S003602362112010X>
4. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Kurapova O.Y. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 2008.
<https://doi.org/10.1134/S1070363221100121>
5. Issa G., Dimitrov M., Ivanova R. et al. // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2022. V. 135. № 2–3. P. 105.
<https://doi.org/10.1007/s11144-021-02135-0>
6. Dalanta F., Kusworo T.D. // Chem. Eng. J. 2022. V. 434. Article ID 134687.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134687>
7. Colliard I., Nyman M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. № 13. P. 7308.
<https://doi.org/10.1002/anie.202016522>
8. Wadekar K., Aswaleb S., Yatham V.R. // Org. Biomol. Chem. 2020. V. 18. P. 983.
<https://doi.org/10.1039/C9OB02676B>
9. Yedase G.S., Kumar S., Stahl J. et al. // Beilstein J. Org. Chem. 2021. V. 17. P. 1727.
<https://doi.org/10.3762/bjoc.17.121>
10. Ragukumar G., Nethaji O. // Indian J. Natur. Sci. 2021. V. 12. № 69. P. 36350.
11. Ciriminna R., Meneguzzo F., Delisi R. et al. // Chem. Centr. J. 2017. V. 11. P. 22.
<https://doi.org/10.1186/s13065-017-0251-y>
12. Duangsa K., Tangtrakarn A., Mongkolkachit C. et al. // Adv. Mater. Sci. Eng. 2021. Article ID 5592437.
<https://doi.org/10.1155/2021/5592437>
13. Bao Y., Ma J., Pan Ch. et al. // Chemosphere. 2020. V. 240. P. 124897.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124897>
14. Zhang S.H., Yang B., Li M.D. et al. // Key Eng. Mater. 2019. V. 814. P. 144.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.814.144>
15. Wu Y., Li H., Bian X. et al. // Materials. 2021. V. 14. № 17. P. 4963.
16. Таран В.Г., Боровская Л.В., Мазуренко Е.А. // Науч. обозр. (РЖ). 2019. № 2. С. 24.
17. Васильев В.П. Аналитическая химия. Часть 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. М.: Высш. школа, 1989. 320 с.
18. Marunčić D., Pejić J., Jegdić B. et al. // Materials and Corrosion. 2022. V. 73. № 6. P. 950.
19. Zherbakov A.B., Zholobak N.M., Ivanov V.K. // Cerium Oxide (CeO_2): Synthesis, Properties and Applications / Ed. by S. Scire, M. Palmisano. Amsterdam: Elsevier, 2019. 402 p.
20. Hancock M.L., Yokel R.A., Beck M.J. et al. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 535. Article ID
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147681>
21. Toxicological Review of Cerium Oxide and Cerium Compounds (CAS № 1306-383). Washington: U.S. Environmental Protection Agency, 2009.
22. Cassani A., Monteverde A., Piumetti M. // J. Math. Chem. 2021. V. 59. P. 792.
23. Воскресенская О.О., Скорик Н.А. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 10. С. 1619; Voskresenskaya O.O., Skorik N.A. // Russ. J. Phys. Chem. 2015. V. 89. № 10. P. 1821.
24. Čupić Ž., Lente G. // React. Kinet. Mech. Catal. 2022. V. 135. № 3. P. 1137.
25. Muzika F., Górecki J. // Ibid. 2022. V. 135. № 3. P. 1187.
26. Kasperek G.T., Bruice T.C. // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 382.
27. Rustici M., Lombardo R., Mangone M. et al. // Faraday Disc. 2001. V. 120. P. 47.
28. Воскресенская О.О., Скорик Н.А., Южакова Ю.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 4. С. 601.
29. Nebel D., Urban G. // Z. Phys. Chem. (DDR). 1966. V. 233. P. 73.
30. Печурова Н.И., Вахрамова Г.П., Спицын В.И. // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 8. С. 2074.

31. Воскресенская О.О., Скорик Н.А. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 6. С. 1079.
32. Sengupta K.K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1969. № 2. P. 298.
33. Tripathy S.N., Prasad R.K. // Ind. J. Chem. A. 1980. V. 19. P. 214.
34. Datt N., Nagori R., Mehrotra R. // Can. J. Chem. A. 1986. V. 64. P. 19.
35. Felmy A.R., Cho H., Dixon D.A. et al. // Radiochim. Acta. 2006. V. 94. № 4. P. 205.
36. Thuéry P. // Cryst. Eng. Com. 2008. V. 10. № 2–3. P. 79.
37. Добрынина Н.А., Мартыненко Л.И. // Проблемы современной химии координационных соединений / Под ред. К.А. Буркова. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. С. 98.
38. Martell A.E., Smith R.M., Motekaitis R.J. NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes. Database: Version 8.0. National Inst of Standards and Technology, Gaithersburg, 2004.
39. Binnemans K. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earts, V. 36. / Ed.by K.A. Gschneidner. North-Holland: Elsevier, 2006. P. 281.
40. Singh R.S., Jha P.N., Prasad R.K. // Proc. Nation. Sci. 1987. V. LVII. № III. P. 272.
41. Hardwich T.G., Robertson E. // Can. J. Chem. A. 1955. V. 29. P. 818.
42. Апрошенко Ю.К. Оптимизация статических и динамических режимов. Томск: Изд-во ТПУ, 2019. С. 2.
43. Воскресенская О.О., Скорик Н.А. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 6. С. 886; Voskresenskaya O.O., Skorik N.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2002. V. 75. № 6. P. 866.
44. Воскресенская О.О., Скорик Н.А., Соковицова Н.И. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 4. С. 1095.
45. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наукова думка, 1966. 493 с.
46. Casari B.M., Lander V. // Acta Crystallogr. C. 2007. V. 63. № 4. P. i25.
47. Скорик Н.А., Чернов Е.Б. Расчеты с использованием персональных компьютеров в химии комплексных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 2009. 90 с.