

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

© 2023 г. О. О. Воскресенская<sup>а,\*</sup>, Н. А. Скорик<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

<sup>б</sup>Томский 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 комплексобразователя, 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  $\alpha$ -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 (изолярированных 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].

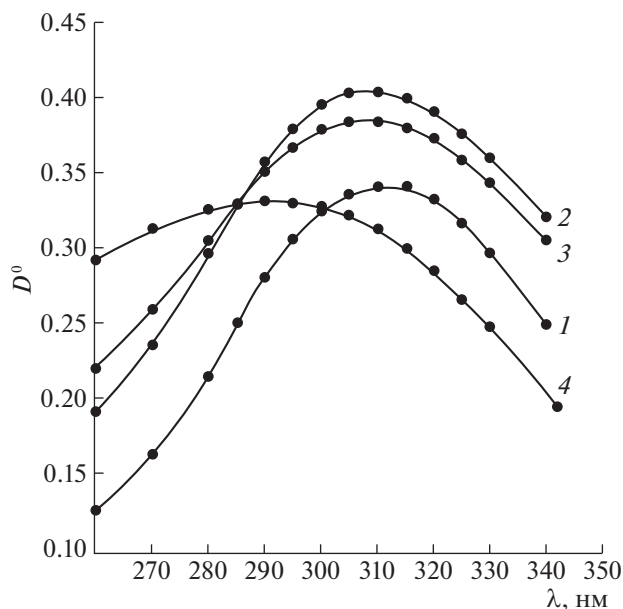
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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  $-\dot{D}^0 \equiv \partial D / \partial \tau, c^{-1}$ , 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,  $\alpha_n^0$  ( $\bar{\alpha}_n^0$ ) – 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  $D_\infty^0$  и скорости ее изменения  $-\dot{D}_\infty^0, c^{-1}$ , 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, оснащенный 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 рН. Измерение рН в смеси компонентов проводили прецизионным рН-метром DATA METER. Молярное отношение металл : лиганд в комплексах, образующихся в момент смешения компонентов реакционной смеси, определяли с помощью модифицированных методов молярных отношений, изолярированных серий и их кинетических



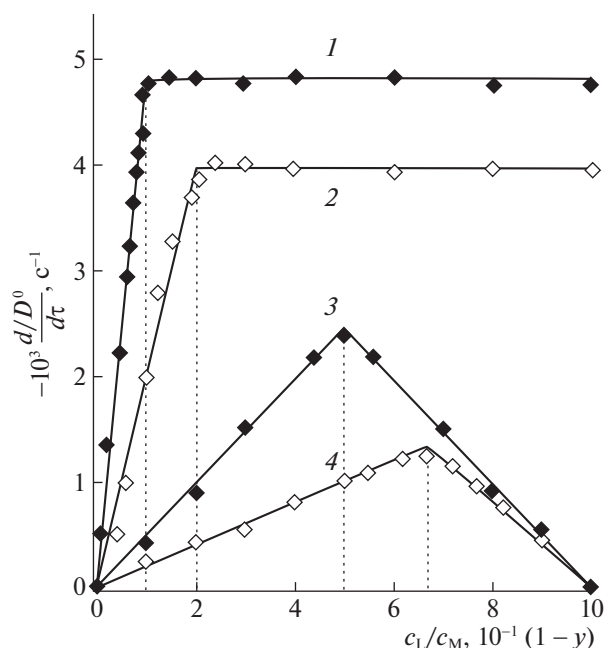
**Рис. 1.** Спектры поглощения системы  $\text{Ce}^{4+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{Cit}$  в момент  $\tau = 0$  при  $I = 2$ ,  $T = 298.15 \text{ K}$  (1–4) и значениях  $c_M = 2.2 \times 10^{-4}$  моль/л,  $c_L = 0$ , pH 2.0 (1),  $c_M = c_L = 2.2 \times 10^{-4}$  моль/л (2–4), pH 2.0 (2),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

аналогов по диаграммам свойство–состав [28]. В расчетах использовали значения логарифмов констант протонизации аниона лимонной кислоты  $\text{Cit}^{2-}$ :  $\lg B_1 = \lg \kappa_1 = 14.60$  [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).

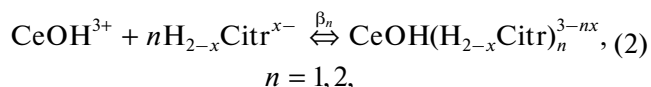
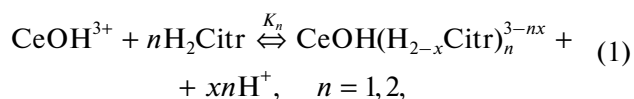
Результаты установления состава образующихся в системе в момент  $\tau = 0$  комплексов кинетическими аналогами методов изомолярных серий и молярных отношений (рис. 2) подтверждают результаты спектрофотометрического исследования. Они позволяют сделать вывод об образовании в системе в области pH 1.4–2.3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

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

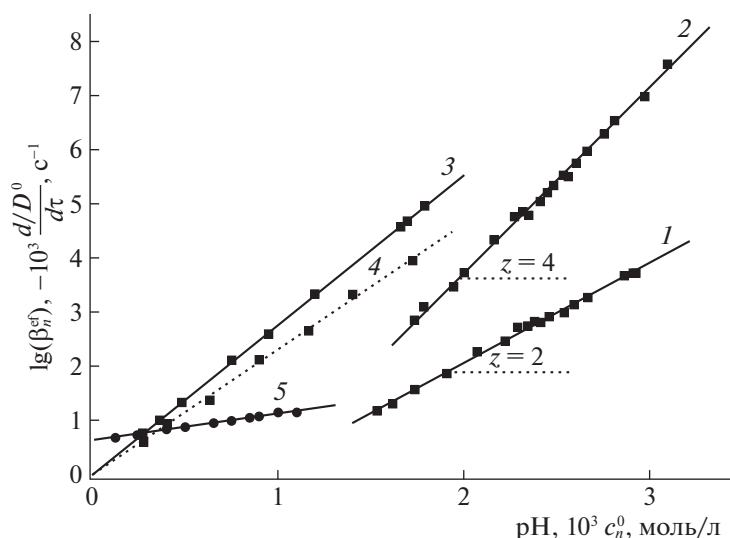


Рис. 3. Диаграммы:  $\lg \beta_n^{\text{ef}} - x \text{pH}$ ,  $n = 1$  (1), 2 (2), при  $I = 2$ ,  $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $\lambda = 400 \text{ nm}$ ,  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $-\dot{D}^0 - c_n^0$ ,  $n = 1$  (3), 2 (4), для систем  $\text{Ce}^{4+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{L}$ ,  $\text{L} = \text{H}_2\text{Citric}$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

в рамках методов  $D^0, \dot{D}^0 - \text{pH}$ ,  $D^0 - \text{pH}$  [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  $\text{CeOH}^{3+}$ ). Как следует из анализа зависимости (4), ион  $\text{CeOH}^{3+}$  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)<sup>1</sup>.

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

<sup>1</sup> 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.

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  $\Delta = \varepsilon_1 \beta_1 [\text{Citric}^{2-}] + \varepsilon_2 \beta_2 [\text{Citric}^{2-}]^2 - \bar{\varepsilon} \beta_1 [\text{Citric}^{2-}] - \bar{\varepsilon} \beta_2 [\text{Citric}^{2-}]^2$ , где  $\varepsilon_n$  ( $n = 1, 2$ ), л/(моль см), – коэффициент экстинкции комплекса;  $\bar{\varepsilon}$ , л/(моль см), – средний коэффициент экстинкции раствора.

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

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

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

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

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

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

$10\Delta D^0$	$-10^3 \Delta \dot{D}^0$ , с $^{-1}$	рН	$\lg \beta_1^{\text{ef}}$	$\lg \beta_1$	$-\lg K_1$	$\Delta G_1$ , кДж/моль	$10^3 c_1^0$ , 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  $\text{CeONCit}^+$ , 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, рН 2.23,  $I = 2$ ,  $T = 298.15$  К,  $D_\infty^0 = 0.770$ ,  $-\dot{D}_\infty^0 = 8.3 \times 10^{-3}$  с $^{-1}$ ,  $\lambda = 400$  нм

$10\Delta D^0$	$-10^3 \Delta \dot{D}^0$ , с $^{-1}$	$10^3 c_L$ , моль/л	$10^3 c_1^0$ , моль/л	$\lg \beta_1$	$-\lg k_1^{\text{obs}}$	$-\lg k_1$	$10^3 \bar{c}_1^0$ , 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  $\epsilon_n^{\text{ex}}$ ) 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  $\bar{c}_n^0$ ,  $\epsilon_M$ , 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  $\text{CeONCit}_n^-$  методами  $D^0 - \text{pH}$  при  $I = 2$ ,  $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $\lambda = 400 \text{ нм}$ ,  $l = 1 \text{ см}$ ,  $c_M = 3.0 \times 10^{-3}$ ,  $c_L = 6.0 \times 10^{-3}$  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  $I = 2$ ,  $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $\lambda = 400 \text{ нм}$ ,  $l = 1 \text{ см}$ ,  $\text{pH} = 2.75$ ,  $c_M = 2.50 \times 10^{-3}$  моль/л,  $D_\infty^0 = 0.488$  и  $-\dot{D}_\infty^0 = 6.67 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  (3, 4)

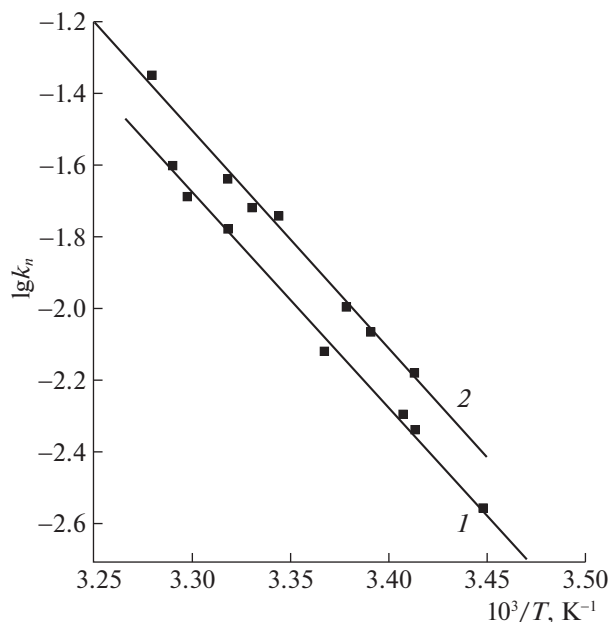
$10\Delta D^0$	pH	$\lg \beta_2^{\text{ef}}$	$\lg \beta_2$	$-\lg K_2$	$\Delta G_2$ , кДж/моль	$10\Delta D^0$	pH	$\lg \beta_2^{\text{ef}}$	$\lg \beta_2$	$-\lg K_2$	$\Delta G_2$ , кДж/моль
Серия № 1						Серия № 2					
Метод $D^0 - \text{pH}$											
2.91	2.30	4.68	30.27	4.52	25.80	2.75	2.33	4.77	30.26	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
$10\Delta D^0$	$-10^3 \Delta \dot{D}^0$ , $\text{с}^{-1}$	$10^3 c_L$ , моль/л	$10^3 c_2^0$ , моль/л	$-\lg k_2^{\text{obs}}$	$-\lg k_2$	$10^3 \bar{c}_2^0$ , моль/л	$10^{-1} \bar{\varepsilon}_2$ , л/(моль см)	$-\lg \bar{k}_2$			
Методы $D^0, \dot{D}^0 - c_M/c_L, \dot{D}^0, D^0 - c_M/c_L$											
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),  $-\lg k_2^{\text{ex}} = 1.88$ ,  $-\lg k_2^{\text{obs}} = 0.40 \pm 0.02$ ,  $-\lg k_2 = 1.88 \pm 0.02$ ,  $\varepsilon_2^{\text{ex}} = 195.10$  л/(моль см) (3),  $\bar{\varepsilon}_2 = (192.40 \pm 5.50)$  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 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).

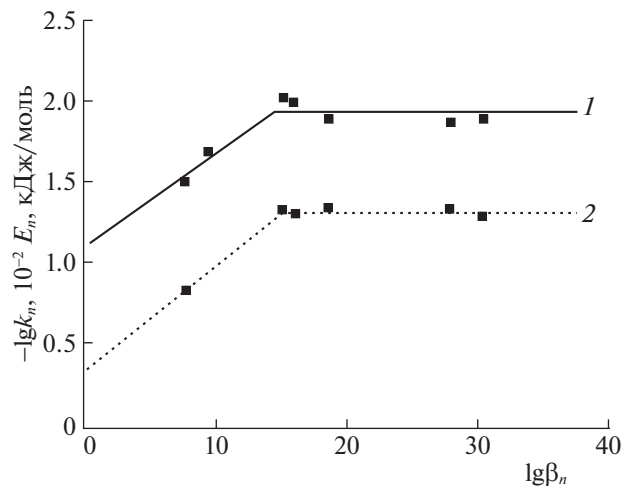
Отметим близость полученных значений  $\lg k_n$ ,  $E_n$ , кДж/моль ( $n = 1, 2$ ) для комплексов  $\text{CeONCit}_n^{3-2n}$  к ранее полученным авторами  $\lg k_1$ ,



**Рис. 4.** Аррениусовская зависимость  $\lg k_n - T^{-1}$  для комплексов  $\text{CeONCit}_n^{3-2n}$ ,  $n = 1$  (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).

$E_1$ , кДж/моль, для комплексов  $\text{CeOHL}^{3-x}$  ( $\text{L}^{x-}$  – анионы хинной  $\text{Quin}^{2-}$ , молочной  $\text{Lact}^{2-}$ , яблочной  $\text{Malt}^{3-}$  и винной  $\text{Tart}^{4-}$   $\alpha$ -оксикарбоновых кислот) [43], а также независимость этих величин в сульфатной среде от соответствующих  $\lg \beta_n$  и дентатности лиганда (рис. 5),<sup>2</sup> 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  $\text{NO}_3^-$ -анионы не препятствуют полному насыщению внутренней координационной сферы функциональными группами полидентатных лигандов  $\text{L}^{x-}$  (или самими лигандами) и дальнейшей ста-

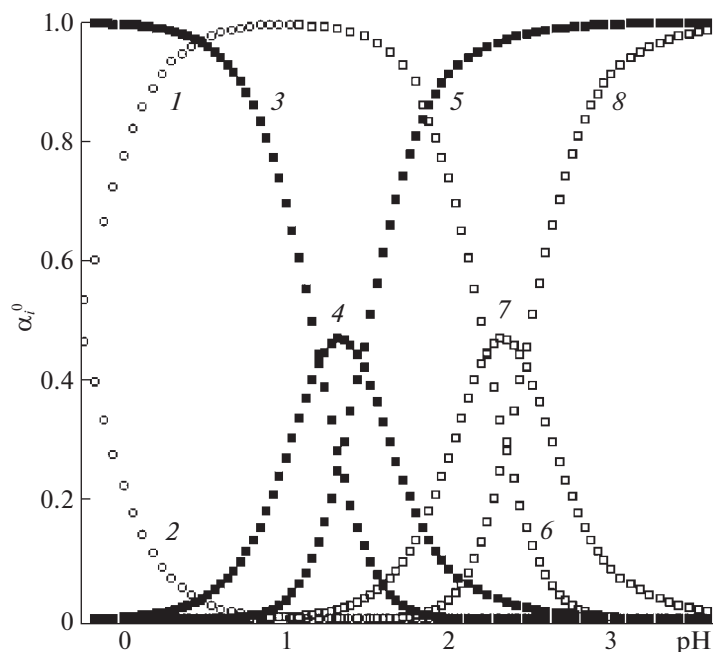
<sup>2</sup> Заметим, что значения  $-\lg k_1$ ,  $E_1$ , кДж/моль, комплексов с анионами дикарбоновых кислот (шавелевой  $\text{Ox}^{2-}$ , яблочной  $\text{Malt}^{2-}$ ) [23, 28] существенно ниже соответствующих величин для комплексов с оксикарбоновыми кислотами (рис. 5), что согласуется с наблюдением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



**Рис. 5.** “Эффект насыщения” в сульфатной среде при  $I = 2$ ,  $T = 298.15$  К для значений  $-\lg k_n$  комплексов  $\text{CeOHOx}^+$ ,  $\text{CeOHMaln}^+$ ,  $\text{CeOHQuin}^+$ ,  $\text{CeOHLact}^+$ ,  $\text{CeONCit}_n^+$ ,  $\text{CeOHMalt}^0$ ,  $\text{CeOHTart}^-$ ,  $\text{CeONCit}_2^-$  (слева направо) (1) и величин  $E_n$ , кДж/моль, комплексов  $\text{CeOHOx}^+$ ,  $\text{CeOHQuin}^+$ ,  $\text{CeONCit}_n^+$ ,  $\text{CeOHMalt}^0$ ,  $\text{CeOHTart}^-$ ,  $\text{CeONCit}_2^-$  (слева направо) (2).

билизации неустойчивого состояния окисления церия  $\text{Ce}^{4+}$  при  $x > 2$ ,  $n > 1$ , в сульфатной среде для смешанно-лигандных комплексов типа  $(\text{NH}_4)_r\text{CeOH}(\text{SO}_4)_3\text{L}_n^{r-3-xn}$  координационное насыщение внутренней сферы и предельная стабилизация  $\text{Ce}^{4+}$  церия в комплексе достигаются уже при  $x = 2$ ,  $n = 1$  (так как  $\text{K}_{\text{Ce}^{4+}} = 9$  [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  $\text{Ce}^{4+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{L}$ ,  $\text{L} = \text{H}_2\text{Cit}_n$  (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  $\text{L} = \text{H}_2\text{Cit}_n$ , учитывая комплексообразование с анионами фона, в виде:



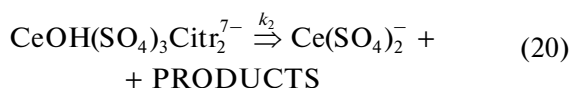
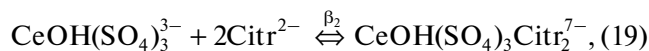
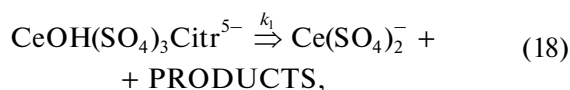
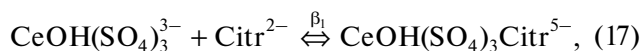
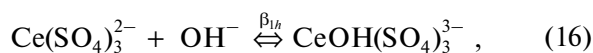
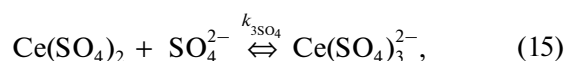
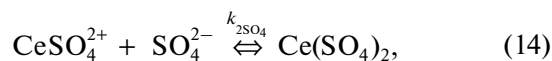
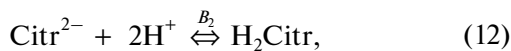
**Рис. 6.** Диаграммы выхода частиц: (1)  $\text{CeOH}^{3+}$ , (2)  $\text{CeOHMaln}^+$  в системе  $\text{Ce}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{Maln}$  при  $c_L = 2.5 \times 10^{-1}$  моль/л; (3)  $\text{CeOH}^{3+}$ , (4)  $\text{CeOHCitric}^+$ , (5)  $\text{CeOHCitric}^{2-}$  в системе  $\text{Ce}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{Citric}$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

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

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

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

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



с параметрами  $\text{p}K_w = 15.74$ ,  $\lg B_{1\text{SO}_4} = 1.00$ ,  $\lg \kappa_{1\text{SO}_4} = 4.54$ ,  $\lg \kappa_{2\text{SO}_4} = 2.30$ ,  $\lg \kappa_{3\text{SO}_4} = 1.30$ ,  $\lg \beta_{1h} = 13.90$  [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  $\text{CeOHL}_n^{3-2n}$  и программы "Выход комплекса" [47] демонстрирует сдвиг диаграмм их выхода



$\alpha_n^0$  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 (рН  $\sim -0.1$  сернокислей среды,  $c_L \sim 0.1-0.5$  моль/л), сравнительно малоустойчивые комплексы церия(IV) с дикарбоновыми кислотами ( $\text{CeOHOx}^+$ ,  $\lg \beta_1 = 7.70$ , рН  $\sim 0-1.5$  [23];  $\text{CeOHMaln}^+$ ,  $\lg \beta_1 = 9.22$ , рН  $\sim 0.5-2.0$  [28]) доминируют, тогда как выход значительно более устойчивых комплексов с  $\alpha$ -оксикарбоновыми кислотами ( $\lg \beta_1 = 15-16$ ; в частности,  $\text{CeONHCitr}^+$ ,  $\lg \beta_1 = 15.87$ , рН  $\sim 1.5-3.0$ ) 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 сернокислей среде, более детального описания “органической части” механизма БЖ-реакции с участием дикарбоновых и оксикарбоновых кислот, решения технологических задач стабилизации  $\text{CO} + 4$  церия(IV) оксикарбоновыми кислотами, а также решения прямых задач расчета начальных и текущих концентраций комплексов  $\text{CeONHCitr}_n^{3-2n}$  ( $n = 1, 2$ ) в технологии растворов, содержащих данные соединения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang J., Wenzel M., Schnaars K. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 3550. <https://doi.org/10.1039/D1DT00365H>
- Jacobsen J., Wegner L., Reinsch H. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 11396. <https://doi.org/10.1039/D0DT02455D>
- Kozlova T.O., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1761. <https://doi.org/10.1134/S003602362112010X>
- Lopatin S.I., Shugurov S.M., Kurapova O.Y. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 2008. <https://doi.org/10.1134/S1070363221100121>
- 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>
- Dalanta F., Kusworo T.D. // Chem. Eng. J. 2022. V. 434. Article ID 134687. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134687>
- Colliard I., Nyman M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. № 13. P. 7308. <https://doi.org/10.1002/anie.202016522>
- Wadekar K., Aswaleb S., Yatham V.R. // Org. Biomol. Chem. 2020. V. 18. P. 983. <https://doi.org/10.1039/C9OB02676B>
- 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>
- Ragukumar G., Nethaji O. // Indian J. Natur. Sci. 2021. V. 12. № 69. P. 36350.
- 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>
- Duangsa K., Tangtrakarn A., Mongkolkachit C. et al. // Adv. Mater. Sci. Eng. 2021. Article ID 5592437. <https://doi.org/10.1155/2021/5592437>
- Bao Y., Ma J., Pan Ch. et al. // Chemosphere. 2020. V. 240. P. 124897. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124897>
- 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>
- Wu Y., Li H., Bian X. et al. // Materials. 2021. V. 14. № 17. P. 4963.
- Таран В.Г., Боровская Л.В., Мазуренко Е.А. // Науч. обозр. (РЖ). 2019. № 2. С. 24.
- Васильев В.П. Аналитическая химия. Часть 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. М.: Высш. школа, 1989. 320 с.
- Marunčić D., Pejić J., Jegdić B. et al. // Materials and Corrosion. 2022. V. 73. № 6. P. 950.
- Zherbakov A.B., Zholobak N.M., Ivanov V.K. // Cerium Oxide (CeO<sub>2</sub>): Synthesis, Properties and Applications / Ed. by S. Scire, M. Palmisano. Amsterdam: Elsevier, 2019. 402 p.
- 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>
- Toxicological Review of Cerium Oxide and Cerium Compounds (CAS № 1306-383). Washington: U.S. Environmental Protection Agency, 2009.
- Cassani A., Monteverde A., Piumetti M. // J. Math. Chem. 2021. V. 59. P. 792.
- 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.
- Čupić Ž., Lente G. // React. Kinet. Mech. Catal. 2022. V. 135. № 3. P. 1137.
- Muzika F., Górecki J. // Ibid. 2022. V. 135. № 3. P. 1187.
- Kasperek G.T., Bruice T.C. // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 382.
- Rustici M., Lombardo R., Mangone M. et al. // Faraday Disc. 2001. V. 120. P. 47.
- Воскресенская О.О., Скорик Н.А., Южакова Ю.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 4. С. 601.
- Nebel D., Urban G. // Z. Phys. Chem. (DDR). 1966. V. 233. P. 73.
- Печурова Н.И., Вахрамова Г.П., Спицын В.И. // Журн. неорганической 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 V.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.