

УДК 544.4:544.43:544.431.24:544.424.2:546.655.4:547.461.2

## КИНЕТИКА, МЕХАНИЗМ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ИНТЕРМЕДИАТОВ ЦЕРИЙ(IV)-ОКСАЛАТНОЙ РЕАКЦИИ В СУЛЬФАТНОЙ СРЕДЕ

© 2023 г. О. О. Воскресенская<sup>а, \*</sup>, Н. А. Скорик<sup>б</sup><sup>а</sup>Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6,  
Дубна, Московская область, 141980 Россия<sup>б</sup>ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
просп. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

\*e-mail: voskr@jinr.ru

Поступила в редакцию 01.12.2022 г.

После доработки 25.05.2023 г.

Принята к публикации 25.07.2023 г.

В работе представлен подход для исследования кинетики, механизма и реакционной способности интермедиатов широкого класса окислительно-восстановительных реакций, для которых лимитирующей стадией является редокс-распад промежуточного комплекса. Подход применен к изучению реакции окисления церием(IV) щавелевой кислоты ( $H_2Ox$ ) в сернокислой среде как части автоколебательной реакции Белоусова–Жаботинского (БЖ-реакции), катализируемой ионами церия. С использованием экспериментальной, математической и вычислительной техники, обычно применяемой для исследования комплексов металлов в устойчивом состоянии окисления (СО), кинетически обобщенной авторами на случай комплексов металлов переменной валентности, определены характеристики промежуточных комплексов церий(IV)-оксалатной реакции, дан вывод общего уравнения ее скорости на основе совокупности уравнений, описывающих быстрое установление предравновесий в системе и последующий неравновесный процесс. Предложена количественная модель процесса, включающая два параллельных реакционных пути, для которых идентифицированы и охарактеризованы два различных промежуточных церий(IV)-оксалатных комплекса, обладающие близкой реакционной способностью, которая может быть обусловлена близостью строения их внутренних координационных сфер и внутрисферным механизмом переноса электрона в комплексах. На основе разработанной модели построена диаграмма выходов всех основных форм церия(IV) в условиях БЖ-реакции, которая свидетельствует о необходимости учета образования в этих условиях промежуточных комплексов состава  $SeOHOx_n^{3-2n}$  ( $n = 1, 2$ ) в процессе окисления щавелевой кислоты. Основным отличием представленной модели церий(IV)-оксалатной реакции как части БЖ-реакции от предшествующих моделей является явный учет участия в реакции промежуточных комплексов церия(IV) с анионами щавелевой кислоты и сульфатного фона.

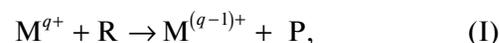
**Ключевые слова:** кинетика жидкофазного окисления, гомогенный катализ, церий, дикарбоновые кислоты, промежуточные комплексы, реакционная способность, реакция Белоусова–Жаботинского

**DOI:** 10.31857/S0453881123060205, **EDN:** GHTWMT

### ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие церия(IV) с относительно низкомолекулярными органическими соединениями является областью активных исследований в связи с широким применением церия(IV) в различных областях химии и технологии как катализатора многочисленных реакций [1–7], комплексообразователя и одноэлектронного окислителя [8–11]. Особый интерес представляет окисление сульфатом церия(IV) дикарбоновых кислот  $(CH_2)_r(COOH)_2$  ( $r \geq 0$ ) в контексте активно изучаемой автоколе-

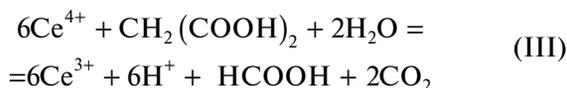
бательной реакции Белоусова–Жаботинского, катализируемой ионами церия [12–17]. В своей классической версии, согласно [18], БЖ-реакция схематически может быть представлена в виде:



Здесь  $M^{q+}$  – окислитель; R – восстановитель; P, P' – продукты реакций (I), (II). Роль восстановителя могут играть дикарбоновые кислоты и другие ор-

ганические соединения, содержащие активную метиленовую группировку. Окислителем может быть  $\text{Ce}^{4+}$  или другой ион переменной валентности, близкий ему по величине редокс-потенциала и кинетике окислительно-восстановительных процессов (например,  $\text{Mn(III)}$ ) [19]. Щавелевая кислота ( $r = 0$ ) – простейший органический реагент, обеспечивающий установление осцилляторного режима БЖ-реакции при условии непрерывного удаления из реакционной зоны конечного продукта реакции (II)  $\text{Br}_2$  [20–29]. Детальный механизм БЖ-реакции чрезвычайно сложен и включает около сотни различных стадий [30]. Тогда как детали “неорганической части” (II) FKN-механизма [30, 31] в основном известны и учтены в моделях БЖ-реакции, информация об его “органической части” (I) ограничена в силу недостатка прямых экспериментальных данных о многочисленных интермедиатах этого процесса.

В большинстве работ в соответствии с общей схемой окисления церием(IV) органических соединений, представленной в [32], для стадии (I) БЖ-реакции принято предположение свободно-радикального механизма. При разработке FKN-механизма БЖ-реакции на примере реакции (III) авторами [31] было отмечено, что более детальное исследование кинетики процесса

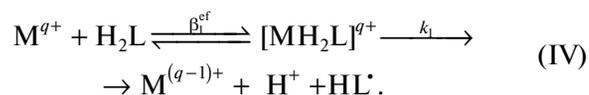


в работе [18] (и в предшествующей ей [33]) выявляет на первой его стадии образование промежуточного комплекса церия(IV) с малоновой кислотой, редокс-распад которого лимитирует скорость

**Сокращения и обозначения:** БЖ-реакция – реакция Белоусова–Жаботинского;  $\text{M}^{q+}$  – окислитель;  $\text{M}$  – ион металла;  $\text{R}$  – восстановитель;  $\text{P}$ ,  $\text{P}'$  – продукты реакций;  $\text{H}_2\text{Ox}$  – щавелевая кислота;  $K_M$  – константа Михаэлиса;  $\beta_n^{\text{ef}}$  – эффективная константа предравновесия образования промежуточного комплекса с мольным соотношением  $\text{M} : \text{R} = 1 : n$ ;  $\beta_n$ ,  $k_n$ ,  $E_n$  – константа устойчивости, константа скорости и энергия активации внутримолекулярного редокс-распада промежуточного комплекса типа  $\text{MR}_n$  соответственно;  $\tau^0$  – момент начала реакции;  $D^0$  – начальная оптическая плотность;  $-\dot{D}^0$  – начальная скорость редокс-процесса;  $\text{RMech(I)}$  – свободно-радикальный механизм с прямой генерацией радикала  $\text{R}^{\cdot}$ ;  $\text{RMech(II)}$ ,  $\text{RMech(III)}$ ,  $\text{RMech(IV)}$  – механизмы с предравновесием образования одного интермедиата типа  $\text{MR}$ , двух интермедиатов  $\text{MR}$  и  $\text{MR}_2$  и одного промежуточного комплекса типа  $\text{MR}_2$  соответственно;  $N$ ,  $(n, x)$ ,  $N'$  – число, стехиометрия промежуточных комплексов вида  $\text{M}(\text{H}_{2-x}\text{Ox})_n^{q-nx}$  и число определяемых ими реакционных путей;  $\text{QMod}$  и  $\text{Req}$  – количественная модель процесса и его общее уравнение скорости;  $\text{RMech}$  – реакционный механизм.

данной реакции, однако в число хорошо изученных процессов, определяющих кинетику осцилляций БЖ-реакции, авторы [31] включили лишь суммарную реакцию (III). Для церий(IV)-оксالاتной БЖ-реакции был также принят свободно-радикальный механизм окисления щавелевой кислоты [20–29].

В более поздних работах [34–36] по изучению механизма БЖ-реакции в силу идентичности кинетики реакции (I) кинетике Михаэлиса–Ментен также отмечалась возможность образования на стадии (I) промежуточного комплекса предположительно с соотношением  $\text{M} : \text{R} = 1 : 1$ , скорость распада которого лимитирует скорость окисления дикарбоновых кислот:



Здесь  $\text{R} = \text{H}_2\text{L}$ ;  $\beta_1^{\text{ef}} = k_{+1}/k_{-1} \approx K_M^{-1}$  – эффективная константа предравновесия;  $K_M^{-1}$  – величина, обратная константе Михаэлиса, аппроксимируемая в условиях быстро устанавливающегося предравновесия ( $k_{+1} \ll k_{-1}$ ) значением  $\beta_1^{\text{ef}}$ ;  $\text{R}^{\cdot} = \text{HL}^{\cdot}$  – первичный радикал, играющий важную роль на последующих стадиях реакции. Однако дальнейшие попытки идентификации и изучения таких интермедиатов предприняты не были. Имеется много данных об образовании промежуточных комплексов в реакциях типа (IV) [37] и мало информации о природе и свойствах таких комплексов, поскольку кинетические работы дают лишь эффективные (зависящая от pH среды) константы их образования, относящиеся к гипотетическому составу интермедиата с неопределенной формой органического соединения и металла в этом комплексе. Сами же кинетические закономерности интерпретируются на основе предположений об их свойствах. В этой связи представляют интерес дифференциально-кинетические обобщения термодинамических методов исследования комплексообразования с целью изучения, наряду с составом и устойчивостью, реакционной способности комплексов переменной валентности и формальной кинетики их внутримолекулярного редокс-распада, а также применение указанных обобщений к анализу кинетики и механизма окислительно-восстановительных реакций достаточно обширного класса, скорость которых лимитируется редокс-распадом их промежуточных комплексов. Попытка разработки таких методов дана в [38]. В настоящей работе мы развиваем их на примере более сложных окислительно-восстановительных реакций, к числу которых относятся окисление церием(IV) щавелевой кислоты в сернокислой среде. Целью работы является исследование кинетики и механизма церий(IV)-оксالاتной ре-

акции в сульфатной среде, а также нахождение параметров ее промежуточных комплексов.

Предварительно система церий(IV)–щавелевая кислота была рассмотрена в работах [39–45] с кинетической [39–43, 45] и термодинамической [44] точек зрения. В [39] промежуточные комплексы церий(IV)–оксалатной реакции обнаружены не были. В [40, 41] (см. здесь ссылки на более ранние работы) был постулирован механизм, включающий образование церий(IV)–оксалатного комплекса предположительно с соотношением  $M : R = 1 : 1$ , распад которого лимитирует скорость реакции. Этот комплекс был идентифицирован в [42]. В работе [43] отмечено участие в реакции церий(IV)–оксалатных интермедиатов с  $M : R = 1 : 1$ ,  $1 : 2$  и оценены значения их эффективных (зависящих от pH) констант устойчивости  $\beta_n^{ef}$  ( $n = 1, 2$ ) при фиксированном значении pH. Термодинамически в работе [44] удалось охарактеризовать лишь один промежуточный церий(IV)–оксалатный комплекс с молярным соотношением  $M : R = 1 : 2^1$ . Участие высших комплексов ( $M : R = 1 : 3, 1 : 4$ ) наблюдалось для данной реакции лишь при значениях pH 3–6 [45]. В работах по исследованию БЖ-реакции с участием церия(IV) и щавелевой кислоты [20–29] было отмечено определенное сходство механизмов церий(IV)–малонатной и церий(IV)–оксалатной БЖ-реакций [29], дан критический обзор более ранних ее моделей [26], изучены более тщательно самые важные радикальные стадии, влияющие на осцилляторный режим реакции, предложен уточненный набор констант скоростей ее модели. В [20] с использованием элементов FKN-механизма модифицирована модель церий(IV)–оксалатной БЖ-реакции работы [27], описываемая 24 уравнениями, отмечена роль в БЖ-реакции гидросульфатных комплексов церия(IV), участие которых признавалось в ней со времен разработки FKN-механизма, однако ни в одну из моделей этой реакции образование указанных комплексов не было включено [20].

Принимая во внимание результаты, полученные в [20–29], в настоящей работе система  $Ce^{4+} - SO_4^{2-} - H_2Ox$  изучена при более низких, чем в [44], значениях pH; с учетом замечаний [20, 31] в представленной работе в модели церий(IV)–оксалатной реакции в явном виде рассмотрено образование гидросульфатных комплексов церия(IV) и смешанных церий(IV)–сульфатнооксалатных интермедиатов. Исследование механизма церий(IV)–оксалатной реакции проведено в соответствии с подходом, предложенным авторами [47].

<sup>1</sup> Как отмечено в [46], окисление  $H_2Ox$  до двуокиси углерода в присутствии Mn(IV) как катализатора также происходит через образование и редокс-распад Mn(IV)–оксалатного комплекса с соотношением  $M : R = 1 : 2$ .

Согласно литературным данным изучаемой реакции гипотетически соответствуют четыре основных типа механизма: RMech(I) – свободно-радикальный механизм с прямой генерацией радикала  $R^{\bullet}$  в процессе (I), без предшествующего образования промежуточного комплекса [32, 39 и др.]; RMech(II) – механизм с быстро устанавливаемым предравновесием образования интермедиата типа MR, редокс-распад которого лимитирует скорость редокс-процесса (постулирован в [40, 41 и др.], схема (IV)); RMech(III) – механизм с образованием двух промежуточных комплексов типа MR и  $MR_2$ , согласно [43]; а также RMech(IV) – механизм с образованием и редокс-распадом одного промежуточного комплекса типа  $MR_2$  [44]. Образование высших комплексов  $MR_3, MR_4$  в интервале pH 3–6 [46] приниматься во внимание не будет, так как в указанной работе реакция проводилась в экспериментальных условиях, резко отличающихся от таковых в остальных работах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали щавелевую кислоту НООССООН 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 соли и в свежеприготовленном растворе определяли обратным титрованием солью Мора в присутствии ферроина перед началом эксперимента и по его окончании. Моментом начала реакции считали момент переворачиванием сосуда-смесителя, в который помещали исходные компоненты ( $\tau = 0$ ). Начальную величину оптической плотности реакционной смеси металла и лиганда  $D^0$  находили путем линейной экстраполяции кинетических кривых в полулогарифмических координатах  $\lg D - \tau$  к началу времени  $\tau = 0$ , так как изменение логарифма оптической плотности во времени подчинялось уравнению прямой до глубины протекания реакции 90%. Начальную скорость наблюдаемого редокс-процесса  $-\dot{D}^0 \equiv -\partial D / \partial \tau |_{\tau=0}, c^{-1}$ , оценивали по номограммам в тех же координатах по тангенсу угла наклона прямой  $\gamma = (D^0 - D^i) / (\tau^0 - \tau^i) = \text{const}$ , а также рассчитывали посредством линейного МНК. Большинство вычислений в работе проводили с использованием пакета программ [48]. Регистрацию оптической плотности  $D$  растворов осуществляли регистрирующим спектрофотометром SPECORD UV VIS (“Analytik Jena AG”, Германия), оснащенным термостатируемым кюветным держателем для прямоугольных кварцевых кювет, с длиной оптического пути  $l = 1$  см в

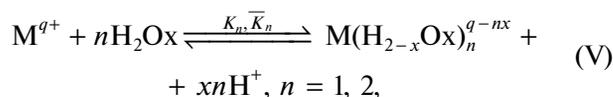
диапазонах длин волн  $\lambda$  260–330 и 330–550 нм с учетом кинетики наблюдаемого в системе редокс-процесса, а также фотоэлектроколориметром KF-5 (“Zalimp”, Польша) с регистрирующим устройством МЭА-4 и термостатируемой ячейкой для стандартных кювет с  $l = 1$  см. Температуру реакционной смеси контролировали с точностью  $\pm 0.5$  К. Измерение рН в смеси компонентов и в растворах сульфата церия(IV) проводили с помощью рН-метра-милливольтметра рН-673.М (“Аналитприбор”, Грузия). Эксперимент планировали как исследование образования и редокс-распада комплексов металлов переменной валентности с использованием метода  $D^0, \dot{D}^0$ -рН (метода интерпретации зависимости  $D^0$  от рН, расширенного его дифференциально-кинетическим аналогом, методом  $\dot{D}^0$ -рН) (табл. 1), который, наряду с термодинамическими параметрами образования промежуточных комплексов, позволяет изучать кинетические параметры их внутримолекулярного редокс-распада и формальную кинетику окислительно-восстановительного процесса в целом, а также с применением его кинетического аналога, метода  $\dot{D}^0, D^0$ -рН (табл. 2), и модифицированных методов определения стехиометрии комплексов металлов в неустойчивой СО. Начальную равновесную концентрацию промежуточного комплекса  $1 : n$  рассчитывали по формулам  $c_n^0 = \alpha_n^0 c_M$  при  $c_M \leq c_R$  и  $c_n^0 = \alpha_n^0 c_R$  при  $c_M \geq c_R$ ,  $\alpha_n^0 = (D^0 - D_M)/(D_\infty^0 - D_M)$ , при использовании термодинамических методов и с помощью выражений  $\bar{c}_n^0 = \bar{\alpha}_n^0 c_M$  ( $c_M \leq c_R$ ),  $\bar{c}_n^0 = \bar{\alpha}_n^0 c_R$  ( $c_M \geq c_R$ ),  $\bar{\alpha}_n^0 = -(D^0 - \dot{D}_M)/(D_\infty^0 - \dot{D}_M)$  при применении их кинетических аналогов. Здесь  $D_M$  – оптическая плотность раствора иона металла,  $\dot{D}_M \approx 0$  – скорость ее изменения,  $c_M$  и  $c_R$  – концентрации исследуемых растворов церия(IV) и щавелевой 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 начальное значение оптической плотности реакционной смеси  $D_\infty^0$  и скорости ее изменения  $\dot{D}_\infty^0$  ( $c^{-1}$ ) находили в рамках методов  $D^0, \dot{D}^0$ -рН,  $\dot{D}^0, D^0$ -рН. Для выбора рабочей длины волны при проведении измерений с помощью указанных методов учитывали поведение частной производной  $-\partial \Delta D^0(\text{pH}, \lambda)/\partial \lambda = f(\text{pH}, \lambda)$ ,  $\Delta D^0 = (D^0 - D_M)$  как функции  $\lambda$ . Основные измерения выполняли на длине волны 400 нм, где эта функция с увеличением рН достигала максимума. Для рН, близкого к нулю, его величины рассчитывали. В расчетах термодинамических характеристик церий(IV)-оксалатных комплексов применяли зна-

чения логарифмов общих констант протонизации щавелевой кислоты  $\lg B_1 = 3.87$  и  $\lg B_2 = 5.35$ , определенных для значения  $I = 2$  [42]. Мольное соотношение  $M : R = 1 : n$  в комплексе, образующемся в момент смешения компонентов реакционной смеси, находили модифицированным методом изолярных серий  $D^0$ -у по диаграммам свойство–состав, где  $y = c_R/(c_R + c_M)$  – мольная доля органического соединения,  $n = y/(1 - y)$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана эволюция спектра поглощения системы  $\text{Ce}^{4+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{Ox}$  в момент смешения реагентов с увеличением начальной концентрации щавелевой кислоты при фиксированном значении рН растворов. Наличие в спектрах поглощения системы изобестической точки ( $\lambda_{\text{max}} = 298$  нм) указывает на возможность образования в ней в начальный момент как минимум двух видов промежуточных соединений ( $N \geq 2$ ). Анализ диаграмм свойство–состав в рамках модифицированного метода изолярных серий (рис. 2) подтверждает результаты спектрофотометрических измерений. Как видно из рис. 2, положение экстремума на оси состава соответствует образованию в системе в области  $\text{pH} \leq 1.08$  промежуточного комплекса  $M(\text{H}_{2-x}\text{Ox})_n^{q-nx}$  с мольным соотношением  $M : R = 1 : 1$  ( $y = 0.5$ ,  $n = 1$ ) и доминированию в системе при  $\text{pH} \geq 1.5$  комплекса с мольным соотношением  $M : R = 1 : 2$  ( $y = 0.67$ ,  $n = 2$ ). Ступенчатый характер диаграммы  $D^0$ -рН (рис. 3) также свидетельствует о присутствии в системе двух комплексов ( $N = 2$ ). Результаты прямого определения состава комплексов  $M(\text{H}_{2-x}\text{Ox})_n^{q-nx}$  ( $n = 1, 2$ ) по диаграммам свойство–состав согласуются с косвенными данными кинетических исследований об образовании в процессе окисления церием(IV) щавелевой кислоты двух интермедиатов с соотношениями  $M : R = 1 : 1$  и  $1 : 2$  [43]. Отметим, что гипотезы о механизмах RMech(I), RMech(II), RMech(IV) противоречат полученным результатам установления числа и состава указанных комплексов, что свидетельствует в пользу RMech(III) как наиболее вероятного механизма церий(IV)-оксалатной реакции в условиях проведенных экспериментов.

Число протонов ( $z = xn$ ), вытесненных из молекул щавелевой кислоты в процессе комплексообразования при установлении предравновесий

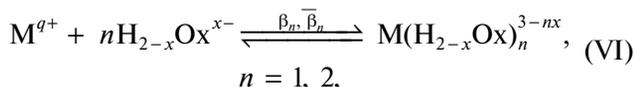


**Таблица 1.** Константы образования, константы скорости и энергия активации внутримолекулярного редокс-распада промежуточных комплексов  $\text{CeONOx}_n^{3-2n}$ ,  $n = 1$  (1),  $n = 2$  (2), определенные методом  $D^0, \dot{D}^0$ -рН при избытке церия(IV) (1) и избытке  $\text{H}_2\text{Ox}$  (2)\*

$10\Delta D^0$	$\lg(-\dot{D}^0)$	pH	$\lg \beta_n^{\text{ef}}$	$\lg \beta_n$	$\lg K_n$	$\lg k_n$	$\lg k_n'$	$E_n$ , кДж/моль
1. Комплекс $\text{CeONOx}^+$ : $c_M = 2.98 \times 10^{-3}$ , $c_R = 1.65 \times 10^{-3}$ моль/л								
0.46	-2.36	0.12	2.54	7.71	2.34	-1.73	-2.27	83.7
0.55	-2.34	0.19	2.74	7.76	2.25	-1.75	-2.30	83.1
0.65	-2.24	0.24	2.81	7.70	2.29	-1.72	-2.24	83.4
0.72	-2.21	0.29	2.87	7.65	2.21	-1.72	-2.24	85.1
0.98	-2.19	0.36	3.15	7.82	2.41	-1.73	-2.27	83.7
1.22	-2.19	0.55	3.28	7.67	2.15	-1.73	-2.27	83.7
1.34	-2.17	0.64	3.41	7.53	2.16	-1.75	-2.30	83.1
1.46	-2.14	0.74	3.80	7.74	2.32	-1.74	-2.27	83.5
2. Комплекс $\text{CeONOx}_2^-$ : $c_M = 1.4 \times 10^{-3}$ , $c_R = 3.3 \times 10^{-3}$ моль/л								
0.35	-2.79	0.14	4.64	14.91	4.08	-1.72	-2.52	83.3
0.50	-2.59	0.21	4.98	14.94	4.14	-1.69	-2.40	84.0
0.58	-2.49	0.25	5.17	14.97	4.17	-1.68	-2.47	82.6
0.67	-2.47	0.28	5.29	14.96	4.77	-1.70	-2.48	84.0
0.91	-2.43	0.33	5.47	14.95	4.15	-1.69	-2.48	82.6
1.38	-2.33	0.52	6.27	14.94	4.19	-1.75	-2.53	83.6
1.50	-2.29	0.64	6.61	14.82	4.05	-1.76	-2.54	82.3
1.62	-2.20	0.79	7.27	14.97	4.11	-1.70	-2.49	82.2
1.68	-2.19	0.84	7.40	14.96	4.04	-1.72	-2.45	82.6

\* Определено при значениях  $I = 2$ ,  $T = 292.0$  К,  $T' = 282.1$  К,  $\lambda = 400$  нм,  $l = 1$  см.

Примечание.  $z = 2$ ,  $\lg \beta_1 = 7.70 \pm 0.09$ ,  $\lg K_1 = 2.31 \pm 0.10$ ,  $\lg k_1 = -1.73 \pm 0.07$ ,  $\lg k_1' = -2.27 \pm 0.02$ ,  $E_1 = 83.60 \pm 0.60$  кДж/моль (1);  $z = 4$ ,  $\lg \beta_2 = 14.93 \pm 0.05$ ,  $\lg K_2 = 4.12 \pm 0.05$ ,  $\lg k_2 = -1.71 \pm 0.03$ ,  $\lg k_2' = -2.48 \pm 0.04$ ,  $E_2 = 83.00 \pm 0.70$  кДж/моль (2).



$$K_n = \beta_n^{\text{ef}} [\text{H}^+]^{xn}, \quad \bar{K}_n = \bar{\beta}_n^{\text{ef}} [\text{H}^+]^{xn}, \quad (1)$$

$$\beta_n = \beta_n^{\text{ef}} f_x^n, \quad \bar{\beta}_n = \bar{\beta}_n^{\text{ef}} f_x^n,$$

где  $f_x = 1 + \sum_{i=1}^x B_i [H]^i$ , оценивали численно с использованием программы “Спектрофотометрия” [48] и графически как угловые коэффициенты зависимостей

$$\lg \beta_n^{\text{ef}} = \lg K_n + xp\text{H}, \quad (2)$$

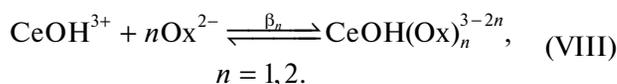
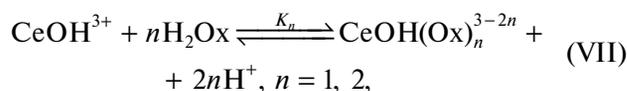
$$\lg \bar{\beta}_n^{\text{ef}} = \lg \bar{K}_n + xp\text{H},$$

путем усреднения данных 2–3 серий  $D^0, \dot{D}^0$ -рН и  $\dot{D}^0, D^0$ -рН для каждого комплекса. Эффективные константы устойчивости рассчитывали по уравнениям

$$\beta_n^{\text{ef}} = c_n^0 / \left[ (c_M - c_n^0)(c_R - c_n^0)^n \right], \quad \bar{\beta}_n^{\text{ef}} =$$

$$= \bar{c}_n^0 / \left[ (c_M - \bar{c}_n^0)(c_R - \bar{c}_n^0)^n \right]. \quad (3)$$

В качестве формы присутствия церия(IV) в исследуемых комплексах согласно ряду работ ([49, 50] и др.) была принята моногидроксоформа  $\text{CeOH}(\text{SO}_4)_3^{3-}$  (далее, до уравнения (8) используем аббревиатуру  $\text{CeOH}^{3+}$ ). Как следует из анализа зависимости (2), ион  $\text{CeOH}^{3+}$  вытесняет из каждой молекулы шавелевой кислоты при образовании комплексов  $\text{CeOH}(\text{H}_{2-x}\text{Ox})_n^{3-nx}$  ( $n = 1, 2$ ) по два протона ( $x = 2$ ; рис. 4, кривые 1, 2; табл. 1, 2). Таким образом, предравновесия (V), (VI), устанавливающиеся в момент смешения реагентов, могут быть записаны в виде:



Для исследования редокс-процесса в системе анализ нелинейных зависимостей  $-\dot{D}^0 = f(\text{pH})$  дополняли анализом зависимости  $-\dot{D}^0 = \varphi(c_n^0)$ :

**Таблица 2.** Кинетические, оптические и термодинамические характеристики промежуточных комплексов  $\text{CeOHOx}_n^{3-2n}$ ,  $n = 1$  (1),  $n = 2$  (2), определенные методом  $\dot{D}^0, D^0$ -рН при избытке церия(IV) (1), избытке  $\text{H}_2\text{Ox}$  (2)\*

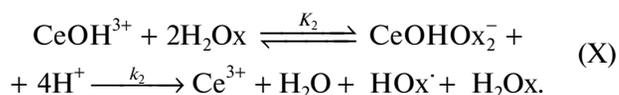
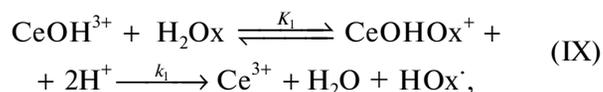
$10^3 \times \dot{D}^0, \text{c}^{-1}$	$10D^0$	pH	$\lg \bar{\beta}_n^{\text{ef}}$	$\lg f_2^n$	$\lg \bar{\beta}_n$	$\lg \bar{K}_n$	$\lg \bar{\varepsilon}_n$	$\lg \bar{k}_n$
1. Комплекс $\text{CeOHOx}^+$ : $c_M = 2.98 \times 10^{-3}$ , $c_R = 1.65 \times 10^{-3}$ моль/л								
-4.42	2.36	0.12	2.56	5.08	7.64	2.34	2.46	-1.75
-4.61	2.34	0.19	2.70	4.98	7.68	2.32	2.49	-1.78
-5.80	2.24	0.24	2.89	4.90	7.79	2.41	2.48	-1.77
-6.20	2.21	0.29	2.90	4.83	7.73	2.31	2.48	-1.77
-6.41	2.19	0.36	3.08	4.74	7.82	2.36	2.42	-1.71
-6.52	2.19	0.55	3.27	4.34	7.61	2.17	2.46	-1.75
-6.73	2.17	0.64	3.40	4.11	7.51	2.12	2.48	-1.77
-7.20	2.14	0.74	3.90	3.80	7.70	2.42	2.48	-1.77
2. Комплекс $\text{CeOHOx}_2^-$ : $c_M = 1.4 \times 10^{-3}$ , $c_R = 3.3 \times 10^{-3}$ моль/л								
-1.63	2.31	0.14	4.68	10.2	14.88	4.17	2.49	-1.79
-2.60	2.50	0.21	9.97	4.90	14.87	4.21	2.35	-1.66
-3.20	2.94	0.25	9.80	5.15	14.95	4.19	2.48	-1.79
-3.42	2.99	0.28	9.67	5.25	14.92	4.17	2.47	-1.78
-3.73	3.13	0.33	9.48	5.49	14.97	4.21	2.48	-1.79
-4.71	3.26	0.52	8.67	6.29	14.96	4.17	2.45	-1.77
-5.09	3.32	0.64	8.21	6.61	14.82	4.11	2.44	-1.75
-6.31	3.48	0.79	7.72	7.28	14.98	4.14	2.41	-1.72
-6.40	3.52	0.84	7.56	7.43	14.99	4.11	2.43	-1.74

\* Определено при значениях  $I = 2$ ,  $T = 292.0$  К,  $\lambda = 400$  нм,  $l = 1$  см.

Примечание.  $z = 2$ ,  $\lg \bar{\beta}_1 = 7.69 \pm 0.10$ ,  $\lg \bar{K}_1 = 2.31 \pm 0.11$ ,  $\lg \bar{\varepsilon}_1 = 2.47 \pm 0.02$ ,  $\lg \bar{k}_1 = -1.76 \pm 0.02$  (1),  $z = 4$ ,  $\lg \bar{\beta}_2 = 14.91 \pm 0.05$ ,  $\lg \bar{K}_2 = 4.16 \pm 0.04$ ,  $\lg \bar{\varepsilon}_2 = 2.44 \pm 0.04$ ,  $\lg \bar{k}_2 = -1.75 \pm 0.04$  (2).

$$-\dot{D}^0 = A + k_n^{\text{obs}} (c_n^0)^{n_c} = A + l \varepsilon_n^{\text{ex}} k_n (c_n^0)^{n_c}, \quad n = 1, 2, \quad (4)$$

где  $\varepsilon_n^{\text{ex}}$ , л моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup> – экспериментально определенные коэффициенты экстинкции комплексов, оцененные из соотношений  $\varepsilon_n^{\text{ex}} = D_\infty^0 / c_M$  при  $c_M \leq c_R$ ,  $\varepsilon_n^{\text{ex}} = D_\infty^0 / c_R$  при  $c_R \leq c_M$ ,  $n_c$  – порядок редокс-процесса по отношению к каждому из комплексов  $\text{CeOHOx}_n^{3-2n}$  ( $n = 1, 2$ ). Для численной оценки  $n_c$  использовали программу “Аппроксимация” [48] и уравнение  $\lg(-\dot{D}^0) = \lg(lk_n^{\text{obs}}) + n_c \lg c_n^0$ , что приводит во всех экспериментальных сериях к значению  $n_c$ , близкому к 1 для каждого из комплексов  $\text{CeOHOx}_n^{3-2n}$  ( $n = 1, 2$ ) и согласуется с данными, приведенными на рис. 5. Практически нулевое значение интерсепта  $A \approx 0$  (рис. 4, линии 3, 4), свидетельствует об пренебрежимости вклада бимолекулярного пути в наблюдаемый редокс-процесс в условиях эксперимента, чему гипотеза о механизме RMech(I) также противоречит. Согласно спектрофотометрическим и кинетическим измерениям, окислительно-восстановительный процесс следует представить в изученном интервале рН следующими реакционными путями:

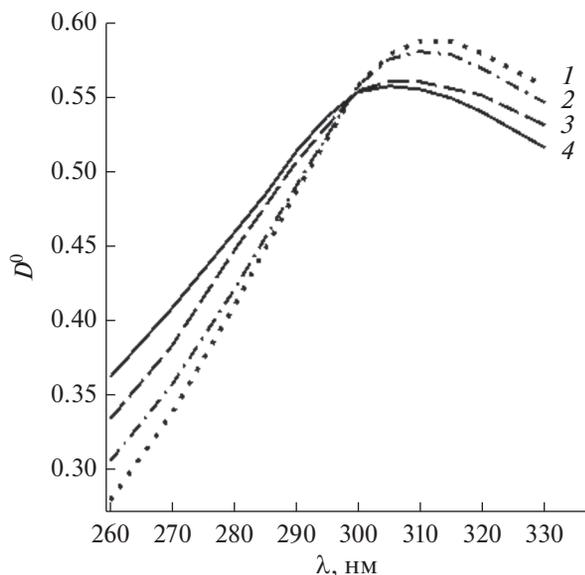


Концентрационные константы  $K_n, \beta_n$  ( $n = 1, 2$ )

$$K_n = \frac{[\text{CeOHOx}_n][\text{H}]^{2n}}{[\text{CeOH}][\text{H}_2\text{Ox}]^n} = \beta_n^{\text{ef}} [\text{H}]^{2n},$$

$$\beta_n = \frac{[\text{CeOHOx}_n]}{[\text{CeOH}][\text{H}_2\text{Ox}]^n} = \beta_n^{\text{ef}} f_x^n, \quad (5)$$

(заряды для простоты опущены) равновесий (VII), (VIII) вычисляли для каждой точки зависимостей  $\lg K_n = \lg \beta_n^{\text{ef}} - 2n\text{pH}$ ,  $\lg \beta_n = \lg \beta_n^{\text{ef}} + \lg f_2^n$  с последующим усреднением найденных значений по данным 2–3 серий  $D^0, \dot{D}^0$ -рН; значения  $\lg \bar{K}_n$ ,  $\lg \bar{\beta}_n^{\text{ef}}$ ,  $\lg \bar{\beta}_n$  – по данным 2–3 серий  $\dot{D}^0, D^0$ -рН. Доверительный интервал для усредненных значений параметров рассчитывали с доверительной вероятностью 0.95 при объеме выборки  $N \approx 50$ , используя



**Рис. 1.** Спектры поглощения системы  $\text{Ce}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{Ox}$  в момент  $\tau = 0$  при  $I = 2$ , pH 2.8, значениях  $c_M = 7.9 \times 10^{-5}$  моль/л и значениях  $c_R$ , равных  $2.0 \times 10^{-4}$  (1),  $4.0 \times 10^{-4}$  (2),  $6.0 \times 10^{-4}$  (3),  $8.0 \times 10^{-4}$  моль/л (4).

программу “Статобработка” [48]. Усредненные значения констант устойчивости  $\lg \beta_1 = 7.70 \pm 0.09$ ,  $\lg \beta_2 = 14.93 \pm 0.05$ , полученные кинетически расширенным термодинамическим методом  $D^0$ ,  $\dot{D}^0$ -рН, хорошо согласуются с соответствующими значениями  $\lg \bar{\beta}_1 = 7.69 \pm 0.10$ ,  $\lg \bar{\beta}_2 = 14.91 \pm 0.05$ , рассчитанными с использованием его кинетического аналога  $\dot{D}^0$ ,  $\dot{D}^0$ -рН. Согласованность результатов, найденных разными методами, а также постоянство значений  $\lg \beta_n$ ,  $\lg \bar{\beta}_n$  ( $n = 1, 2$ ) в изученных сериях, в отличие от  $\lg \beta_n^{\text{ef}}$ ,  $\lg \bar{\beta}_n^{\text{ef}}$  (табл. 1, 2), подтверждают правильность учета основных равновесий в растворе.

Расчет величин логарифмов констант скорости внутримолекулярного редокс-распада первого порядка по комплексу проводили методами  $D^0$ ,  $\dot{D}^0$ -рН,  $\dot{D}^0$ ,  $\dot{D}^0$ -рН в соответствии с уравнениями

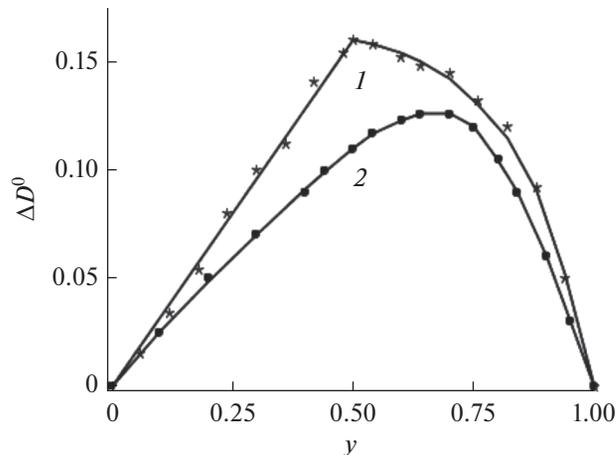
$$\lg k_n = \lg k_n^{\text{obs}} - \lg(I \epsilon_n^{\text{ex}}), \tag{5}$$

$$\lg k_n^{\text{obs}} = \lg(-\dot{D}^0) - \lg c_n^0,$$

$$\lg \bar{k}_n = \lg(k_n^{\text{obs}})^{\text{ex}} - \lg(I \bar{\epsilon}_n), \tag{6}$$

$$\lg(k_n^{\text{obs}})^{\text{ex}} = \lg \dot{D}_\infty^0 - \lg c_M.$$

Здесь  $(k_n^{\text{obs}})^{\text{ex}} \equiv k_n^{\text{ex}} \epsilon_n^{\text{ex}}$  — экспериментально оцененные в соответствии с (6) наблюдаемые (зави-



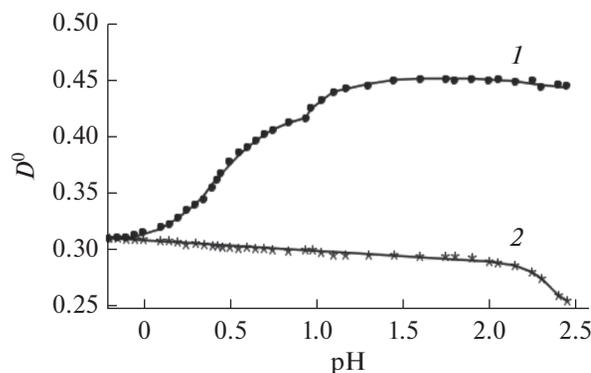
**Рис. 2.** Диаграммы  $\Delta D^0$ –состав для изомольных серий растворов системы  $\text{Ce}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{Ox}$  ( $c_M + c_R = 3.3 \times 10^{-3}$  моль/л,  $I = 2$ ,  $T = 295.5$  К,  $\lambda = 400$  нм;  $y$  – мольная доля  $\text{H}_2\text{Ox}$ ) при pH 1.08 (1) и 1.50 (2).

сящие 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  $\bar{c}_n^0$ ;  $\epsilon_M = D_M / c_M$ , л моль $^{-1}$  см $^{-1}$  — коэффициент экстинкции сульфата церия(IV). Энергию активации внутримолекулярного редокс-распада комплексов находили по формуле

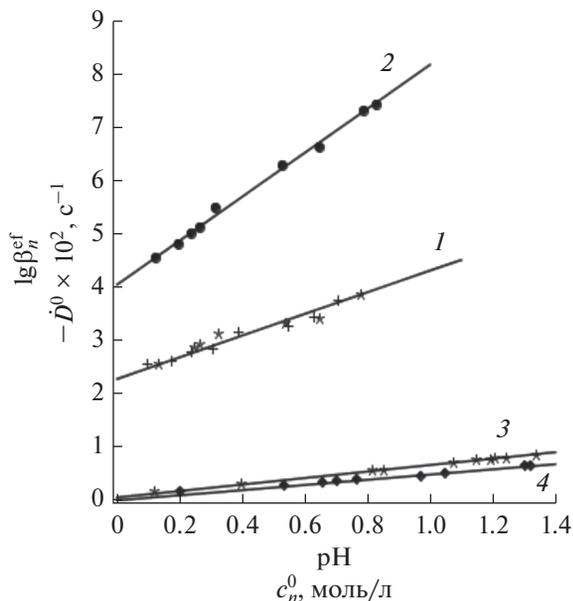
$$E_n = 2.303R \left( \lg k_n' - \lg k_n \right) T' T / (T' - T) \tag{7}$$

с последующим усреднением значений по данным серий  $D^0$ ,  $\dot{D}^0$ -рН (табл. 1).

Как видно из табл. 1, 2, рассчитанные методами  $D^0$ ,  $\dot{D}^0$ -рН и  $\dot{D}^0$ ,  $\dot{D}^0$ -рН значения  $\lg k_n$ ,  $\lg \bar{k}_n$  хо-

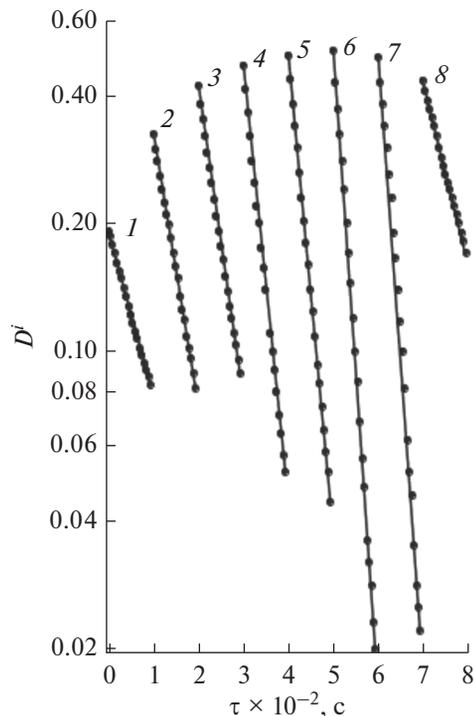


**Рис. 3.** Диаграммы:  $D^0$ –рН (1),  $D_M$ –рН (2) для системы  $\text{Ce}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{Ox}$  при  $c_M = c_R = 1.65 \times 10^{-3}$  моль/л,  $I = 2$ ,  $T = 292$  К,  $\lambda = 400$  нм.



**Рис. 4.** Диаграммы для системы  $\text{Ce}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{Ox}$  при  $I = 2$ ,  $T = 292 \text{ K}$ ,  $\lambda = 400 \text{ нм}$ : 1 –  $\beta_1^{\text{ef}}-\text{pH}$  ( $c_M = 2.98 \times 10^{-3}$  моль/л,  $c_R = 1.65 \times 10^{-3}$  моль/л); 2 –  $\beta_2^{\text{ef}}-\text{pH}$  ( $c_M = 1.4 \times 10^{-3}$  моль/л,  $c_R = 3.3 \times 10^{-3}$  моль/л); 3 –  $-\dot{D}^0 - c_1^0$  ( $c_M = 2.98 \times 10^{-3}$  моль/л,  $c_R = 1.65 \times 10^{-3}$  моль/л); 4 –  $-\dot{D}^0 - c_2^0$  ( $c_M = 1.4 \times 10^{-3}$  моль/л,  $c_R = 3.3 \times 10^{-3}$  моль/л).

рошо согласуются между собой. Определенные независимым методом наискорейшего градиентного спуска [51] при  $\text{pH} = 1.12$ ,  $c_M = 2.5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $c_R = 5.0 \times 10^{-3}$  моль/л величины  $\lg k_1 = -1.74$ ,  $\lg k_2 = -1.72$  подтверждают полученные для комплексов  $\text{CeOHOx}_n^{3-2n}$  усредненные значения логарифмов констант скорости  $\lg k_1 = -1.75 \pm 0.05$ ,  $\lg k_2 = -1.73 \pm 0.03$ . Величины  $\lg k_n$  для обоих промежуточных комплексов близки друг к другу, как и соответствующие величины аррениусовской энергии активации  $E_1 = 83.60 \pm 0.60$  кДж/моль,  $E_2 = 83.00 \pm 0.70$  кДж/моль (табл. 1). Порядок значений энергии активации, согласно [52], типичен для окисления церием(IV) органических кислот в БЖ-реакции. Близость между собой значений  $\lg k_n$  ( $n = 1, 2$ ) комплексов  $\text{CeOHOx}_n^{3-2n}$  (рис. 6, линия 1) согласуется с близостью значений  $\lg k_n$  моно- ( $n = 1$ ,  $z = nx = 2$ ) и бискомплексом ( $n = 2$ ,  $z = nx = 4$ ) церия(IV) с лимонной кислотой  $\text{CeONCit}_n^{3-2n}$  ( $n = 1, 2$ ) [53], а также близостью последних к значениям  $\lg k_1$  комплексов  $\text{CeONH}_{k-x}\text{R}^{3-x}$  с  $\alpha$ -оксикарбоновыми кислотами, проявляющими при ком-

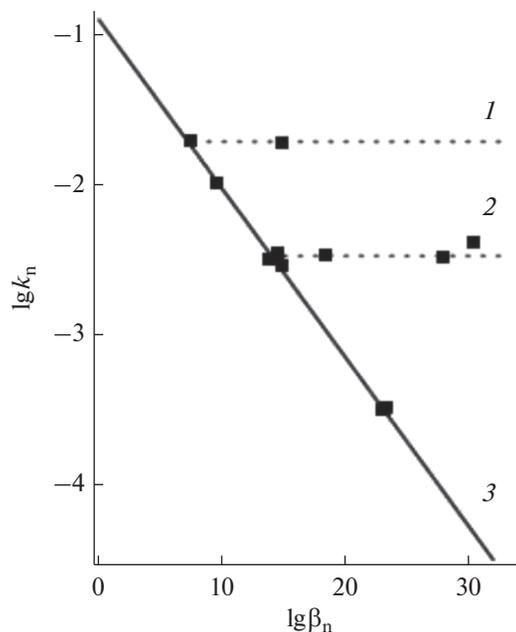


**Рис. 5.** Кинетические кривые для системы  $\text{Ce}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{Ox}$  ( $c_{M+R} = 6.5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $I = 2$ ,  $T = 282.5 \text{ K}$ ,  $\lambda = 400 \text{ нм}$ ,  $\text{pH} = 0.62$  в полулогарифмических координатах ( $\tau^{i+1} - \tau^i = 5 \text{ с}$ ,  $i = 1, \dots, 20$ ).

плексообразовании дентатность выше двух, яблочной  $\text{H}_3\text{Malt}$  ( $x = 3$ ) и винной  $\text{H}_4\text{Tart}$  ( $x = 4$ ) кислотами (рис. 6, линия 2).

Тогда как для монокомплексов с бидентатными лигандами ( $x = 2$ ) – анионами шавелевой  $\text{Ox}^{2-}$ , малоновой  $\text{Maln}^{2-}$ , лимонной  $\text{Cit}_n^{2-}$ , хинной  $\text{Quin}^{2-}$  карбоновых кислот и предельных многоатомных спиртов  $\text{Alk}^{2-}$  (глицерина, ксилита, сорбита) – наблюдается обратная линейная корреляционная зависимость между  $\lg k_1$  и  $\lg \beta_1$  (рис. 6, линия 3) [38], для монокомплексов с оксикарбоновыми кислотами, проявляющими дентатность выше двух ( $x = 3, 4$ ), а также бискомплексом с лимонной и шавелевой кислотами ( $z = 4$ ) в сульфатной среде имеет место эффект независимости  $\lg k_n$  от  $\lg \beta_n$  (рис. 6, линии 1, 2).

Данный эффект можно объяснить образованием в сульфатной среде смешанолигандных комплексов типа  $(\text{NH}_4)_r\text{CeON}(\text{SO}_4)_3\text{L}_n^{r-3-xn}$ , координационное насыщение внутренней сферы которых достигается уже при  $z = 2$  (т.к. координационное число церия(IV) равно девяти [54]). Функциональные группы лигандов (или же сами лиганды при  $n > 1$ ), остающиеся во внешней сфере комплексов, по-видимому, уже не влияют на скорость внутрисферного переноса электрона в

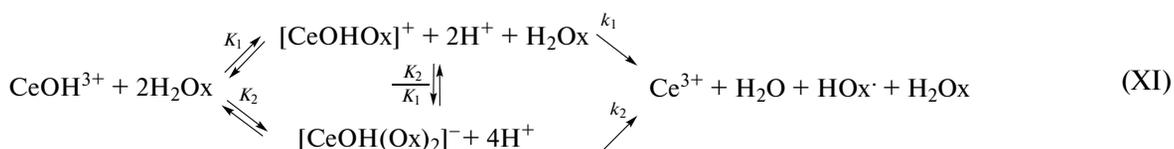


**Рис. 6.** Эффект независимости  $\lg k_n$  от  $\lg \beta_n$  для промежуточных комплексов  $\text{CeOHOx}^+$ ,  $\text{CeONOx}_2^-$  (1), а также  $\text{CeOHQuin}^+$ ,  $\text{CeONCitr}^+$ ,  $\text{CeOHLact}^+$ ,  $\text{CeOHMaln}^0$ ,  $\text{CeOHTart}^-$ ,  $\text{CeONCitr}_2^-$  (слева направо) (2), и обратная линейная корреляция между  $\lg k_1$  и  $\lg \beta_1$  для комплексов  $\text{CeOHOx}^+$ ,  $\text{CeOHMaln}^+$ ,  $\text{CeOHQuin}^+$ ,  $\text{CeONCitr}^+$ ,  $\text{CeOHLact}^+$ ,  $\text{CeONAlk}^+$  с бидентатными лигандами (слева направо) (3) в сульфатной среде при  $I = 2$ ,  $T = 292 \text{ K}$ ,  $\lambda = 400 \text{ nm}$ .

комплексе. Вероятно, именно общим строением внутренней координационной сферы промежуточных комплексов, в которой происходит внутрисферный электронный перенос, можно объяснить независимость его скорости от числа функциональных групп лигандов, остающихся во внешней сфере комплексов при  $z > 2$ , как в случае комплекса  $\text{CeOHOx}_2^-$  (рис. 6, линия 1), так и ком-

плексов с  $\alpha$ -оксикабоновыми кислотами (рис. 6, линия 2). Выявленный эффект можно рассматривать как признак внутрисферного механизма переносе электрона в указанных комплексах.

Таким образом, полученные в работе результаты позволяют записать начальные стадии изучаемой церий(IV)-оксалатной реакции, протекающие по двум параллельным путям, в виде схемы:



Общее уравнение начальной скорости окисления церием(IV) щавелевой кислоты с двумя промежуточными комплексами, обладающими приблизительно одинаковой реакционной способно-

стью, с учетом комплексообразования с анионами фона в изученном интервале рН сульфатной среды может быть представлено, согласно (VII), (VIII), (3)–(5), в виде:

$$\begin{aligned}
 -\frac{\partial c_M}{\partial \tau} &= (k_1 K_1 + k_2 K_2 [\text{H}_2\text{Ox}] [\text{H}^+]^{-2}) \times [\text{CeOH}(\text{SO}_4)_3^{3-}] [\text{H}_2\text{Ox}] [\text{H}^+]^{-2} = \\
 &= (k_1 \beta_1^{\text{ef}} + k_2 \beta_2^{\text{ef}} [\text{H}_2\text{Ox}]) [\text{CeOH}(\text{SO}_4)_3^{3-}] [\text{H}_2\text{Ox}] = \\
 &= k^{\text{ef}} [\text{CeOH}(\text{SO}_4)_3^{3-}] [\text{Ox}^{2-}] = (k_1 \beta_1 + k_2 \beta_2 [\text{Ox}^{2-}] [\text{H}^+]^{-2}) \times \\
 &\quad \times [\text{CeOH}(\text{SO}_4)_3^{3-}] [\text{Ox}^{2-}].
 \end{aligned} \tag{8}$$

**Таблица 3.** Значения невязок  $\Delta^i$  между экспериментальными  $D^i$  и рассчитанными  $(D^i)^{cal}$  значениями оптической плотности в системе  $Ce^{4+}-SO_4^{2-}-H_2Ox^*$

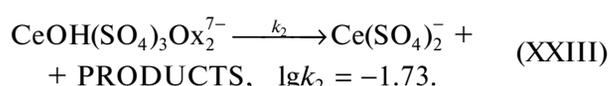
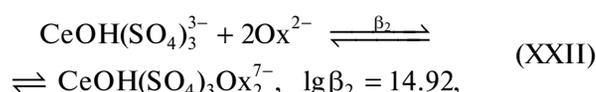
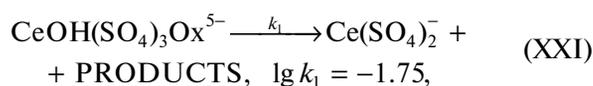
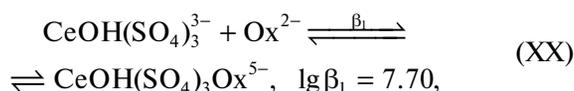
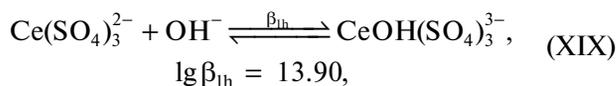
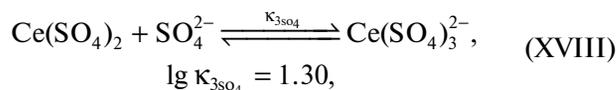
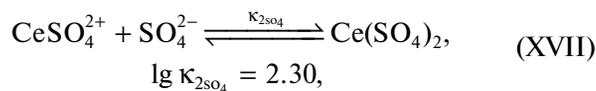
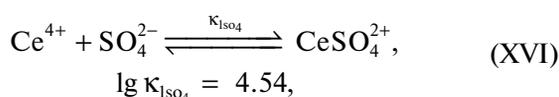
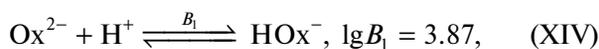
$\tau^i, c$	$D^i$	$(D^i)^{cal}$	$\Delta^i$
0	0.650	0.660	0.010
05	0.601	0.590	-0.011
10	0.560	0.550	-0.010
15	0.482	0.490	0.008
20	0.442	0.440	-0.002
25	0.400	0.400	-0.000
30	0.365	0.360	-0.005
35	0.328	0.330	0.002
40	0.299	0.300	0.001
45	0.269	0.270	0.001
50	0.245	0.250	0.005
55	0.225	0.220	-0.005
60	0.203	0.200	-0.003
65	0.183	0.180	-0.003
70	0.163	0.170	0.007
75	0.147	0.140	-0.007
80	0.132	0.125	-0.007
85	0.115	0.115	-0.000
90	0.102	0.103	0.002

\* При значениях  $pH = 0.72$ ,  $c_M = 5.0 \times 10^{-3}$  моль/л,  $c_R = 1.0 \times 10^{-2}$  моль/л,  $I = 2$ ,  $T = 292.0$  К,  $\lambda = 400$  нм,  $l = 1$  см.

Оно может быть записано в форме, в явном виде учитывающей основные предравновесия, быстро устанавливающиеся в системе в момент смешения реагентов:

$$-\frac{\partial c_M}{\partial \tau} = \left\{ \left( k_1 \beta_1 + k_2 \beta_2 \frac{[Ox^{2-}]}{1 + B_1[H] + B_2[H]^2} \right) \times \frac{K_{1SO_4} K_{2SO_4} K_{3SO_4} \beta_{1h} K_w [H_2O]}{(1 + B_1[H] + B_2[H]^2)[H]} \left( \frac{c_{SO_4}}{1 + B_{1SO_4}[H]} \right) \right\}^3 \times [Ce^{4+}][Ox^{2-}]. \quad (9)$$

Ассоциированная с кинетическим уравнением (9) детальная схема и модель начальных стадий процесса могут быть описаны совокупностью уравнений (XII)–(XXIII):



Представленную выше химическую модель с рассчитанными параметрами можно рассматривать как количественную модель начальных стадий исследуемого редокс-процесса и применять ее для решения обратных задач приведенных выше химических равновесий и кинетики, таких как тестирование предложенной модели, построение диаграмм выхода частиц и др. Табл. 3 демонстрирует один из примеров такого тестирования. Значения невязок, представленные в таблице, показывают хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных для системы  $Ce^{4+}-SO_4^{2-}-H_2Ox$ . С помощью программы “Выход комплекса” [48], использования найденных значений констант устойчивости церий(IV)-оксалатных комплексов ( $\lg \beta_1 = 7.70$ ,  $\lg \beta_2 = 14.92$ ) и констант протонизации шавелевой кислоты ( $\lg B_1 = 3.87$ ,  $\lg B_2 = 5.35$ ) в работе были вычислены выходы  $\alpha_n^0$  ( $n = 0, 1, 2$ ) основных форм церия(IV)  $CeOH^{3+}$ ,  $CeOH(Ox)^+$ ,  $CeOH(Ox)_2^-$  для системы  $Ce^{4+}-SO_4^{2-}-H_2Ox$  (рис. 7) в условиях, наиболее часто создаваемых для проведения БЖ-реакции со шавелевой кислотой (1 М  $H_2SO_4$  [25–29], 3 М  $H_2SO_4$  [20],  $c_R \leq 0.5$  моль/л). Рис. 7 подтверждает схему (XI) и может свидетельствовать о том, что в условиях БЖ-реакции процесс окисления шавелевой кислоты также реализуется с участием двух интермедиатов,  $CeOH(Ox)_2^-$  и  $CeOH(Ox)_2^-$  ( $\alpha_2^0 > \alpha_1^0$  при pH около  $-0.3$ ;  $\alpha_1^0 > \alpha_0^0$  при pH приблизительно от  $-0.7$  до  $-0.8$ ) [20].

Заметим, что тогда как выход значительно более термодинамически устойчивых комплексов с  $\alpha$ -оксикарбоновыми кислотами (прежде всего, с

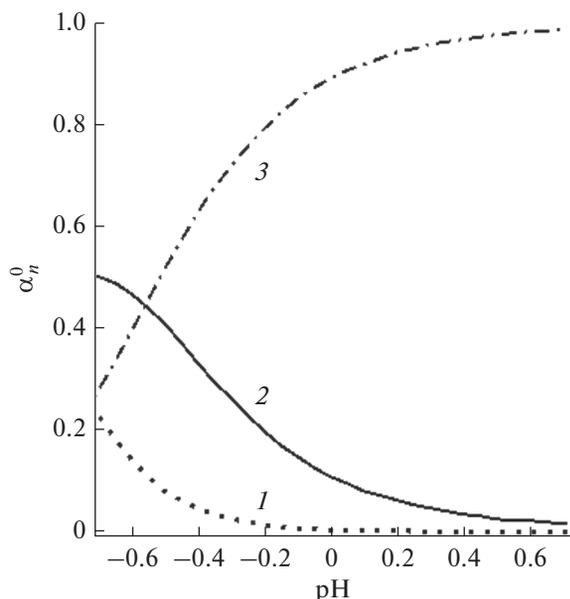


Рис. 7. Диаграмма выхода частиц:  $\text{CeOH}^{3+}$  (1),  $\text{CeONOx}_2^+$  (2),  $\text{CeONOx}_2^-$  (3) в системе  $\text{Ce}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{Ox}$  при  $c_R = 0.3$  моль/л,  $I = 2$ .

лимонной кислотой,  $\text{CeONCit}_n^{3-2n}$ ,  $n = 1, 2$ ) в условиях БЖ-реакции пренебрежимо мал, что практически исключает их участие в механизме окисления оксикарбоновых кислот в этих условиях [53], свидетельствуя в пользу свободно-радикального механизма  $\text{RMech(I)}$ , выход сравнительно малоустойчивых комплексов церия(IV) с дикарбоновыми кислотами (прежде всего, со щавелевой кислотой) достигает в условиях БЖ-реакции высоких значений ( $\sum_{n=1}^2 \alpha_n^0 \approx 0.98$ ), и образование церий(IV)-оксалатных интермедиатов  $\text{CeONOx}_n^{3-2n}$ ,  $n = 1, 2$  (механизм  $\text{RMech(III)}$ ) следует учитывать при более детальном описании “органической части” БЖ-реакции с участием сульфата церия(IV) и щавелевой кислоты.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из указанных четырех гипотетических механизмов окисления сульфатом церия(IV) щавелевой кислоты полученным результатом исследования церий(IV)-оксалатной реакции соответствует механизм типа  $\text{RMech(III)}$  с двумя промежуточными комплексами, обладающими следующими экспериментально определенными стехиометрией, термодинамическими и кинетическими параметрами:  $\text{CeONOx}_2^+$  ( $\lg K_1 = 2.31$ ,  $\lg \beta_1 = 7.70$ ,  $\lg k_1 = -1.75$ ,  $E_1 = 83.60$  кДж/моль);  $\text{CeONOx}_2^-$  ( $\lg K_2 = 4.14$ ,  $\lg \beta_2 = 14.92$ ,  $\lg k_2 = -1.73 \pm \pm 0.06$ ,  $E_2 = 83.00 \pm 0.70$  кДж/моль). Механиз-

мы  $\text{RMech(I)}$ ,  $\text{RMech(II)}$ ,  $\text{RMech(IV)}$  могут быть в данном случае исключены из рассмотрения.

Обнаруженный эффект близости реакционной способности обоих интермедиатов в сульфатной среде может быть следствием сходства строения их внутренних координационных сфер (см. выше), а также внутрисферного механизма переноса электрона в обоих промежуточных комплексах, на скорость которого анионы внешней координационной сферы комплексов практически не влияют. Эффект специфичен для сульфатной среды и подтверждается в ней на примере целой группы комплексов церия(IV) с органическими соединениями (рис. 6, линия 2).

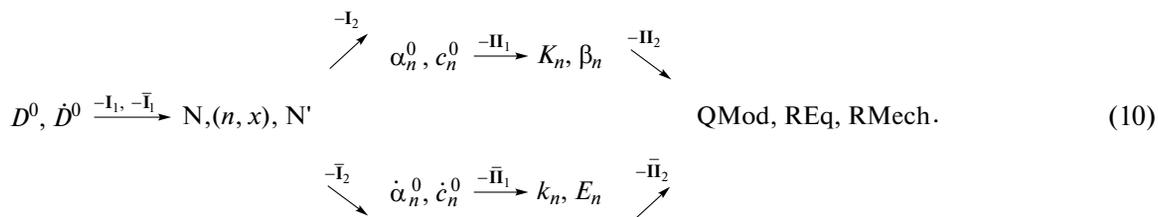
Показано, что идентифицированные интермедиаты определяют два параллельных мономолекулярных пути церий(IV)-оксалатной реакции в исследованном интервале pH (схема XI); рассмотрено общее уравнение скорости (9) церий(IV)-оксалатной реакции, соответствующее совокупности уравнений (XII)–(XXIII); вычислены неизвестные термодинамические и кинетические параметры реакционной модели (XII)–(XXIII); с использованием полученных параметров рассчитана диаграмма выходов основных форм церия(IV) в условиях, обычно создаваемых для проведения БЖ-реакции (рис. 7), которая согласуется со схемой (XI).

Таким образом, в общем случае для реакций указанного класса подход позволяет:

- экспериментально определить стехиометрию модели на основе определения числа ( $N$ ), стехиометрии ( $n, x$ ) промежуточных комплексов и числа определяемых ими реакционных путей ( $N'$ );
- вычислить ее неизвестные термодинамические и кинетические параметры;
- создать количественную модель процесса (QMod) с рассчитанными параметрами;
- вывести общее уравнение скорости процесса (REq) на основе совокупности уравнений, описывающих быстрое установление предравновесий в системе в момент смешения реагентов, и последующий лимитирующий скорость реакции неравновесный процесс;

– делать выводы о соответствующем наиболее вероятном реакционном механизме ( $\text{RMech}$ ) на основе полученной информации об интермедиатах и реакционных путях процесса.

Схематически данную процедуру исследования (с использованием кинетически расширенных термодинамических методов  $D^0$ ,  $\dot{D}^0$ -y и  $D^0$ ,  $\dot{D}^0$ -pH) можно представить как последовательность решения двух обобщенных обратных задач, –I и –II (физико-химических методов исследования [55], –I = (–I, –Ī) :  $D^0, \dot{D}^0 \rightarrow c_n^0, \dot{c}_n^0$ ; а также химических равновесий и их моделирования, –II = (–II, –IĪ) :  $c_n^0 \rightarrow K_n, k_n$ ; QMod) с подзадачами –I<sub>1,2</sub>, –II<sub>1,2</sub>):



Для кинетических аналогов указанных методов ( $\dot{D}^0$ ,  $D^0$ -у и  $\dot{D}^0$ ,  $D^0$ -рН) схема может быть представлена аналогичным образом.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Issa G., Dimitrov M., Ivanova R., Kormunda M., Henych J., Tolasz J., Kovachev D., Tsoncheva T. // *Reac. Kinet. Mech. Catal.* 2022. V. 135. № 2–3. P. 105.
- Dalanta F., Kusworo T.D. // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 434. Article ID 134687.
- Матышак В.А., Сильченкова О.Н., Ильичев А.Н., Корчак В.Н. // *Кинетика и катализ.* 2021. Т. 62. № 3. С. 354. (Matyshak V.A., Sil'chenkova O.N., Ilichev A.N., Korchak V.N. // *Kinet. Catal.* 2021. V. 62. № 3. P. 404.)
- Chen X., Yang H., Au C., Tian S., Xiong Y., Chang Y. // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 390. P. 124480.
- Матус Е.В., Шляхтина А.С., Сухова О.Б., Исмагилов И.З., Ушаков В.А., Яшник С.А., Никитин А.П., Bharali P., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р. // *Кинетика и катализ.* 2019. Т. 60. № 2. С. 245. (Matus E.V., Shlyakhtina A.S., Sukhova O.B., Ismagilov I.Z., Ushakov V.A., Yashnik S.A., Nikitin A.P., Bharali P., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R. // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. № 2. P. 221.)
- Ye B., Chen Z., Li X., Liu J., Wu Q., Yang C., Hu H., Wang R. // *Front. Environ. Sci. Eng.* 2019. V. 13. № 6.
- Садливская М.В., Михеева Н.Н., Зайковский В.И., Мамонтов Г.В. // *Кинетика и катализ.* 2019. Т. 60. № 4. С. 464. (Sadlivskaya M.V., Mikheeva N.N., Zaikovskii V.I., Mamontov G.V. // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. № 4. P. 432.)
- Лопатин С.И., Шугуров С.М., Курапова О.Ю. // *Журн. общей химии.* 2021. V. 91. № 10. С. 1568. (Lopatin S.I., Shugurov S.M., Kurapova O.Y. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. V. 91. № 10. P. 2008.)
- Zhang J., Wenzel M., Schnaars K., Hennersdorf F., Schwedtmann K., Maerz J., Rossberg A., Kaden P., Kraus F., Stumpf T., Weigand J.J. // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. P. 3550.
- Jacobsen J., Wegner L., Reinsch H., Stock N. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 11396.
- Козлова Т.О., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 12. С. 1647. (Kozlova T.O., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 12. P. 1761.)
- Čupić Ž., Lente G. // *Reac. Kinet. Mech. Catal.* 2022. V. 135. № 3. P. 1137.
- Muzika F., Górecki J. // *Reac. Kinet. Mech. Catal.* 2022. V. 135. № 3. P. 1187.
- Pribus M., Orlik M., Valent I. // *Reac. Kinet. Mech. Catal.* 2022. V. 135. P. 1211.
- Chern M.S., Watanabe N., Okamoto Y., Umakoshi H. // *Membrane.* 2021. V. 46. № 4. P. 233.
- Мальфанов И.Л., Ваняг В.К. // *Успехи химии.* 2021. Т. 90. № 10. С. 1263. (Mallphanov I.L., Vanag V.K. // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. № 10. P. 1263.)
- Voskresenskaya O.O. // *Proc. 2<sup>nd</sup> Intern. Conf. on Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 20–22 May 2021, Budapest, Hungary.* P. 122.
- Kasperek G.T., Bruice T.C. // *Inorg. Chem.* 1971. V. 10. P. 382.
- Zhabotinsky A.M. // In: *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems.* Eds. Field R.G., Burger M. New York: Interscience, 1985. P. 379.
- Chern M.S., Faria R.B. // *ACS Omega.* 2019. V. 4. P. 11581.
- Gao J., Zhang Y., Ren J., Wu Yang W. // *J. Mex. Chem. Soc.* 2013. V. 57. № 1. P. 25.
- Machado P.B., Faria R.B. // *J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 114. № 10. P. 3742.
- Pereira J.A.M., Faria R.B. // *Quim. Nova.* 2007. V. 30. № 3. P. 541.
- Rastogi R.P., Prem Chand, Pandey M.K., Das M. // *J. Phys. Chem. A.* 2005. V. 109. P. 4562.
- Pereira J.A.M., Faria R.B. // *J. Braz. Chem. Soc.* 2004. V. 15. P. 976.
- Pelle K., Wittmann M., Lovric K., Noszticzjus Z., Turco Liveri M.L., Lombardo R. // *J. Phys. Chem. A.* 2004. V. 108. P. 7554.
- Hlavačova J., Ševčík P. // *Chem. Phys. Lett.* 1991. V. 182. P. 588.
- Field R.J., Boyd P.M. // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. P. 3707.
- Noszticzjus Z., Bodiss J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1979. V. 101. P. 3177.
- Györgyi L., Turányi T., Field R.J. // *J. Phys. Chem. A.* 1990. V. 94. P. 7162.
- Field R.J., Körös E., Noyes R.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1972. V. 94. P. 8649.
- Richardson W.H. // In: *Organic Chemistry.* Ed. A.T. Blomquist. New York, London: Academic Press, 1965. V. 5. Ch. IV. P. 244.
- Sengupta K.K., Aditya S. // *Z. Phys. Chem. (NF).* 1963. Bd. 38. S. 25.
- Yu Y.-O., Jwo J.-J. // *J. Chin. Chem. Soc.* 2000. V. 47. P. 433.
- Kvernborg P.O., Hansen E.W., Pedersen B., Rasmussen A., Ruoff P. // *J. Phys. Chem. A.* 1997. V. 101. P. 2327.
- Tsai R.-F., Jwo J.-J. // *Int. J. Chem. Kinet.* 2001. V. 33. P. 101.

37. *Rustici M., Lombardo R., Mangone M., Sbriziolo C., Zambrano V., Turco Liveri M.L.* // *Faraday Discuss.* 2001. V. 120. P. 47.
38. *Voskresenskaya O.* Kinetic and Thermodynamic Stability of Cerium(IV) Complexes with a Series of Aliphatic Organic Compounds. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2013. 171 p.
39. *Dodson V.H., Blach A.Y.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1957. V. 79. P. 1325.
40. *Van den Berg J.A., Breet E.L.G., Pienaar J.J.* // *S. Afr. J. Chem.* 2000. V. 53. № 2. P. 119.
41. *Лузан А.А., Яцимирский К.Б.* // *Журн. неорган. химии.* 1968. Т. 13. С. 3216.
42. *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. A.* 2015. V. 89. P. 1821.)
43. *Соколовская И.П., Малкова В.И.* // *Сиб. хим. журн.* 1992. № 5. С. 51.
44. *Вахрамова Г.П., Печурова Н.И., Спицын В.И.* // *Вестн. МГУ.* 1974. № 6. С. 682.
45. *Перминов П.С., Федоров С.Т., Матюха В.Ф., Милов Б.Б., Крот Н.Н.* // *Журн. неорган. химии.* 1968. Т. 13. С. 651.
46. *Леванов А.В., Исайкина О.Я., Грязнов Р.А.* // *Кинетика и катализ.* 2022. Т. 63. № 2. С. 207. (*Levanov A.V., Isaikina O.Ya., Gryaznov R.A.* // *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. № 2. P. 180.)
47. *Темкин О.Н., Брук Л.Г., Зейгарник А.В.* // *Кинетика и катализ.* 1993. Т. 34. С. 445.
48. *Skorik N.A., Chernov E.B.* Calculations with the Use of Personal Computers in the Chemistry of Complex Compounds. Tomsk: TSU Publisher, 2009. 90 p.
49. *Binnemans K.* / *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earts*, V. 36. Ed. Gschneidner K.A. North-Holland: Elsevier, 2006. P. 281.
50. *Singh R.S., Jha P.N., Prasad R.K.* // *Proc. Nation. Sci.*, 1987. V. LVII. № III. P. 272.
51. *Nazareth J.L.* The Newton–Cauchy Framework. A Unified Approach to Unconstrained Nonlinear Minimization. Berlin: Springer-Verlag, 1994. 108 p.
52. *Neumann B., Steinbock O., Müller S., Dalal Nar S.* // *J. Phys. Chem. A.* 1996. V. 100. P. 12342.
53. *Voskresenskaya O.O., Skorik N.A.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2023. V. 97. № 4. P. 663.
54. *Casari B.M., Lander V.* // *Acta Crystallogr. C.* 2007. V. 63. № 4. P. i25.
55. *Vilkov L.V., Pentin Yu.A.* Physical Methods of Investigation in Chemistry. Structural Methods and Optical Spectroscopy. Moscow: Vysshaya Shkola, 1987. 367 p.

## Kinetics, Mechanism, and Reactivity of the Cerium(IV)-Oxalate Reaction in a Sulphate Medium

O. O. Voskresenskaya<sup>1, \*</sup> and N. A. Skorik<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Joint Institute for Nuclear Research, 6, Joliot-Curie St., Dubna, Moscow region, 141980 Russia

<sup>2</sup>Tomsk State University, 36, Lenin Ave., Tomsk, 634050 Russia

\*e-mail: voskr@jinr.ru

This work presents an approach for studying the kinetics, mechanism, and reactivity of intermediates in a wide class of the redox reactions for which the rate-limiting step is the redox-decomposition of an intermediate complex. This approach is applied to investigate the oxalic acid (H<sub>2</sub>Ox) oxidation by cerium(IV) in sulfuric acid medium, which is an integral part of the cerium-catalyzed oscillatory Belousov–Zhabotinsky (BZ) reaction. Using experimental, mathematical and computational techniques commonly used to study metal complexes in a stable oxidation state (OS), kinetically generalized by the authors for studying variable-valence metal complexes, the characteristics of intermediate complexes of the cerium(IV)-oxalate reaction were studied, the general rate law was derived on the basis of a set of equations describing the rapid establishment of preequilibria in the system and the subsequent nonequilibrium process. A quantitative reaction model is proposed that includes two parallel reaction pathways, for which two different intermediate cerium(IV)-oxalate complexes with close reactivity have been identified and characterized that may be due to the similarity in the structure of their inner coordination spheres and an inner sphere mechanism of electron transfer in the complexes. Based on the developed model, the distribution diagram was also constructed for the computed fractions of all the detectable cerium(IV) species under conditions of the BZ reaction, which testify to the necessity to take into account under these conditions the formation of intermediate complexes CeOHOx ( $n = 1, 2$ ) during oxidation of oxalic acid. The main difference of the proposed model of the cerium(IV)-oxalate reaction as part of the BZ-reaction from the previous models is the explicit accounting of the formation of intermediate cerium(IV) complexes with anions of oxalic acid and sulfate background.

**Keywords:** liquid-phase oxidation kinetics, homogeneous catalysis, cerium, dicarboxylic acids, intermediate complexes, reactivity, Belousov–Zhabotinsky reaction