

## 铈(III)离子催化铈(IV)离子氧化四氢糠醇的动力学及机理\*

宋文玉 赵荣慧 降青梅

(河北大学化学与环境科学学院, 河北 保定 071002)

**摘要** 在酸性介质中用氧化还原滴定法研究了铈(IV)离子在痕量铈(III)离子催化作用下, 于 298~313 K 区间氧化四氢糠醇(THFA)的反应动力学. 结果表明, 反应对铈(IV)离子为一级, 对铈(III)离子也为一级, 对四氢糠醇的表观反应级数为正分数. 准一级速率常数  $k_{\text{obs}}$  随  $[\text{H}^+]$  增加而增大, 而随  $[\text{HSO}_4^-]$  增加而减小. 在氮气保护下, 反应能引发丙烯腈聚合, 说明在反应中有自由基产生. 通过  $k_{\text{obs}}$  与  $[\text{HSO}_4^-]$  的依赖关系, 找到本反应体系的动力学活性物种是  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , 并计算出平衡常数, 速控步骤的速率常数及相应的活化参数.

**关键词:** 铈(III)离子, 铈(IV)离子, 四氢糠醇, 催化剂, 动力学, 机理

**中图分类号:** O643, O634

$\text{Cu}(\text{III})$  离子<sup>[1]</sup>、 $\text{Ni}(\text{IV})$  离子<sup>[2]</sup>和  $\text{Ce}(\text{IV})$  离子<sup>[3]</sup>等高价态过渡金属离子的配合物在适当条件下都是良好的氧化剂, 但这些配合物与某些有机物的氧化还原反应根本不能进行, 或反应速率非常慢. 当反应体系中加入痕量(约  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )某些过渡金属离子如  $\text{Ru}(\text{III})$ <sup>[3]</sup>、 $\text{Ir}(\text{III})$ <sup>[4]</sup>、 $\text{Cr}(\text{III})$ <sup>[5]</sup>等后, 使反应速率明显加快, 产生了高效的催化作用. 现代化工生产中对催化剂的选择性提出了更为苛刻的要求, 而现代物理方法对活化中心结构的研究还不能对复杂分子的反应途径进行预测, 必须通过各种基元步骤的反应机理来分析影响选择性的因素. 因此, 通过对催化剂反应的基础研究, 可以为改进催化剂的选择性和发展高效催化剂提供依据. 国内在这方面研究的还较少. 本文研究了铈(IV)离子在铈(III)离子的催化作用下氧化四氢糠醇的反应动力学.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{IrCl}_3$ (美国进口)、 $\text{NaNO}_3$ 、四氢糠醇(THFA)、 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  均为 A.R. 级试剂. 将  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  溶于  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  得到  $\text{Ce}(\text{IV})$  储备液, 以菲咯啉离子为指示剂, 用标准硫酸亚铁铵溶液对其进行标定. 将  $\text{IrCl}_3$  溶解在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  中得到  $\text{Ir}(\text{III})$  储备液(约  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 注意约需  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  维持

几天时间方能溶解. 在  $\text{Ir}(\text{III})$  的溶液中加入 2,4,6-三氨基嘧啶, 用分光光度法准确测量其浓度<sup>[6]</sup>. 所有溶液均用二次蒸馏水配制.  $\text{Ce}(\text{IV})$  溶液、 $\text{Ir}(\text{III})$  溶液及四氢糠醇溶液在使用前均由储备液重新配制. 反应体系的离子强度由  $\text{NaNO}_3$  调节.

超级恒温槽(HS-6 型, 成都仪器厂)带有冷冻装置, 便于控温, 温度波动范围  $\pm 0.15 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 1.2 动力学测定方法

在一定温度下, 将选定的  $\text{Ce}(\text{IV})$ 、 $\text{Ir}(\text{III})$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{NaNO}_3$  混合液 25 mL 与已知浓度的四氢糠醇溶液 25 mL 分别置于  $\lambda$  型反应器的上、下两支管内恒温, 待温度恒定后迅速将两者混合均匀, 每隔一段时间从反应体系中吸取一定体积反应液, 加到含有过量标准硫酸亚铁铵 ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ ) 溶液的锥形瓶中使反应骤熄, 再以菲咯啉离子为指示剂, 用标准  $\text{Ce}(\text{IV})$  溶液回滴未反应的  $\text{Fe}(\text{II})$ , 以求得反应体系每一时刻下  $\text{Ce}(\text{IV})$  的浓度, 由此可得到反应体系的动力学信息.

### 1.3 产物鉴定与自由基检测

点滴实验<sup>[7]</sup>鉴定四氢糠醇的氧化产物为四氢糠醛, 将醛转化为 2,4-二硝基苯肼的衍生物沉淀, 用重量法测定  $\text{Ce}(\text{IV})$  与四氢糠醇反应的物质的量之比为 2:1. 再取作用完的反应液 3 滴于蒸发皿中, 加 3 滴 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 3 滴氨水, 溶液由无色变为黄色, 可知

Ce(IV)的还原产物为Ce(III)<sup>[8]</sup>. 反应体系在氮气保护下加入丙烯腈溶液,有白色沉淀生成,说明反应过程中有自由基中间物生成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 准一级速率常数的求算

在 $[\text{THFA}] \gg [\text{Ce(IV)}]$ 条件下,  $\ln[\text{Ce(IV)}]$  对时间  $t$  ( $[\text{Ce(IV)}]_t$  为  $t$  时刻 Ce(IV)的浓度)线性回归,或  $\ln(V_\infty - V_t)$  对时间  $t$  线性回归,相关系数  $r$  总是大于 0.997,表明反应速率对 $[\text{Ce(IV)}]$ 为一级. 这里  $V_\infty$  和  $V_t$  分别代表反应终止和时间  $t$  时用标准 Ce(IV)溶液回滴未反应的 Fe(II)时所消耗的体积. 准一级速率常数  $k_{\text{obs}}$  用最小二乘方法求得. 为准确得到  $k_{\text{obs}}$ , 通常在 Ce(IV)反应掉 80%以上的范围内,取 8~10 个  $V_t$  值参加拟合. 本文的  $k_{\text{obs}}$  为二次平行实验的平均值,相对误差小于 5%.

### 2.2 $[\text{THFA}]$ 、 $[\text{Ir(III)}]$ 对反应速率的影响

在恒定 $[\text{Ce(IV)}]$ 、 $[\text{Ir(III)}]$ 、 $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 、离子强度( $\mu$ )和温度条件下,增大还原剂 $[\text{THFA}]$ ,  $k_{\text{obs}}$  也随之增大. 从  $k_{\text{obs}}$  求得的 $[\text{THFA}]$ 表观反应级数  $n_{\text{ap}}$  为正分数. 且发现不同温度下  $1/k_{\text{obs}}$  对  $1/[\text{THFA}]$ 的图均为具有正截距的直线( $r \geq 0.9976$ ) (图 1).

在恒定 $[\text{THFA}]$ 、 $[\text{Ce(IV)}]$ 、 $[\text{H}_2\text{SO}_4]$  和温度条件下,如果不加入 Ir(III),反应几乎不能进行(图 2A),但只要加入微量 Ir(III),则反应速率明显加快(图 2B). 增大 $[\text{Ir(III)}]$ ,  $k_{\text{obs}}$  亦随之增大,反应对 Ir(III)的表观反应级数为一级. 且发现  $1/k_{\text{obs}}$  对  $1/[\text{Ir(III)}]$ 的图为过

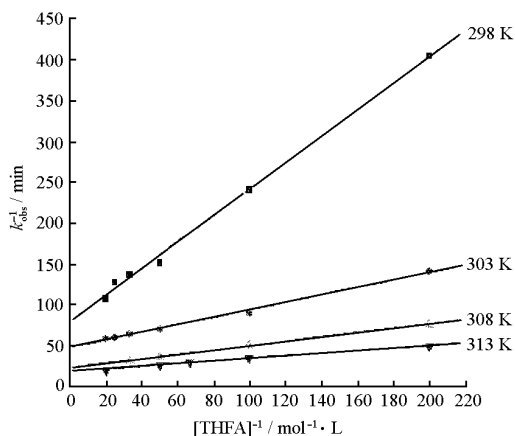


图 1 不同温度下  $1/k_{\text{obs}}$  对  $1/[\text{THFA}]$ 的图

Fig.1 Plots of  $1/k_{\text{obs}}$  vs  $1/[\text{THFA}]$  at different temperatures

$[\text{Ce(IV)}]=2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Ir(III)}]=4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  
 $[\text{H}_2\text{SO}_4]=1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\mu=1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

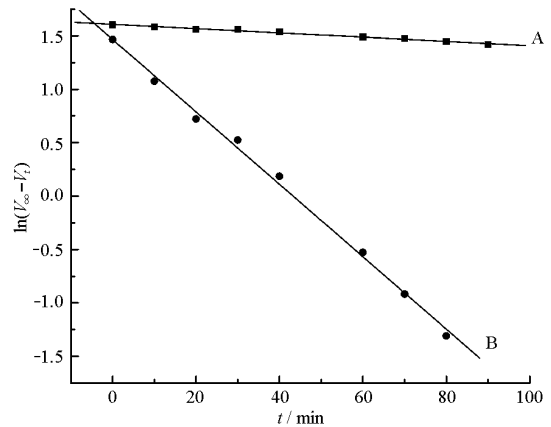


图 2  $\ln(V_\infty - V_t)$ 对  $t$ 的图(303 K)

Fig.2 Plots of  $\ln(V_\infty - V_t)$  vs  $t$  at 303 K

$[\text{Ce(IV)}]=2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  
 $[\text{THFA}]=0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\mu=1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  
A( $[\text{Ir(III)}]=0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ); B( $[\text{Ir(III)}]=4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

原点的直线(图 3). 在反应体系中如只加入 Ir(III)而不加入 Ce(IV),则反应不能进行.

### 2.3 $[\text{HSO}_4^-]$ 对反应速率的影响

保持 $[\text{H}_2\text{SO}_4]+[\text{HClO}_4] \approx [\text{H}^+]=1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,及其它条件不变,当改变  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$  时,因为  $[\text{H}_2\text{SO}_4] \approx [\text{HSO}_4^-]$ (强酸性溶液中,忽略  $\text{HSO}_4^-$ 的电离),实际上就是改变 $[\text{HSO}_4^-]$ . 当 $[\text{HSO}_4^-]$ 增大时,  $k_{\text{obs}}$  随之减小,反应对  $\text{HSO}_4^-$ 的表观反应级数为负分数 (-0.79).  $k_{\text{obs}}$  与  $[\text{HSO}_4^-]$ 的关系可用下式表示:

$$k_{\text{obs}} = \frac{a}{b + c[\text{HSO}_4^-]} \quad (1)$$

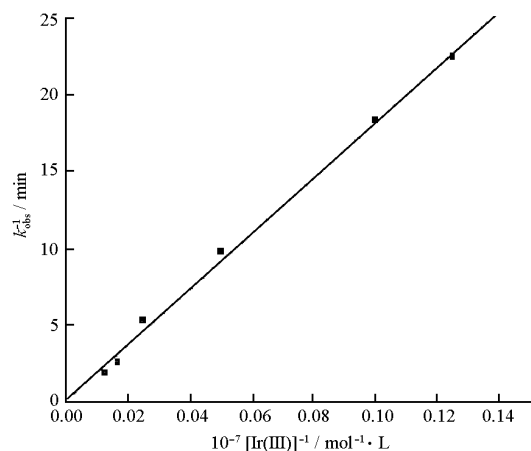


图 3  $1/k_{\text{obs}}$  对  $1/[\text{Ir(III)}]$ 的图(298 K)

Fig.3 Plot of  $1/k_{\text{obs}}$  vs  $1/[\text{Ir(III)}]$  at 298 K

$[\text{Ce(IV)}]=2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  
 $[\text{THFA}]=0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\mu=1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

表 1  $[\text{H}^+]$ 对  $k_{\text{obs}}$  的影响

$[\text{H}^+] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[\text{HSO}_4^-] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10^2 k_{\text{obs}} / \text{min}^{-1}$
0.25	1.0	1.41
0.4	1.0	1.95
0.6	1.0	2.32
0.8	1.0	2.64
1.0	1.0	3.81

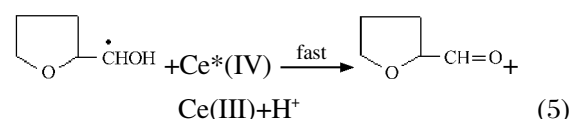
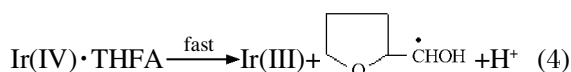
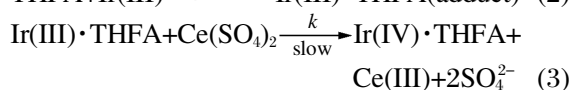
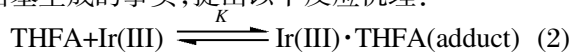
式中  $a, b, c$  均为常数 (实验条件下). 且发现  $k_{\text{obs}}^{-1}$  对  $[\text{HSO}_4^-]$  的图是一条直线 ( $r=0.999$ ) (图 4).

## 2.4 $[\text{H}^+]$ 对反应速率的影响

保持  $[\text{H}_2\text{SO}_4]+[\text{NaHSO}_4] \approx [\text{HSO}_4^-]=1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 及其它条件不变, 当改变  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$  时, 因为  $[\text{H}^+] \approx [\text{H}_2\text{SO}_4]$  (强酸性溶液中, 忽略  $\text{HSO}_4^-$  电离出的  $\text{H}^+$ ), 实际上就是改变  $[\text{H}^+]$ . 当增大  $[\text{H}^+]$  时,  $k_{\text{obs}}$  随之增大, 反应对  $\text{H}^+$  的表观反应级数为正分数 (0.65).

## 2.5 反应机理

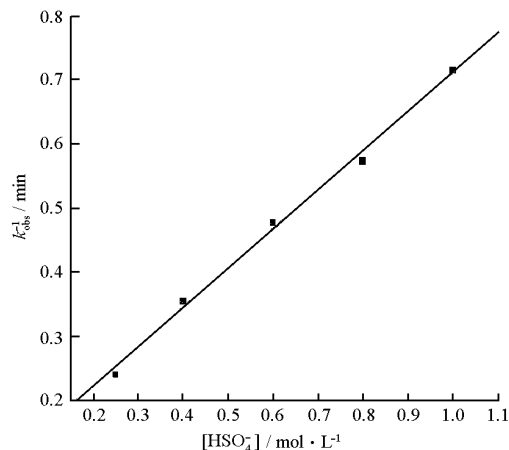
由于  $1/k_{\text{obs}}$  对  $1/[\text{THFA}]$  的图是具有正截距的直线, 符合 Michaelis-Menten 过程<sup>[9]</sup>, 预示可能存在一个 THFA 与 Ir(III) 间生成 1:1 加成物的前期平衡. 因为发现本反应的活性物种为  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , 又注意到有自由基生成的事实, 提出以下反应机理:



式中  $\text{Ce}^*(\text{IV})$  代表四价铈离子的任何一种形式. 反应 (3) 是速控步骤.

通过对自由基进行稳态处理<sup>[10]</sup>得:

$$\frac{-d[\text{Ce(IV)}]_{\text{T}}}{dt} = 2k[\text{adduct}]_{\text{e}}[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]_{\text{T}}$$

图 4 303 K 时  $1/k_{\text{obs}}$  对  $[\text{HSO}_4^-]$  的图Fig.4 Plot of  $1/k_{\text{obs}}$  vs  $[\text{HSO}_4^-]$  at 303 K

$[\text{Ce(IV)}]=2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\mu=1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Ir(III)}]=4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{THFA}]=0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\begin{aligned} &= 2k[\text{adduct}]_{\text{e}}f[\text{Ce(IV)}]_{\text{T}} \\ &= 2kf[\text{adduct}]_{\text{e}}[\text{Ce(IV)}]_{\text{T}} \quad (6) \end{aligned}$$

应用下列平衡关系及式 (2)、(3) 得

$$\begin{aligned} [\text{Ir(III)}]_{\text{T}} &= [\text{Ir(III)}]_{\text{e}} + [\text{adduct}]_{\text{e}} \\ &= [\text{adduct}]_{\text{e}} \left( \frac{1+K[\text{THFA}]_{\text{T}}}{K[\text{THFA}]_{\text{T}}} \right) \quad (7) \end{aligned}$$

式中下标 T, e 分别表示总的和平衡时的浓度.  $f$  为动力学上活性物种  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  所占  $\text{Ce(IV)}$  总浓度的分数. 将式 (7) 代入式 (6) 得:

$$\begin{aligned} \frac{-d[\text{Ce(IV)}]_{\text{T}}}{dt} &= \frac{2kfK[\text{THFA}]_{\text{T}}[\text{Ir(III)}]_{\text{T}} \cdot [\text{Ce(IV)}]_{\text{T}}}{1+K[\text{THFA}]_{\text{T}}} \\ &= k_{\text{obs}}[\text{Ce(IV)}]_{\text{T}} \quad (8) \end{aligned}$$

$$k_{\text{obs}} = \frac{2kfK[\text{THFA}]_{\text{T}}[\text{Ir(III)}]_{\text{T}}}{1+K[\text{THFA}]_{\text{T}}} \quad (9)$$

对式 (9) 整理得:

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{2kfK[\text{Ir(III)}]_{\text{T}}} \cdot \frac{1}{[\text{THFA}]_{\text{T}}} + \frac{1}{2kf[\text{Ir(III)}]_{\text{T}}} \quad (10)$$

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1+K[\text{THFA}]_{\text{T}}}{2kfK[\text{THFA}]_{\text{T}}} \cdot \frac{1}{[\text{Ir(III)}]_{\text{T}}} \quad (11)$$

式 (8) 表明反应速率对  $[\text{Ce(IV)}]$  为一级; 而式 (9) 表明

表 2 平衡常数、速率常数和活化函数值

$T / \text{K}$	$K$	$10^{-3} k_{\text{r}} / \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	Actively functional values (298 K)
298	48.1	1.60	
303	76.9	2.85	$E_{\text{a}}^*=74.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , $\Delta H^{\ddagger}=72.39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
308	81.1	5.71	$\Delta S^{\ddagger}=59.36 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , $\Delta G^{\ddagger}=54.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
313	109.2	7.19	

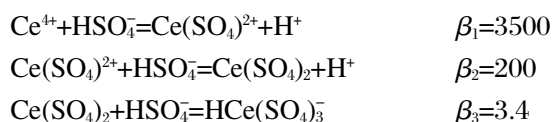
\* $r=0.99$ ,  $B=-9005$ ,  $A=34.57$  for the linear regression of  $\ln k_{\text{r}}$  vs  $T^{-1}$

$n_{\text{ap}}[\text{Ir(III)}]_{\text{T}}=1.0$ ,  $0 < n_{\text{ap}}[\text{THFA}]_{\text{T}} < 1.0$ , 这些推论皆与实验结果相符. 式(10)为图 1 所证实, 式(11)表明  $k_{\text{obs}}^{-1}$  对  $1/[\text{Ir(III)}]_{\text{T}}$  为一截距为零的直线, 这也为图 3 所证实.

式(10)代表的直线的截距  $A=1/(2k_f[\text{Ir(III)}]_{\text{T}})$ , 利用图 1 中直线的截距可算出在不同温度下的平衡常数  $K$ , 速率常数  $k_m$  ( $k_r=fk$ ,  $f=0.14$ ) 值, 以及相关的活化参数, 均列于表 2.

由于 Ir(III) 是惰性的<sup>[11]</sup>, 预测开始生成的加合物应是外层配合物, 紧接着会被 Ce(IV) 氧化为 Ir(IV) 的内层配合物. 因为 Ir(IV) 是非常不稳定的<sup>[11]</sup>, 促使 Ir(IV) 与四氢糠醇间发生电子转移而得到自由基, 从而 Ir(III) 又复原, 完成 Ir(IV)/Ir(III) 催化循环.

在硫酸介质中, Ce(IV) 与  $\text{SO}_4^{2-}$  形成不同的配离子, 存在着一系列生成配离子的平衡, 并测定了 298 K 时相应的平衡常数<sup>[4,12]</sup>:



在 Ce(IV) 的不同物种中, 推算哪种是反应的活性物种, 不能依据其浓度大小, 而要依据实验数据进行分析 and 推断<sup>[1]</sup>. 为了说明  $[\text{HSO}_4^-]$  对反应速率的影响, 结合 Ce(IV) 各种不同物种的浓度进行分析, 找到了本反应的活性物种是  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ . 在本反应体系中,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  的浓度可通过上述平衡常数近似计算求得. 因为 Ce(IV) 的总浓度  $[\text{Ce(IV)}]_{\text{T}}$  应等于 Ce(IV) 各物种平衡浓度之和, 所以有下面等式:

$$[\text{Ce(IV)}]_{\text{T}} = [\text{Ce}^{4+}] + [\text{Ce}(\text{SO}_4)^{2+}] + [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] + [\text{HCe}(\text{SO}_4)_3^-]$$

由配离子平衡可求得:

$$\begin{aligned} [\text{Ce}^{4+}] &= [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2][\text{H}^+]^2/\beta_1\beta_2[\text{HSO}_4^-]^2, \\ [\text{Ce}(\text{SO}_4)^{2+}] &= [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2][\text{H}^+]/\beta_2[\text{HSO}_4^-], \\ [\text{HCe}(\text{SO}_4)_3^-] &= \beta_3[\text{HSO}_4^-][\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] \end{aligned}$$

$$\text{所以} [\text{Ce(IV)}]_{\text{T}} = \frac{[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2][\text{H}^+]^2}{\beta_1\beta_2[\text{HSO}_4^-]^2} + \frac{[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2][\text{H}^+]}{\beta_2[\text{HSO}_4^-]} +$$

$$[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] + \beta_3[\text{HSO}_4^-][\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]$$

因为  $\beta_1 \gg \beta_2 \gg \beta_3$ , 在本实验条件下,  $\frac{[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2][\text{H}^+]^2}{\beta_1\beta_2[\text{HSO}_4^-]^2}$  和  $\frac{[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2][\text{H}^+]}{\beta_2[\text{HSO}_4^-]}$  是很小的值,

所以

$$[\text{Ce(IV)}]_{\text{T}} \approx [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] + \beta_3[\text{HSO}_4^-][\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] \\ = [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2](1 + \beta_3[\text{HSO}_4^-])$$

$$[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] \approx \frac{[\text{Ce(IV)}]_{\text{T}}}{1 + \beta_3[\text{HSO}_4^-]} = f[\text{Ce(IV)}]_{\text{T}}$$

$$f = \frac{1}{1 + \beta_3[\text{HSO}_4^-]} \quad (12)$$

将式(12)代入式(9)得:

$$k_{\text{obs}} = \frac{2kK[\text{THFA}]_{\text{T}}[\text{Ir(III)}]_{\text{T}}}{(1+K[\text{THFA}]_{\text{T}})(1+\beta_3[\text{HSO}_4^-])} \quad (13)$$

$$\text{令 } m = \frac{2kK[\text{THFA}]_{\text{T}}[\text{Ir(III)}]_{\text{T}}}{1+K[\text{THFA}]_{\text{T}}}$$

则式(13)变为:

$$k_{\text{obs}} = \frac{m}{1 + \beta_3[\text{HSO}_4^-]} \quad (14)$$

$$\text{或 } \frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{m} + \frac{\beta_3}{m}[\text{HSO}_4^-] \quad (15)$$

式(14)与式(1)形式相同, 均表明  $-1 < n_{\text{ap}}[\text{HSO}_4^-] < 0$ , 此推论与实验结果完全符合. 式(15)还表明  $k_{\text{obs}}^{-1}$  对  $[\text{HSO}_4^-]$  为线性关系, 这也为图 4 所证实. 由  $k_{\text{obs}}^{-1}$  对  $[\text{HSO}_4^-]$  直线的截距求得  $m$ , 再将  $m$  代入直线的斜率 ( $\beta_3/m$ ) 求得  $\beta_3=6.3$ , 此值与以前文献中报导的非常吻合<sup>[2]</sup>. 以上所有这些结论和推论皆缘于  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  浓度计算的正确, 这也恰说明了  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  是本反应的活性物种.

由于反应体系的复杂性, 多种物质均与  $[\text{H}^+]$  存在依赖关系<sup>[3-4]</sup>,  $[\text{H}^+]$  的影响显得不太确定. 然而定性地看,  $[\text{H}^+]$  增大, 反应速率加快, 这是由于酸度变大, 活性物种  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  上正电荷增加, 使四氢糠醇向 Ce(IV) 转移电子变得容易所致<sup>[13]</sup>.

对于溶液中的反应, 分子间短程力的吸引限制了其运动自由度, 使活化熵趋于多变. 本文的  $\Delta S^\ddagger > 0$ , 这可能是由于活化络合物的溶剂化程度低于反应物的溶剂化程度所致.

## References

- 1 Song, W. Y.; Li, Z. H.; Wang, A. Z. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1997**, **18**: 1842 [宋文玉, 李振华, 王安周. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1997**, **18**: 1842]
- 2 Song, W. Y.; Bai, S. Y.; Zhang, L. M. *Chin. J. Inorg.*, **2002**, **18**(5): 451 [宋文玉, 白素英, 张良苗. 无机化学学报 (*Wuji Huaxue Xuebao*), **2002**, **18**(5): 451]
- 3 SuKh NANDAN, P.; Jitendra, C. *Indian J. Chem.*, **1979**, **17A**: 167
- 4 Das, A. K.; Das, M. *Int. J. Chem. Kinet.*, **1995**, **27**: 7
- 5 Song, W. Y.; Li, H. B.; Liu, H. M. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2004**, **20**(8): 801 [宋文玉, 李红变, 刘红梅. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, **20**(8): 801]
- 6 Chimatadar, S. A.; Nandibewoor, S. T.; Sambrani, M. I. *J. Chem.*

- Soc. Dalton Trans.*, **1987**: 573
- 7 Feigl, F. Spot test in organic analysis. New York:Elsevier Publishing Co., 1956: 280
- 8 Department of Chemistry, Hangzhou University. Handbook of analytical chemistry. Beijing: Chemical Industry Press, 1982 : 618 [杭州大学化学系. 分析化学手册. 北京: 化学工业出版社, 1982: 618 ]
- 9 Moore, J. W. ; Pearson, R. G. Kinetics and mechanism. New York: John Willey and Sons, 1981: 379
- 10 Wang, A. Z.; Shi, T. S. *Acta Chim. Sin.*, **1988**, **46**: 207 [王安周, 石铁生. 化学学报(*Huaxue Xuebao*), **1988**, **46**: 207]
- 11 Wilkins, R.G. The study of kinetics and mechanism of reaction of transition metal complexes. Boston:Allyn & Bacon, 1974: 518
- 12 Misra, S. K.; Gupta, Y. K. *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**: 2918
- 13 LaKshmi, S.; Ranganathan, R. *Int. J. Chem. Kinet.*, **1996**, **28**: 713

## Kinetics and Mechanism of Iridium(III) Catalyzed Oxidation of Tetrahydrofurfuryl Alcohol by Cerium(IV) in Aqueous Sulphuric Acid Medium\*

SONG, Wen- Yu    ZHAO, Rong-Hui    JIANG, Qing-Mei

(College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002)

**Abstract** The kinetics of trace Ir(III) catalyzed oxidation of tetrahydrofurfuryl alcohol (THFA) by Ce(IV) in aqueous sulphuric acid medium was studied by titrimetric technique of redox in the temperature range of 298~313 K. The order was found to be unity with respect to both Ce(IV) and Ir(III), and for tetrahydrofurfuryl alcohol the apparent reaction order was a positive fraction. It was found that the pseudo first order ( $[THFA] \gg [Ce(IV)]$ ) rate constant,  $k_{obs}$ , increased with the increase of  $[H^+]$  but decreased with the increase of  $[HSO_4^-]$ . Under the protection of nitrogen, however, the reaction system could induce polymerization of acrylonitrile, indicating the generation of free radicals. A reasonable mechanism involving a preequilibrium was proposed. From the relation between  $k_{obs}$  and  $[HSO_4^-]$ ,  $Ce(SO_4)_2$  was found to be the kinetically active species. The equilibrium constants and rate constants of the rate-determining step along with the activation parameters were evaluated.

**Keywords:** Iridium(III) ion, Cerium(IV) ion, Tetrahydrofurfuryl alcohol, Catalyst, Kinetics, Mechanism