

У С П Е Х И Х И М И И

Т. XLV

1976 г.

Вып. 5

УДК 541.124

РЕАКЦИИ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЗАМОРОЖЕННЫХ СИСТЕМАХ

Г. Б. Сергеев, В. А. Батюк

Обобщены результаты исследований химических реакций в многокомпонентных замороженных системах. Показано, что перевод системы в своеобразное твердое состояние приводит к появлению ряда особенностей, которые находят объяснение на основе структурно-кинетической модели.

Библиография — 104 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	793
II. Типы реакций и процессов	795
III. Кинетические особенности	800
IV. Структурная и фазовая неоднородность	802
V. Структурно-кинетическая модель	808
VI. Некоторые применения модели	817

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследования кинетики и механизма химических превращений в упорядоченных системах и, в частности, при низких температурах представляют собой новую и быстро развивающуюся область химии. Внимание и интерес к этому направлению в мировой науке в основном был привлечен советскими учеными и в первую очередь академиком Н. Н. Семеновым. В своих докладах на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии в 1960 г. в Москве¹ и на XVIII Международном конгрессе по чистой и прикладной химии в Монреале в 1961 г.² Н. Н. Семенов обобщил полученные к этому времени экспериментальные данные ряда советских ученых по низкотемпературным исследованиям полимеризации, образования и гибели свободных радикалов, быстрым цепным реакциям фотохимического гидробромирования олефинов.

Н. Н. Семенов изучал химические реакции в твердой фазе при низких температурах еще в 20-х годах. При осаждении на поверхность, охлаждаемую жидким воздухом, паров серы и кадмия было обнаружено, что при определенной толщине слоя происходит взрывная реакция образования сульфида кадмия^{3, 4}. Предложенный в этих работах для изучения низкотемпературных реакций метод молекулярных пучков был успешно применен в дальнейшем для исследования процессов полимеризации⁵⁻⁷ и галогенирования олефинов⁸.

В конце 50-х годов Н. Н. Семенов, с всегда присущим ему чувством нового, активно поддержал начатые на руководимой им кафедре химической кинетики в Московском государственном университете исследования химических реакций взаимодействия галогенов и гидрогалогенов с различными веществами при температурах, близких к температуре кипения жидкого азота. В ходе этих работ выяснилось, что в некоторых случаях понижение температуры может стимулировать химический про-

цесс, и реакция, не идущая при комнатных температурах, может быть осуществлена при низких температурах. Было открыто явление быстрого самопроизвольного протекания некоторых химических процессов при низких температурах, показана возможность цепных реакций в твердой фазе, обнаружена особая роль фазовых переходов и нестабильных молекулярных комплексов донорно-акцепторного типа в осуществлении химических превращений при низких температурах. Полученные результаты обобщены в обзорах⁹⁻¹². Эти исследования в сочетании с работами по изучению низкотемпературной инициированной и неинициированной полимеризации, процессов образования и превращения свободных атомов и радикалов заложили основы нового раздела химической физики — криохимии.

Осуществление химических превращений в твердой фазе при низких температурах значительно расширяет наши представления об элементарном акте химического процесса. При переходе реагирующей системы из газообразного в жидкое и твердое состояния возрастают и начинают играть важную роль межмолекулярные взаимодействия. В условиях низких температур удается исследовать нестабильные реакционноспособные частицы. Криохимия открывает путь к получению и изучению нестабильных промежуточных продуктов с участием радикалов, ионов, реакционноспособных молекул, путь к синтезу новых химических соединений, получение которых иным путем затруднено или вообще невозможно.

При низких температурах с наибольшей вероятностью будет осуществляться реакция с наименьшей энергией активации. Следовательно, может происходить своеобразный энергетический отбор, что приводит к образованию лишь одного химического продукта в ряду параллельных процессов. Указанное обстоятельство позволяет создавать новую химическую технологию, отличающуюся целенаправленным синтезом требуемых продуктов. При низких температурах возможно получение сверхчистых веществ, не загрязненных примесями побочных продуктов и не отравляющих окружающую среду.

До недавнего времени при изучении химических превращений при низких температурах основное внимание уделялось фотохимическим и радиационно-химическим процессам. Эти вопросы проанализированы в работах Н. Н. Семенова^{1, 2}, а также в ряде других монографий и обзоров¹³⁻¹⁵.

В исследованиях химических реакций при низких температурах достаточно четко прослеживается два периода. Один из них охватывает время с конца прошлого века до середины 50-х годов, другой — с конца 50-х годов по настоящее время. Работы, выполненные в первый период, носят в основном случайный и качественный характер; они рассмотрены в монографиях^{16, 17}. Систематическое исследование различных химических реакций при низких температурах началось в 50-х годах после установления факта стабилизации активных атомов и радикалов при гелиевых температурах^{18, 19}.

В конце 50-х годов у нас и за рубежом начались исследования полимеризации при низких температурах¹. Тогда же в Московском университете приступили к изучению реакций присоединения галогенов по двойным связям при температурах, близких к 77 K¹⁸. В начале 60-х годов было обнаружено, что в замороженных растворах при температуре ниже температуры плавления растворителя могут осуществляться химические и биохимические процессы¹⁹. Реакции превращения различных мономеров при низких температурах, процессы получения и превращения радикалов в твердых телах, низкотемпературные взаимодействия

галогенов и гидрогалогенов с олефинами и циклическими соединениями исследуются в нашей стране в целом ряде институтов и лабораторий. Систематическое изучение подобных процессов выполнено в Московском университете.

Исследования последних лет все более ясно показывают, что для понимания механизма химических превращений в упорядоченных системах необходимо детальное знание их фазового состояния. Весьма важно исследование образования и развития дефектов в твердых телах и установление связи этих процессов с изменением реакционной способности системы. Влияние неоднородности образца на осуществление в нем химических превращений наиболее четко должно проявляться в случае многокомпонентных систем.

Исследования, выполненные в последние годы в Московском университете, показали, что многие кинетические закономерности химических процессов, происходящих в твердых замороженных многокомпонентных системах, могут быть поняты, если в качестве дефектов, ответственных за химические превращения, рассматривать жидкую fazу. В многокомпонентных системах условия для образования подобной фазы могут создаваться в процессе приготовления образцов или в момент осуществления реакции.

Изучение твердых многокомпонентных систем и, в частности замороженных растворов, представляет большой практический интерес. Связано это прежде всего с проблемами низкотемпературной консервации пищевых продуктов, биологических и медицинских препаратов.

В данном обзоре рассмотрены некоторые химические и биохимические реакции, которые осуществляются в многокомпонентных системах и, в частности, в замороженных растворах, которые относятся к важному классу твердофазных процессов, обладающих рядом специфических особенностей.

II. ТИПЫ РЕАКЦИЙ И ПРОЦЕССОВ

Исследователи, работающие при низких температурах, сталкиваются с рядом трудностей. Как правило, анализ продуктов реакции проводится после нагревания системы до комнатной температуры. При этом система претерпевает фазовый переход, в момент которого возрастают подвижность частиц и легко происходят различные процессы^{1, 2}, и их необходимо учитывать. В работах Дузу с сотр.^{20, 21} показано, что при снижении температуры резко изменяются такие макроскопические характеристики системы, как диэлектрическая проницаемость, вязкость и концентрация водородных ионов.

Первые исследования реакций, в которых принимало участие не менее двух веществ, обычно осуществлялись на вакуумных установках в условиях послойного намораживания взаимодействующих веществ. За реакцией следили термографическим методом, продукты реакции после нагревания до комнатной температуры анализировали различными химическими и физико-химическими методами^{10, 22}. Однако проведение реакций в условиях послойного намораживания приводит к получению недостаточно гомогенных смесей, что затрудняет получение количественных результатов.

Метод молекулярных пучков^{8, 23} позволяет получать гомогенные многокомпонентные смеси при низких температурах. Его сочетание со спектральными или калориметрическими измерениями дает информацию о составе продуктов и величине эффективной энергии активации^{11, 24}. Конденсация в режиме молекулярных пучков и метод матричной изоляции применяются в исследованиях также и фотохимических

ТАБЛИЦА 1

Химические реакции в замороженных растворах и при низких температурах

796

Г. Б. Сергеев и В. А. Батюк

Номер	Процесс	Реакция, объект (катализатор)	Растворитель	<i>t</i> , °C	Ссылки на литературу
1	Галогенирование олефинов и ароматических соединений	$\text{C}=\text{C} \begin{cases} \nearrow \\ \searrow \end{cases} + \text{Hal}_2 \rightarrow \text{CHal}-\text{CHal}$ этилен, пропилен, изобутилен, циклогексен, гексен-1 галогены: хлор, бром бромирование гексена-1 бромирование толуола $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} + \text{HBr}$	без растворителя циклогексан, бензол без растворителя	-45÷-196 0÷-110 -70÷-142	9, 18, 84 42 9
2	Взаимодействие олефинов с двуокисью азота	олефины: пропилен, изобутилен, бутен-1, гексен-1, циклогексен, циклопентадиен, бутадиен-1,3; основные продукты: динитроалканы, нитроалкилнитриты и нитроалкилнитраты	без растворителя	0÷-90	9
3	Неорганические реакции присоединения и обменного замещения	$2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$ $\text{HBr} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{ClBr}$ $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	без растворителя	-116÷-165 -105÷-182 -95	9
4	Гидрогалогенирование олефинов	$\text{CH}_3 \begin{cases} \nearrow \\ \searrow \end{cases} \text{C}=\text{CH}_2 + \text{HHal} \rightarrow \text{CH}_3 \begin{cases} \nearrow \\ \searrow \end{cases} \text{CHal}-\text{CH}_3$ $\text{Hal} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$	без растворителя	-100÷-190	9
5	Гидролиз	ацетангидрид $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}$ $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ <i>n</i> -нитрофенилацетат $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ β-пропиолактон (катализатор: имидазол) $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ---O---	вода	-10	85

6	Гидроксиламинолиз	δ -тиовалеролактон и γ -тиобутиролактон (морфолин) пенициллины <i>G</i> и <i>V</i> , 6-аминопенициллановая кислота (имидазол, гистидин, гистамин, карнозин, OH ⁻ -ионы)	вода вода	—10÷45 до —78	85, 86 19	
7	Ингибиование структурными аналогами (в реакции гидроксиламинолиза)	Формамид, ацетамид, пропионамид, аспарагин, глутамин, 2,5-дикетопиперазин, цитозан, ацетилхолин; эфиры глицина, серина, тирозина, фенилаланина, глутаминовой кислоты	вода	до —23	60, 65, 87, 88	
8	Разложение	$R-C(=O)-NH_2 + NH_2OH \rightarrow R-C(=O)-NH-OH + NH_3$ этиловый эфир лизина, метиловые эфиры лизина, аргинина (фермент трипсин)	вода	—18	89	
9	Реакция Меншуткина	перекись водорода (CuCl ₂ , FeCl ₃)	вода		91	
10	Образование α -окисей	$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2$				
11	Мутаротация	третбутилпероксиформнат (2,6-лутидин, пиридин) $HC(O)OOC(CH3)3 \rightarrow HOOC(CH3)3 + CO2$	<i>n</i> -ксилол	до —70	92, 93	
12	Дегидратация	$CH_3I + (C_2H_5)_3N \rightarrow [(C_2H_5)_3NCH_3]I$	бензол, нитробензол, диоксан, CCl ₄ , вода	до —196	42, 94 44, 61—64	
		этиленхлоргидрин (реакция с NaOH)	вода	до —15	95	
		глюкоза (HCl)	вода	—7	96	
		5-гидро-6-гидроксиуридин	вода	—10	72	

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Номер	Процесс	Реакция, объект (катализатор)	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	Ссылки на литературу
13	Перенос электрона	$\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$			
14	Полимеризация	<p>ангириды N-карбоксаминокислот</p> <p>6-аминопенициллановая кислота</p>	вода диоксан	до -196 до -26	97 98
15	Окисление	<p>аденозин-3',5'-циклофосфат, (на матрице поли-Ц) гидразобензол</p>	вода вода диоксан	-15 -15 до -196	100 101 42, 44

		аскорбиновая кислота	вода	-30÷40	42
16	Ферментативное окисление	<p style="text-align: center;">фосфорные эфиры гидрохинонов (фермент пероксидаза)</p>	вода	-30÷50	65
17	Нуклеофильное замещение	<p style="text-align: center;">взаимодействие 2,4-динитрофенола с глицилфенилаланином (бромистый цетилtrimетиламмоний)</p>	вода	-30÷30	83

ТАБЛИЦА 1 (окончание)

Номер	Процесс	Реакция, объект (катализатор)	Растворитель	<i>t</i> , °C	Ссылки на литературу	
					вода	вода
18	Химическая инактивация ферментов	трипсин с имидазолом α -химотрипсин с мочевиной	вода	—18 до —70 —13÷25	102 103 104	
19	Денатурация ДНК	в различных буферных растворах при разных pH	вода			

процессов²⁵. Специальные конструкции кювет и криостатов в сочетании со спектральными методами анализа позволяют изучать состав продуктов, а в ряде случаев и кинетику их образования, непосредственно при низких температурах²⁶. При этом удобно использовать инертные стеклющиеся растворители.

Эксперименты по изучению реакций в замороженных растворах обычно проводят по следующей методике²⁷. Приготовленные растворы взаимодействующих веществ сливают и быстро замораживают в жидком азоте. Затем образцы помещают в криостат при температуре опыта, учитывают влияние установления температуры в образце и протекание реакции в процессе нагревания. При изучении кинетики процесса готовят серию образцов, которые анализируют через определенные промежутки времени. Методы анализа химические и физико-химические. Исследование процессов с участием стабильных радикалов позволяет применить метод ЭПР и получить данные о кинетике реакции прямо при температуре опыта, без нагревания образца²⁸. На рис. 1 в качестве примера приведена полученная описанным выше образом для замороженных растворов зависимость скорости реакции от температуры для взаимодействия 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксила с гидразобензолом.

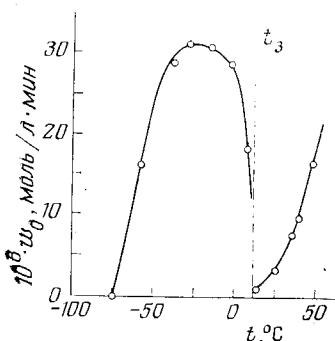
В табл. 1 приведены экспериментальные данные по различным химическим и биохимическим реакциям, осуществленным в многокомпонентных системах при низких температурах. Процессы полимеризации, фотохимические и радиационно-химические реакции и процессы взаимодействия стабилизованных радикалов в табл. 1 не включены, поскольку рассмотрение таких реакций не входит в задачи данного обзора.

Из табл. 1 видно, что при низких температурах в замороженных растворах с растворителями и без них могут осуществляться процессы самых различных типов.

III. КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Анализ экспериментальных результатов, полученных для различных химических процессов при низких температурах, позволяет выявить некоторые их общие и наиболее характерные особенности. Показанная на рис. 1 зависимость скорости реакции от температуры типична для замороженных многокомпонентных систем, приведенных в табл. 1. Реакция осуществляется ниже температуры замерзания растворителя и формально идет в твердой фазе. Проведение ряда опытов показало, что в замороженных растворах процесс происходит быстрее, чем, например, в жидких переохлажденных растворах при той же температуре²⁸.

Рис. 1. Зависимость скорости реакции 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксила (R) с гидразобензолом в жидким и замороженных растворах диоксана от температуры; $[R]_0 = [C_{12}H_{12} \cdot N_2]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л



Из рис. 1 видно, что зависимость скорости реакции от температуры в замороженных растворах носит экстремальный характер. Скорость реакции в твердой матрице при более низкой температуре выше, чем в жидкой фазе. Таким образом, перевод системы из жидкой фазы в замороженное состояние сопровождается увеличением скорости процесса, т. е. наблюдается явление отрицательного температурного коэффициента.

Для двухкомпонентных систем, которые при низких температурах в основном исследовали без растворителей, наиболее характерная особенность реакций связана с влиянием на процесс фазовых переходов. Основное количество смеси обычно реагирует в момент плавления одного из исходных веществ. Если взаимодействующие соединения имеют фазовые переходы, лежащие ниже температуры плавления смеси, реакция может проходить в твердой фазе. Например, в системе циклогексен — хлор, реакция идет при -170°C , в момент перехода циклогексена из стеклообразного состояния в кристаллическое ^{8, 23}.

В отсутствие растворителей химические реакции при низких температурах идут легко, с высокими скоростями и, как правило, дают один продукт с выходом, близким к 100% ¹⁰. Для выяснения механизма процесса некоторые реакции взаимодействия галогенов с олефинами были изучены в неполярных растворителях в широком температурном интервале. Установлено, что характерная кинетическая особенность реакции в подобных условиях — наличие отрицательного температурного коэффициента ^{12, 29}. В последнее время явление ускорения реакции при понижении температуры обнаружено для взаимодействия хлористого нитроциана с α -окисиями ³⁰ и в реакциях галогенов с фенилциклопропанами ³¹.

Для реакции с галогенами характерно образование в качестве нестабильных промежуточных продуктов донорно-акцепторных комплексов различного состава и строения. Наиболее детально роль подобных комплексов разобрана в работе ¹², а участие комплексов в образовании радикалов — в работе ³². Показано, что наличие отрицательного температурного коэффициента можно рассматривать как кинетическое доказательство участия молекулярных комплексов в осуществлении химической реакции.

Представления об участии в процессе нестабильных донорно-акцепторных комплексов позволяют объяснить основные особенности химических реакций, осуществляемых при низких температурах в отсутствие растворителя или в незамерзающих растворителях. Они также оказываются весьма полезными при анализе механизма реакций большого числа различных органических соединений ³³.

Для объяснения особенностей химических реакций в многокомпонентных замороженных системах высказывались различные, как правило, недостаточно подтвержденные экспериментально, предположения. Ускорение химических процессов в замороженных растворах связывали с изменением механизма реакции, катализом поверхностью твердой фазы, наличием фазовых переходов и различных дефектов, концентрированием реагентов в незамерзающих областях растворителя, существованием молекулярных соединений, благоприятным пространственным расположением реагентов, увеличением подвижности протонов во льду. По нашему мнению, решающую роль играет структурная неоднородность и связанная с ней высокая подвижность реагирующих частиц.

IV. СТРУКТУРНАЯ И ФАЗОВАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ

Разнообразие химических процессов, происходящих при низких температурах, и сходство присущих им закономерностей свидетельствуют о том, что имеются достаточно общие причины, влияющие на протекание химических реакций в замороженных растворах. Для осуществления реакции необходима определенная степень подвижности молекул; понимание причин ускорения химических превращений и выяснение их механизма невозможно без знания структуры и фазового состояния замороженных растворов. К сожалению, структура замороженных растворов изучена недостаточно, а данных по фазовому состоянию и подвижности частиц в таких системах в условиях реакции практически нет.

Гетерогенность структуры замороженных водных растворов была обнаружена при исследовании распределения парамагнитных ионов VO_2^{2+} , Mn^{2+} , Gd^{2+} методом ЭПР при температуре жидкого азота³⁴⁻³⁸. Аналогичные результаты получены и при изучении твердых растворов органических веществ с помощью метода стабильных радикалов^{39, 40}. Показано, что в твердых растворах серной кислоты при концентрациях $>3,5\text{ M}$ распределение ионов ванадила практически равномерно, а в образцах, замерзающих в виде поликристаллов, наблюдается неравномерное распределение ионов VO_2^{2+} .

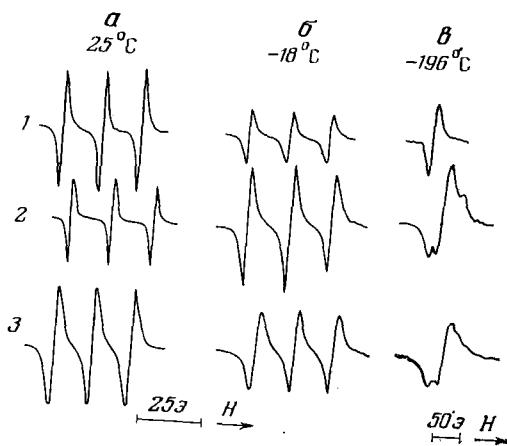
Методом ЭПР изучено фазовое состояние около десяти бинарных систем^{28, 41-43}. В качестве метки применяли стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксил. Концентрацию радикала меняли от $1 \cdot 10^{-7}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Анализ структуры был основан на различии спектров радикала в растворе и в твердом состоянии. Бинарные и тройные растворы различных составов исследовали в широком температурном интервале от 40 до -196°C . Растворы состояли или из растворителя и радикала-метки, или из растворителя, добавки к нему и радикала. В качестве растворителей использовали воду, диоксан, бензол, нитробензол, гексан, циклогексан и др. В качестве добавок выбирали вещества, температуры замерзания которых лежат как выше, так и ниже температуры затвердевания каждого данного растворителя. В качестве добавок применяли другие растворители, а также иодистый метил, триэтиламин, гидразобензол, азобензол, гексен-1, аскорбиновую кислоту, неорганические соли и другие вещества.

Во всех исследованных системах спектры ЭПР радикала-метки при -18°C представляют собой триплет. Величины времен корреляции τ позволяют считать, что в замороженных растворах при -18°C радикал обладает подвижностью, сравнимой с подвижностью в жидкой фазе. В качестве примера на рис. 2 представлены спектры ЭПР радикала-метки в трех системах. Совокупность полученных результатов позволила установить, что замороженные многокомпонентные системы неодно-

родны в структурном и, что особенно важно, в фазовом отношениих. Оказалось, что для таких систем в очень широком температурном интервале характерно сосуществование двух фаз — твердой и жидкой. Чтобы подчеркнуть аномально высокую подвижность молекул в одной из этих фаз, в работе ⁴⁴ она была названа жидкой микрофазой.

Существование областей с высокой подвижностью обнаружено впоследствии и при исследовании времен элекtronной спин-решеточной релаксации T_1 и спектров ЭПР замороженных водных растворов парамаг-

Рис. 2. Спектры ЭПР 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксила в жидким (a) и замороженным (б, в) растворах в различных растворителях; $[R] = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 1 — диоксан (т. пл. $11,8^\circ\text{C}$), 2 — вода (т. пл. 0°C), 3 — циклогексан (т. пл. $6,5^\circ\text{C}$); времена корреляции τ равны: 1а — $3,3 \cdot 10^{-12}$; 1б — $6,6 \cdot 10^{-11}$; 2а — $2,3 \cdot 10^{-11}$; 2б — $1,3 \cdot 10^{-10}$; 3а — $5,0 \cdot 10^{-12}$; 3б — $1,6 \cdot 10^{-11}$ сек



нитных ионов ⁴⁵. Оказалось, что в водных растворах $Mn(NO_3)_2$ ($0,5 M$) высокая подвижность сохраняется до -50°C . В этой системе значение T_1 резко увеличивалось при небольшом изменении температуры: $T_1 = 4,1 \cdot 10^{-9}$ сек при -50°C и $T_1 \approx 3 \cdot 10^{-8}$ сек при -57°C ⁴⁵. Очевидно, при переходе от одной температуры к другой происходит замерзание жидкой микрофазы, и весь образец становится действительно твердым.

В работе ⁴⁶ обнаружили резкое увеличение ширины линий ЭПР-спектров ДФПГ вблизи температур затвердевания растворов в толуоле. Оно связано с вытеснением гидразильных радикалов в незакристаллизованные участки и увеличением их локальной концентрации. Колоколообразная зависимость от температуры отношения интенсивностей спектров ЭПР радикальных пар с переходом $\Delta M_s = 2$ и радикалов с переходом $\Delta M_s = 1$ в замороженных растворах стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксила ($1 \cdot 10^{-3} M$) в циклогексане также вызвана структурной неоднородностью системы и образованием при замораживании жидких микрообластей ⁴⁷.

В последнее время получены данные, свидетельствующие о существовании при отрицательных температурах на поверхности льда квазижидкого слоя, коэффициент самодиффузии молекул воды в котором всего лишь на порядок ниже, чем в жидкой воде при нормальных условиях ⁴⁸. Аномально высокая подвижность молекул воды наблюдается в замороженных растворах биополимеров; ее связывают, как правило, с особым состоянием воды в гидратной оболочке ^{49, 50}.

Метод ЭПР позволяет следить только за парамагнитным компонентом. Более полная информация о составе жидкой микрофазы получена методом ЯМР ^{42, 44}. Из теории ЯМР известно ⁵¹, что линии поглощения в твердых телах уширяются по сравнению с жидкой фазой и в спектрах ЯМР высокого разрешения не регистрируются. Если в замороженных растворах образуется жидкая микрофаза, в которой сконцентрированы реагенты, то в спектрах ЯМР высокого разрешения таких растворов

следует ожидать появления узких резонансных сигналов, отвечающих сохраняющей подвижность реагентам и части растворителя. Действительно, в замороженных растворах наблюдаются сравнительно узкие резонансные сигналы растворенных веществ и растворителя^{28, 52}.

На рис. 3 в качестве примера представлены спектры ЯМР высокого разрешения замороженных растворов триэтиламина в воде и в бензоле. Видно, что чистые растворители в замороженном виде не дают спект-

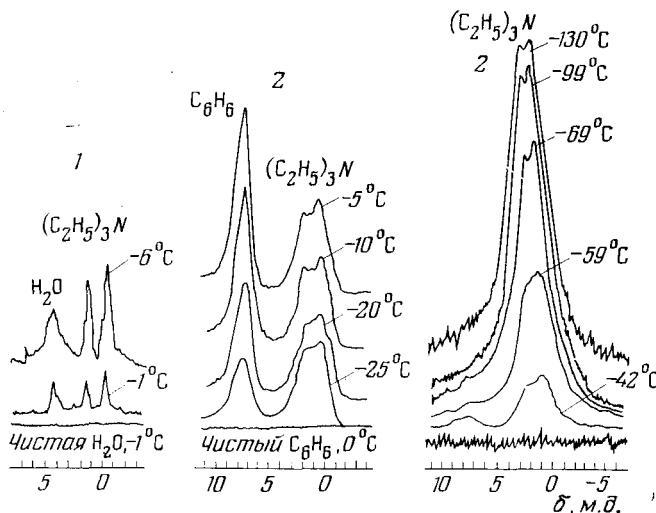


Рис. 3. Спектры ЯМР замороженных чистых растворителей и растворов триэтиламина при различных температурах; $[(C_2H_5)_3N]: 1 - 0,04, 2 - 0,4 \text{ моль/л}$

ров ЯМР высокого разрешения. В спектрах замороженных растворов возникают полосы поглощения, соответствующие триэтиламину и растворителям. Присутствие в замороженном растворе высокоподвижных молекул триэтиламина обнаруживается до -130°C .

Интегрирование спектров ЯМР позволило проследить за изменением количественного состава жидкой микрофазы от температуры. Полученная зависимость от температуры отношения числа молей иодистого метила и бензола $P_{\text{CH}_3\text{I}}/P_{\text{C}_6\text{H}_6}$ в жидкой микрофазе замороженных растворов бензола и в жидким растворе ($[\text{CH}_3\text{I}] = 0,4 \text{ моль/л}$) приведена ниже:

$t, ^\circ\text{C}$	25	-29	-47	-59	-80
$P_{\text{CH}_3\text{I}}/P_{\text{C}_6\text{H}_6}$	жидкий раствор 0,036	1,6	замороженные растворы 3,3	4,4	13,4

Расчет абсолютного числа молей различных веществ в жидкой микрофазе проведен путем сравнения результатов интегрирования спектров этих веществ и стандарта — запаянного капилляра с концентрированным раствором серной кислоты. Полученные результаты (см. также рис. 3) показывают, что в температурном интервале, составляющем несколько десятков градусов ниже точки плавления, в замороженных растворах присутствует жидкая микрофаза, которая состоит из части растворителя и растворенных веществ. При понижении температуры происходит уменьшение объема жидкой микрофазы за счет вымерзания растворителя и увеличения концентрации растворенных веществ.

Количественный состав микрофазы зависит от температуры. С понижением температуры доля растворенного вещества повышается. Из данных, приведенных выше, видно, что в замороженных растворах отношение количества иодистого метила к бензолу в жидкой микрофазе при понижении температуры до -29°C меняется в 8,5 раз, а при понижении температуры до -80°C в 370 раз по сравнению с жидким раствором при 25°C . В рассмотренном случае можно говорить о том, что бензол растворен в иодистом метиле в жидкой микрофазе, поскольку иодистого метила в ней гораздо больше, чем бензола.

При понижении температуры образца от комнатной до -130°C и последующем повышении ее до полного размораживания раствора состав жидкой микрофазы при одной и той же температуре остается постоянным. При охлаждении образца до -196°C наблюдается постепенное исчезновение жидкой микрофазы, т. е. частицы в микронародностях утрачивают высокую подвижность. Нагревание образца приводит к появлению жидкой микрофазы. Сравнение образцов, предварительно замороженных в жидком азоте, и образцов, которые не погружали в жидкий азот и замораживали в резонаторе спектрометра при заданной температуре, показало, что образование жидкой микрофазы не зависит от способа замораживания — ее состав в обоих случаях одинаков.

Температурный интервал существования жидкой микрофазы, степень концентрирования в ней растворенных веществ, ее объем при данной температуре определяются количеством растворенных веществ и физико-химическими свойствами данной системы, из которых наиболее важными являются криоскопические свойства растворителя и способность к образованию эвтектик.

Полная обратимость изменений спектров ЭПР и ЯМР с температурой показывает, что состояние многокомпонентных замороженных систем, полученных при скоростях охлаждения меньше 10^2 град/мин , близко к термодинамически равновесному. Следовательно, объем $V_{\text{ж}}$ микрообластей с высокой подвижностью частиц будет определяться уравнением фазового состояния системы. С понижением температуры величина $V_{\text{ж}}$ уменьшается, т. е. $\partial V_{\text{ж}}/\partial T > 0$. При этом каждой температуре соответствует свое значение объема микрофазы, в которой и будет происходить химическая реакция (если компоненты, образующие ее, способны к взаимодействию). При достаточно сильном понижении температуры реакции прекращаются вследствие увеличения вязкости, уменьшения подвижности частиц и согласно закону Аррениуса.

В качестве примера на рис. 4 показано изменение объема жидкой микрофазы в реакции триэтиламина с иодистым метилом в замороженном бензоле. Исходный объем образца V_0 равен 0,36 мл. Видно, что с ростом глубины реакции, происходящей с уменьшением числа молей, величина $V_{\text{ж}}$ падает. В то же время суммарная концентрация веществ $c_{\text{ж}}$, растворенных в жидкой микрофазе, остается постоянной, как это видно из рис. 5. Величина $c_{\text{ж}}$ увеличивается с понижением температуры и практически не меняется при введении добавки. При данной температуре и начальной концентрации исходных веществ состав жидкой микрофазы зависит в основном от криоскопических свойств растворителя. Оказалось, что суммарную концентрацию веществ, растворенных в жидкой микрофазе, можно находить, пользуясь соотношением

$$c_{\text{ж}} = (T_0 - T)/\Delta,$$

где T_0 — температура плавления растворителя, а Δ — его криоскопическая постоянная, имеющая размерность $\text{град} \cdot \text{л}/\text{моль}$. Достаточно хоро-

шее совпадение экспериментально полученных и рассчитанных с использованием криоскопической постоянной значений видно из таблицы 2. Полученный результат свидетельствует о том, что в условиях медленного замораживания состояние многокомпонентной системы близко к термодинамически равновесному.

Образование жидкой микрофазы в замороженных растворах происходит вследствие того, что включение растворенных веществ в

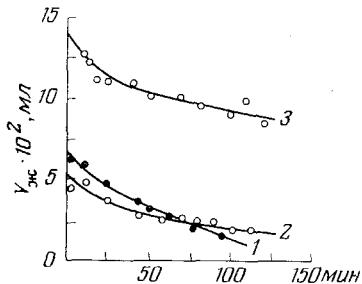


Рис. 4

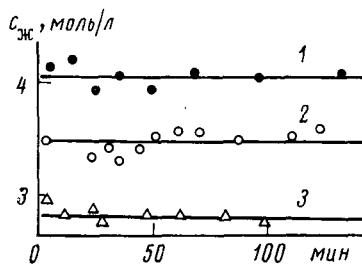


Рис. 5

Рис. 4. Изменение объема жидкой микрофазы в реакции иодистого метила с триэтиламином в замороженных растворах бензола; 1 — при -5°C , 2 — при -10°C , 3 — добавка циклогексана 0,4 моль/л при -5°C ; $V_0 = 0,36 \text{ мл}$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]_0 = 0,2 \text{ моль/л}$

Рис. 5. Изменение суммарной концентрации растворенных веществ ($c_{жк}$) в жидкой микрофазе при взаимодействии триэтиламина с иодистым метилом в замороженном бензole; $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]_0 = [\text{CH}_3\text{I}]_0 = 0,2 \text{ моль/л}$; $[\text{D}] = 0,4 \text{ моль/л}$; 1 — -10°C без добавки; 2 — -5°C , добавка $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$; 3 — -5°C , без добавки

кристаллическую решетку твердого растворителя требует большего количества энергии, чем затрачивается на повышение химических потенциалов при увеличении концентрации компонентов в жидкой микрофазе. Понятно возникновение микронеоднородностей и в случае образования эвтектик. Происходящее при замораживании концентрирование

ТАБЛИЦА 2

Значение суммарной концентрации растворенных веществ в жидкой микрофазе $c_{жк}$ и наблюдаемых констант скоростей k_H в реакции триэтиламина с иодистым метилом в замороженных растворах в бензоле. $[\text{CH}_3\text{I}]_0 = [(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]_0 = 0,2 \text{ моль/л}$

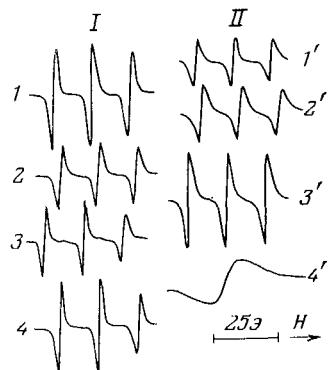
Добавка, 0,4 моль/л	$t, ^{\circ}\text{C}$	$k_H \cdot 10^4, \text{ сек}^{-1}$		$c_{жк}, \text{ моль/л}$	
		ЯМР	титрование	ЯМР	расчет
C_6H_{12}	-5	$1,3 \pm 0,7$	$2,8 \pm 0,3$	$3 \pm 1,5$	$1,8$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	-5	23 ± 12	13 ± 3	$3,5 \pm 1,7$	$1,8$
Без добавки	-5	$4,6 \pm 2,3$	$3,2 \pm 0,3$	$3 \pm 1,5$	$1,8$
Без добавки	-10	$2,7 \pm 1,4$	$2,9 \pm 0,3$	4 ± 2	$2,7$

веществ может привести к составу, отвечающему эвтектической смеси. Данные по составу жидкой микрофазы, полученные методом ЯМР, показывают, что растворенные вещества составляют ~ 20 — 30% от общего объема жидкой микрофазы при температурах на 10—15 град ниже точки замерзания раствора.

Гетерогенность структуры и фазовая неоднородность присущи не только замороженным растворам. Они характерны для многих много-

компонентных систем. В качестве примера на рис. 6 приведены данные ЭПР, свидетельствующие о существовании жидкой микрофазы (при 25°C) в твердом нафталине (т. пл. $80,1^{\circ}\text{C}$) при введении в него различных добавок⁴². В нафталине без добавок спектр иминоксильного радикала представляет синглет, характерный для замороженных растворов других растворителей при температуре жидкого азота. При введе-

Рис. 6. Спектры ЭПР 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиипиридин-1-оксила в диоксане (т. пл. $11,8^{\circ}\text{C}$) при -18°C (I) и нафталине (т. пл. $80,1^{\circ}\text{C}$) при 25°C (II) в присутствии различных добавок: 1, 2' — $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$, 2 — CCl_4 , 3 — H_2O , 4 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNC}_6\text{H}_5$, 1' — диоксана, 3' — $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, 4' — без добавок; $[R] = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, концентрация добавок $= 0,5$ моль/л, времена корреляции τ равны: I — $1,3 \cdot 10^{-10}$; 2 — $4,4 \cdot 10^{-11}$; 3 — $2,1 \cdot 10^{-10}$; 4 — $2,9 \cdot 10^{-10}$; 1' — $4 \cdot 10^{-11}$; 2' — $1,5 \cdot 10^{-10}$; 3' — $2,6 \cdot 10^{-10}$ сек



нии добавок диоксана, трет-бутанола, нитробензола синглетный спектр переходит в триплетный. Таким образом, введение добавок при концентрации 0,5 моль/л и меньше приводит к увеличению подвижности радикала на несколько порядков, время корреляции меняется от $\tau < 1 \cdot 10^{-5} - 10^{-6}$ сек до $\tau = 4 \cdot 10^{-11}$ сек. Такое изменение подвижности связано с образованием в матрице твердого нафталина областей с высокой подвижностью молекул, которая сохраняется при температуре на 55 град ниже температуры плавления.

В последнее время появляется все больше данных о подвижности молекул в полимерах. Они указывают на то, что полимерные матрицы с наполнителями ведут себя как системы, состоящие из двух фаз. Для систем полистирол — бензол в интервале $-100 - 100^{\circ}\text{C}$ характерны два значения времен ядерной магнитной спин-спиновой релаксации T_2 . Показано, что за «фазу» с длинным временем релаксации (T_{2a}) ответственны протоны бензола, а за «фазу» с коротким временем (T_{2b}) — протоны макромолекул⁵². При понижении температуры населенность «фазы», характеризующейся временем T_{2a} , уменьшается. Резкое уменьшение значений T_{2a} наблюдается в области температуры плавления бензола. Этот факт свидетельствует о частичной кристаллизации бензола и о том, что он в значительной степени определяет состав этой фазы. Строго говоря, молекулярное движение бензола в среде полистирола описывается спектром времен корреляции, а проведенные оценки показывают, что релаксация молекул бензола в полистирольной матрице происходит в основном за счет вращательных движений⁵².

Пластифицирование полимера низкомолекулярными соединениями приводит к росту подвижности молекул. Этот вывод основан на изменении спектров ЭПР радикалов и увеличении скорости их превращения⁵³⁻⁵⁵.

Получены интересные данные о поведении жидких включений в кристаллах KCl в поле температурного градиента⁵⁶. Показано, что скорость движения зависит от размера включений и величины приложенного температурного градиента.

Структура многокомпонентных твердых систем, получаемых из жидкого состояния, существенным образом зависит от условий температур-

ной закалки и, в первую очередь, от скорости охлаждения. Подобные эксперименты проводились главным образом на металлических сплавах. Показано, что при кристаллизации сплавов со скоростями охлаждения $\approx 10^3$ — 10^7 град/сек происходит расширение области существования твердых растворов и значительное уменьшение ликвации примесных элементов вплоть до получения однородного сплава. При указанных выше скоростях охлаждения удается получить метастабильные фазы и аморфные структуры⁵⁷.

Влияние скорости охлаждения на структуру замороженных растворов в органических растворителях практически не изучено. Естественно ожидать, что с увеличением скоростей замораживания термодинамическая неравновесность образующихся систем будет расти, что должно будет существенно повлиять на кинетику происходящих в них реакций. В работе⁵⁸ исследован состав образующихся пересыщенных твердых растворов в системе *n*-хлорнитробензол — *n*-бромнитробензол, и обнаружена его зависимость от скорости роста кристаллов в системе.

В последнее время установлено, что структурная неоднородность характерна не только для кристаллизующихся, но и для стеклюющих систем, например, неорганических стекол⁵⁹.

Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что многокомпонентные системы, образующиеся из жидкого состояния при понижении температуры, характеризуются структурной и фазовой неоднородностями. В подобных системах существуют фазы, различающиеся по своему составу, физико-химическим свойствам и степени молекулярной подвижности.

V. СТРУКТУРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Применение методов ЭПР и ЯМР позволило исследовать фазовое состояние многокомпонентных систем и впервые получить данные о кинетике химических реакций непосредственно в замороженных растворах. Методом ЭПР изучена реакция с участием стабильного иминоксильного радикала — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксила, а методом ЯМР исследована реакция Меншуткина⁴⁴. Применение радиоспектральных методов позволило наблюдать за фазовым состоянием системы и одновременно за кинетикой происходящей реакции, а также исключить возможное влияние процесса размораживания, который имеет место при анализе образцов другими методами. В свою очередь, сопоставление результатов, полученных различными методами, позволило получить необходимые сведения о роли процессов замораживания — размораживания. Данные, полученные разными методами, хорошо совпадают между собой (см. табл. 2). Таким образом, на кинетические результаты самопроизвольных химических реакций фазовый переход, связанный с процессом размораживания, и способ замораживания практически не оказывают влияния.

Рассмотрим требования, которые должны приниматься во внимание в любой модели, пред назначенной для описания реакций в замороженных растворах. Обсужденные в главе III основные кинетические закономерности наблюдаются для химических процессов самых различных типов. Следовательно, предлагаемая модель должна отличаться большой универсальностью и опираться на такие положения, которые учитывают физико-химические свойства, общие для всех замороженных систем. С другой стороны, в модели должна находить отражение химическая специфика каждого индивидуального процесса.

До настоящего времени никто не пытался рассматривать совместно реакции с участием активных частиц (например, радикалов, стабилизирующихся в матрицах при низких температурах при действии на них различных типов излучений) и самопроизвольные химические реакции, происходящие в твердых матрицах. По нашему мнению, эти непохожие по своим кинетическим проявлениям процессы на самом деле теснейшим образом связаны между собой, и в их основе лежат одни и те же общие закономерности.

Полученные нами результаты по кинетике химических реакций в замороженных растворах и их фазовому состоянию позволили предложить структурно-кинетическую модель химических реакций в твердых матрицах⁴. Замороженные многокомпонентные системы, как показали проведенные исследования, неоднородны по своему фазовому состоянию. В первом приближении их можно представить состоящими из областей с разным составом и, следовательно, различными физико-химическими свойствами. В одних областях преимущественно концентрируются растворенные вещества, в других — растворитель.

Фазовая неоднородность может возникать и при действии на образцы различных типов излучений и других физических воздействий. Например, даже монокристаллические образцы под действием γ -излучения становятся неоднородными, причем степень неоднородности максимальна вблизи стабилизирующихся при низких температурах активных частиц. Можно говорить, таким образом, об аморфизации структуры вокруг стабилизованных радикалов.

Само осуществление химических реакций в твердых матрицах становится возможным за счет возникающей фазовой неоднородности (при замораживании, при действии излучения или в результате каких-либо других причин). Благодаря этому взаимодействующие компоненты оказываются пространственно сближенными, и одно из важных условий осуществления реакции оказывается выполненным. Таким образом, химическая реакция протекает в определенных областях замороженной системы. Подвижность молекул в пределах одного образца оказывается существенно различной, и с изменением температуры по-разному меняется в областях разного состава. Изучение фазового состояния двух- и трехкомпонентных систем в замороженном состоянии методами ЭПР и ЯМР показало, что при замораживании растворов (в обычно используемых растворителях) веществ различной химической природы происходит их концентрирование в областях с повышенной подвижностью молекул. Эта подвижность в широком температурном интервале, простирающемся на несколько десятков градусов ниже температуры замерзания, близка к подвижности в жидкой фазе. В первом приближении можно рассматривать эти образующиеся области как жидкую микрофазу, находящуюся в твердой матрице.

Кинетические закономерности химических реакций в замороженных системах удается объяснить, исходя из следующих основных положений.

1. Многокомпонентным системам присуща структурная и фазовая неоднородность. Компоненты неравномерно распределены в матрице основного вещества.

2. В широком диапазоне условий существуют фазы с различной степенью молекулярной подвижности. В широком температурном интервале молекулярная подвижность реагентов в замороженных системах близка к подвижности в жидкой фазе.

3. При замораживании происходит изменение физико-химических свойств системы; они существенно отличны для разных фаз и не могут быть получены простой экстраполяцией данных для гомогенной систем.

мы. Следует особо отметить, что даже рассматривая совокупность микрообластей, в которых по преимуществу локализуется реакция, как жидкую микрофазу, необходимо учитывать, что по своим физико-химическим свойствам она резко отличается от исходного жидкого раствора и даже от его переохлажденного состояния, если бы его удалось получить.

Состояние замороженной системы в общем случае необязательно будет термодинамически равновесным. В таком случае функция, описывающая ее истинное фазовое состояние, может быть найдена только экспериментально. Вместе с тем, решение основной кинетической задачи, т. е. получение закономерности, описывающей зависимость концентраций реагентов от времени, в аналитическом виде невозможно без знания этой функции. Для химических реакций можно выделить два предельных режима, отвечающих двум возможным структурным состояниям системы.

Первый и, как показывает рассмотрение полученных экспериментальных данных, часто встречающийся случай имеет место, когда за время перевода системы из жидкого в замороженное состояние реакция не успевает пройти на заметную глубину, а скорость охлаждения не превышает 10^2 град/мин. Фазовое состояние системы при этом оказывается термодинамически равновесным или близким к нему. Такой режим протекания процесса можно назвать кинетическим. В этом случае соблюдается условие $v < w_{12}$, где v — скорость химической реакции, например, в жидкой фазе при температуре плавления, а w_{12} — скорость перехода системы из фазового состояния при температуре t_1 ($t_1 \geq t_{\text{пл}}$) в состояние при температуре t_2 ($t_2 < t_{\text{пл}}$).

Второй режим протекания процесса, назовем его релаксационным, будет наблюдаться для быстрых реакций, когда $v > w_{12}$, и при быстрой закалке системы, например, при скоростях охлаждения $\sim 10^3$ — 10^7 град/сек. В этом случае процесс будет определяться скоростью перехода системы из одного фазового состояния в другое. Следует особо подчеркнуть, что при больших скоростях охлаждения состояние не будет отвечать термодинамически равновесному. Отметим, что переход системы в неравновесное состояние может происходить и при воздействии на нее других факторов, например, излучений. Подавляющее большинство реакций в твердых телах с участием стабилизированных радикалов и других активных частиц происходит в релаксационном режиме, с чем, по нашему мнению, связано появление некоторых необычных особенностей их протекания, и, в частности, явления ступенчатой рекомбинации.

Выражения для описания кинетики реакций в замороженных системах можно получить, рассматривая совместно уравнение фазового состояния системы, уравнение материального баланса, описывающее распределение компонентов в отдельных фазах, и используя кинетические уравнения, определяющие удельные скорости реакции в каждой из фаз.

Проанализируем получение уравнений для описания реакций, проходящих в кинетическом режиме^{44, 60—64}. Экспериментальные данные показывают, что в этом случае система находится практически в термодинамическом равновесии, а неизвестное уравнение фазового состояния замороженной системы можно заменить двумя положениями, которые хорошо оправдываются в эксперименте. Можно считать, что при замораживании происходит образование двухфазной системы, и скорость реакции равна $v = v_{\text{ж}} + v_{\text{тв}}$, где $v_{\text{ж}}$ — скорость в жидкой микрофазе, а $v_{\text{тв}}$ — в твердой. При условии полного перехода растворенных компонентов в жидкую микрофазу $v_{\text{тв}}$ можно не учитывать, а высокая степень молекулярной подвижности реагентов позволяет для $v_{\text{ж}}$ исполь-

зователь кинетическое выражение для скорости реакции в обычной жидкой фазе с учетом изменения температуры и физико-химических свойств при замораживании.

Кинетические уравнения для реакций, протекающих в кинетическом режиме, получены в работах^{28, 44, 61, 65}. Для скорости реакции в жидкой микрофазе замороженного раствора, можно записать уравнение:

$$v_{ж} = k^0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot \prod_i c_{iж}^{n_i} \quad (1)$$

где E — энергия активации реакции, определенная в жидкой фазе; k^0 — предэкспоненциальный множитель, T — температура опыта; $c_{iж}$ — концентрация i -того реагента в жидкой микрофазе в отличие от c_i — концентрации того же компонента в незамороженном растворе; n_i — порядок реакции по i -тому реагенту. Положим, что замораживанию подвергается образец объема V , причем суммарная концентрация всех растворенных веществ (реагенты, катализатор, добавки, ...) в нем равна $\sum_i c_i$. Пусть в замороженном растворе при температуре T существует жидкая микрофаза объема $V_{ж}$ с суммарной концентрацией растворенных в ней веществ, равной $\sum_i c_{iж}$. При условии полного концентрирования растворенных веществ при замораживании в жидкой микрофазе справедливо следующее уравнение материального баланса:

$$V \cdot \sum_i c_i = V_{ж} \cdot \sum_i c_{iж}. \quad (2)$$

Поскольку измеряемая на опыте скорость реакции (v_n) определяется в расчете на весь незамороженный образец объема V , то уравнение материального баланса по скоростям примет вид:

$$v_n V = v_{ж} V_{ж}. \quad (3)$$

Введем понятие о факторе концентрирования β_i , под которым будем понимать отношение концентрации i -того вещества в жидкой микрофазе замороженного раствора к концентрации того же вещества в незамороженном растворе. В случае полного концентрирования величина β_i равна отношению объемов незамороженного раствора и жидкой микрофазы. С учетом (2) и (3):

$$\beta_i = \frac{\sum_i c_{iж}}{\sum_i c_i} = V/V_{ж} = v_{ж}/v_n \quad (4)$$

или

$$\sum_i c_{iж} = \beta_i \cdot \sum_i c_i \quad \text{и} \quad v_n = v_{ж}/\beta_i. \quad (5)$$

Для определения величины $\sum_i c_{iж}$, если неизвестно уравнение фазового состояния системы, как показывают экспериментальные данные, можно воспользоваться соотношением

$$T_0 - T = \Delta \cdot \sum_i c_{iж}, \quad (6)$$

где T_0 — температура плавления растворителя, а Δ — его криоскопическая постоянная. Комбинируя (5) и (6), получим

$$\beta_i = \frac{T_0 - T}{\Delta \cdot \sum_i c_i} \quad \text{и} \quad v_n = v_\infty \frac{\Delta \cdot \sum_i c_i}{T_0 - T}. \quad (7)$$

Используя (1) и (7), получим выражение для определяемой на опыте скорости реакции в замороженном растворе:

$$v_n = k^0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot \left[\frac{T_0 - T}{\Delta \cdot \sum_i c_i} \right]^{\left(\sum_i n_j - 1 \right)} \cdot \prod_j c_j^{n_j}. \quad (8)$$

Выражение для скорости реакции в замороженных растворах можно представить в виде произведения концентраций реагентов и сомножителя, формально выполняющего роль константы скорости:

$$v_n = k_n \cdot \prod_j c_j^{n_j}, \quad (9)$$

где

$$k_n = k^0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot \left[(T_0 - T)/\Delta \cdot \sum_i c_i \right]^{\left(\sum_i n_j - 1 \right)}, \quad (10)$$

т. е. k_n представляет собой произведение обычной константы скорости реакции при температуре T и фактора концентрирования β_i в степени, зависящей от суммарного порядка реакции $\sum_i n_j$. Величина фактора концентрирования зависит от свойств растворителя (T_0 и Δ), температуры опыта T и суммарной концентрации всех растворенных веществ $\sum_i c_i$. Фактор концентрирования при температуре T будет тем больше, чем больше величина $(T_0 - T)$ и чем меньше Δ и $\sum_i c_i$. Обратнопропорциональная зависимость β_i от Δ и $\sum_i c_i$ имеет наглядное физическое объяснение. При температуре T равновесному состоянию между жидким раствором и замерзшим растворителем отвечает определенная концентрация растворенных веществ, причем ее величина обратно пропорциональна криоскопической постоянной растворителя. Таким образом, чем ниже была концентрация растворенных веществ ($\sum_i C_i$) в жидким растворе, тем в большей степени они должны сконцентрироваться, чтобы температура замерзания растворителя понизилась на $(T_0 - T)$ градусов.

Вклад в $\sum_i c_i$ вносят реагенты, продукты реакции, катализаторы и прочие добавки. Наиболее прост случай, когда в реакционной смеси присутствует инертная добавка в концентрации (c_d), много большей,

чем сумма концентраций остальных компонентов раствора (за исключением растворителя), т. е.

$$c_{\text{д}} \gg \sum_i c_i. \quad (11)$$

Тогда можно записать:

$$\sum_i c_i \approx c_{\text{д}}, \quad \sum_i c_{i\text{ж}} \approx c_{\text{дж}} \quad (12)$$

и

$$\beta_i = \beta_{\text{д}} = \frac{T_0 - T}{\Delta \cdot c_{\text{д}}}, \quad (13)$$

т. е. отношение объемов незамороженного раствора и жидкой микрофазы, а, следовательно, и степень концентрирования реагентов, зависят от концентрации инертной добавки.

В таблице 3 приведены выражения для констант (k_n) скоростей реакций различных типов в замороженных растворах в присутствии и в

ТАБЛИЦА 3

Значение множителя γ в выражении $k_n = k^0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot \frac{T_0 - T}{\Delta} \cdot \gamma$ для определяемых на опыте констант скоростей реакций различных типов *

Тип реакции	Множитель
$A + B \rightarrow C$	$([A] + [B]_0)^{-1}$
$A + B \rightarrow C + D$	$([A]_0 + [B]_0)^{-1}$
$A + B \rightarrow C + D + E$	$(2[A]_0 + [B]_0 - [A])^{-1}$
$A + B + K \rightarrow C + K$	$\frac{T_0 - T}{\Delta \cdot ([A] + [B]_0 + [K])^2}$
$A + B + K \rightarrow C + D + K$	$\frac{T_0 - T}{\Delta \cdot ([A]_0 + [B]_0 + [K])^2}$
$A + B + K \rightarrow C + D + E + K$	$\frac{T_0 - T}{\Delta \cdot (2[A]_0 + [B]_0 + [K] - [A])^2}$

* При $\sum_i c_i \approx c_{\text{д}}$ значение $k_n = k^0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot \left(\frac{T_0 - T}{\Delta \cdot c_{\text{д}}}\right)^n$, где $n=2$ для бимолекулярных реакций в присутствии катализатора (К) и $n=1$ для некаталитических реакций.

отсутствие добавки. Видно, что определяемые на опыте константы скоростей реакций в замороженных растворах, содержащих добавку, не зависят от концентраций реагентов и отличаются от констант скоростей тех же реакций в жидкой фазе на множитель $\beta = (T_0 - T)/\Delta \cdot c_{\text{д}}$ в степени $(\sum_j n_j - 1)$. В отсутствие же добавки значения k_n реакций, идущих с уменьшением или увеличением числа молей, оказываются зависящими от текущей концентрации реагентов и представляют собой функцию глубины реакции. Описанное явление объясняется тем, что для реакций с изменением числа молей объем жидкой микрофазы будет меняться в ходе реакции так, чтобы выполнялось условие фазового рав-

новесия. Это требование равнозначно тому, чтобы в данном растворителе при температуре T соблюдалось условие

$$\sum_i c_{ij} = \text{const.} \quad (14)$$

Для получения аналитических выражений, описывающих зависимость от времени концентраций реагентов или продуктов химических реакций, необходимо проинтегрировать соответствующие дифференциальные кинетические уравнения. Рассмотрим в качестве примера реакцию $A + B \rightarrow C + D + E$, протекающую в замороженном растворе в присутствии не входящей в стехиометрическое уравнение добавки в концентрации c_d . Выражение для определяемой на опыте скорости этой реакции имеет вид:

$$v_h = \frac{d[C]}{dt} = k_h [A] \cdot [B], \quad (15)$$

где (см. табл. 3)

$$k_h = k_0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot \frac{T_0 - T}{\Delta \cdot c_d}. \quad (16)$$

Для этой реакции текущие концентрации $[A]$, $[B]$ и $[C]$ связаны с начальными концентрациями $[A]_0$ и $[B]_0$ соотношениями:

$$[A] = [A]_0 - [C] \quad \text{и} \quad [B] = [B]_0 - [C]. \quad (17)$$

Подставляя (17) в (15), получим:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_h ([A]_0 - [C]) ([B]_0 - [C]). \quad (18)$$

В этом дифференциальном уравнении переменные разделяются

$$\frac{d[C]}{([A]_0 - [C])([B]_0 - [C])} = k_h \cdot dt. \quad (19)$$

После преобразования левой части получим

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \cdot \left(\frac{d[C]}{[B]_0 - [C]} - \frac{d[C]}{[A]_0 - [C]} \right) = k_h \cdot dt. \quad (20)$$

Интегрирование этого уравнения при условии, что в момент $t=0$, $[C]=0$, дает

$$[C] = \frac{[A]_0 [B]_0 \{1 - \exp[k_h \cdot t ([A]_0 - [B]_0)]\}}{[B]_0 - [A]_0 \cdot \exp[k_h \cdot t ([A]_0 - [B]_0)]}. \quad (21)$$

Видно, что уравнение (21), описывающее кинетическую кривую накопления продукта реакции C , по форме совпадает с уравнением для жидкой фазы, только вместо обычной константы скорости $k=k_0 \cdot \exp(-E/RT)$ в нем стоит k_h (см. уравнение (16)).

Рассмотрим ту же реакцию, протекающую в замороженном растворе в отсутствие добавки. Выражение для скорости в этом случае совпадает с уравнением (15), однако k_h оказывается зависящей от текущей концентрации одного из исходных веществ (см. табл. 3):

$$k_h = k_0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot \frac{T_0 - T}{\Delta \cdot (2[A]_0 + [B]_0 - [A])}. \quad (22)$$

Поскольку для рассматриваемого случая соотношения (17) остаются в силе, можно записать следующее дифференциальное уравнение для скорости реакции:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot \frac{T_0 - T}{\Delta} \cdot \frac{([A]_0 - [C])([B]_0 - [C])}{[A]_0 + [B]_0 + [C]}, \quad (23)$$

или

$$\frac{d[C]}{dt} = k \frac{([A]_0 - [C])([B]_0 - [C])}{[A]_0 + [B]_0 + [C]}, \quad (24)$$

где

$$k = k_0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot \frac{T_0 - T}{\Delta}.$$

После разделения переменных уравнение (24) принимает вид:

$$d[C] \frac{[A]_0 + [B]_0 + [C]}{([A]_0 - [C])([B]_0 - [C])} = k \cdot dt. \quad (25)$$

Интегрирование этого уравнения после необходимых преобразований и с учетом начальных условий ($[C]=0$ при $t=0$) дает:

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \cdot \left[(2[A]_0 + [B]_0) \cdot \ln\left(1 - \frac{[C]}{[A]_0}\right) - [A]_0 \cdot \ln\left(1 - \frac{[C]}{[B]_0}\right) - 2[C] \right] = kt. \quad (26)$$

Аналогичным образом можно получить аналитические выражения для зависимости от времени концентрации продукта $[C]$ бимолекулярных реакций других типов в замороженных растворах (см. табл. 4). Из таблицы 4 видно, что лишь в случае присутствия в растворе добавки или при условии сохранения числа молей кинетические кривые реак-

ТАБЛИЦА 4

Аналитические выражения, описывающие зависимость от времени концентрации продукта C бимолекулярных реакций различных типов (см. табл. 3), протекающих в замороженных растворах в отсутствие добавки *

Реакция	Выражения для $[C]$, где $k_H = k_0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot \frac{T_0 - T}{\Delta} \cdot \gamma$	γ
$A + B \rightarrow C$	$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \left[[B]_0 \cdot \ln\left(1 - \frac{[C]}{[A]_0}\right) - [A]_0 \cdot \ln\left(1 - \frac{[C]}{[B]_0}\right) \right] = k_H t$	1
$A + B \rightarrow C + D$	$[C] = \frac{[A]_0[B]_0 \{1 - \exp[k_H t ([A]_0 - [B]_0)]\}}{[B]_0 - [A]_0 \cdot \exp[k_H t ([A]_0 - [B]_0)]}$	$([A]_0 + [B]_0)^{-1}$
$A + B \rightarrow C + D + E$	$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \left[(2[A]_0 + [B]_0) \cdot \ln\left(1 - \frac{[C]}{[A]_0}\right) - (2[B]_0 + [A]_0) \cdot \ln\left(1 - \frac{[C]}{[B]_0}\right) \right] = k_H t$	1

* В присутствии добавки $\left(\sum_i c_i \approx c_D\right)$ для всех реакций $[C]$ определяется выражением для реакции $A + B \rightarrow C + D$, причем $\gamma = 1/c_D$.

ций в замороженных растворах описываются теми же уравнениями, что и в жидкой фазе, но с другими константами. Наблюдаемые в этом случае на опыте константы скоростей пропорциональны фактору концентрирования, и поэтому зависят либо от суммы начальных концентраций исходных веществ, либо от концентрации добавки.

В общем случае ($[A]_0 \neq [B]_0$) в отсутствие добавки удается получить в явном виде уравнение кинетической кривой накопления продукта только для реакций с сохранением числа молей. В случае реакций, идущих с изменением числа молей, уравнения формальной кинетики не применимы для описания хода кинетических кривых в замороженных системах. Обработка экспериментальных данных по формальным уравнениям может, в частности, приводить к ошибкам в определении порядка реакций.

Модель позволяет также качественно объяснить и количественно описать наблюдаемый в эксперименте колоколообразный характер температурной зависимости скорости химической реакции (см. рис. 1). Физический смысл такой зависимости заключается в том, что при замораживании растворов и понижении их температуры ниже точки замерзания скорость реакции, с одной стороны, уменьшается в соответствии с законом Аррениуса, а, с другой стороны, увеличивается вследствие концентрирования реагентов и изменения физико-химических условий в жидкой микрофазе. Конкуренция этих трех факторов и приводит к появлению максимума.

Рассмотрим в общем случае температурную зависимость скорости реакции в замороженном растворе. Для нахождения экстремумов про-дифференцируем уравнение (8) по температуре:

$$\frac{\partial v_n}{\partial T} = k^0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot \left(\prod_j c_j^{n_j} \right) \cdot \left(\frac{1}{\Delta \cdot \sum_i c_i} \right)^{\left(\sum_i n_i - 1 \right)} \cdot (T_0 - T)^{\left(\sum_i n_i - 1 \right)} \cdot \left[\frac{E}{RT^2} - \frac{\sum_i n_i - 1}{T_0 - T} \right]. \quad (27)$$

В точках экстремумов $\partial v_n / \partial T = 0$. Из выражения (27) видно, что это возможно лишь в случае, если

$$(T_0 - T)^{\left(\sum_i n_i - 1 \right)} \cdot \left[\frac{E}{RT^2} - \frac{\sum_i n_i - 1}{T_0 - T} \right] = 0. \quad (28)$$

Равенство (28) может реализоваться в нескольких случаях:

а) $(T_0 - T)^{\left(\sum_i n_i - 1 \right)} = 0$, т. е. точка экстремума (T^*) соответствует температуре плавления растворителя. Этот случай не представляет особыго интереса и поэтому не рассматривается.

$$б) \frac{E}{RT^2} - \frac{\sum_i n_i - 1}{T_0 - T} = 0 \quad (29)$$

В этом случае возможно несколько вариантов. Из (29) следует, что когда суммарный порядок реакции равен 1 (т. е. $\sum_i n_i = 1$), для наличия

экстремума требуется, чтобы $E/RT^2=0$. В случае $E\neq 0$ это условие не реализуется ни при какой температуре, т. е. для реакций первого порядка температурная зависимость v_n не имеет экстремумов. При $\sum_j n_j = 1$

$$\frac{\partial v_n}{\partial T} \approx \frac{E}{RT^2} \cdot \exp(-E/RT) > 0. \quad (30)$$

Следовательно, при уменьшении температуры v_n убывает, и ускорения реакции при замораживании растворов не должно наблюдаться.

Если $\sum_j n_j < 1$, то условие (29) также не реализуется ни при какой температуре. Это означает, что температурная зависимость v_n не имеет экстремумов, и скорость реакции с понижением температуры уменьшается.

Для существования экстремумов необходимо, чтобы суммарный порядок реакции был больше единицы, т. е. $\sum_j n_j - 1 > 0$. В этом случае точка экстремума находится из решения уравнения (29) относительно температуры:

$$T^* = \left\{ \frac{E^2}{4R^2 \left[\left(\sum_j n_j \right) - 1 \right]^2} + \frac{E \cdot T_0}{R \left[\left(\sum_j n_j \right) - 1 \right]} \right\}^{1/2} - \frac{E}{2 \left[\left(\sum_j n_j \right) - 1 \right]}. \quad (31)$$

Из (31) видно, что температура T^* зависит от суммарного порядка реакции, и уменьшается с его ростом. Помимо суммарного порядка реакции, величина T^* зависит от температуры замерзания растворителя и энергии активации в жидкой фазе. Таким образом, если в системе протекает параллельно несколько реакций, имеющих разные порядки или резко отличные энергии активации, то в замороженном растворе для каждой из них будет своя температура, которой соответствует максимум скорости. Это означает, что проводя процесс в замороженном растворе при выбранной температуре, мы можем селективно ускорить одну из нескольких параллельно протекающих в системе реакций.

Наличие предсказываемого моделью максимума скорости реакции в замороженных растворах свидетельствует о том, что эти реакции в области температур от T_0 до T^* имеют отрицательный температурный коэффициент, т. е. их эффективная энергия активации меньше нуля. Выражение для эффективной энергии активации реакции в замороженном растворе можно получить дифференцированием по обратной температуре логарифма определяемой на опыте константы скорости (см. уравнение (10))

$$E_{\text{эфф}} = -R \frac{d \ln k_n}{d(1/T)} = E - \left[\left(\sum_j n_j \right) - 1 \right] \frac{RT^2}{T_0 - T}. \quad (32)$$

Из выражения (32) следует, что при замораживании раствора энергия активации реакции меняет знак и остается отрицательной до температуры T^* , при которой $E_{\text{эфф}}$ обращается в нуль; затем $E_{\text{эфф}}$ вновь становится положительной.

VI. НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ МОДЕЛИ

Полученные уравнения хорошо описывают экспериментальные данные^{42-44, 60-66}. В качестве примера на рис. 7 сопоставлены экспериментальная и расчетная зависимости константы скорости окисления гидразобензола 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксилом. Видно хорошее качественное и при ряде температур близкое количественное совпадение рассчитанных и экспериментальных величин.

На рис. 8 приведена зависимость в координатах уравнения Аррениуса. В этих координатах данные не ложатся на прямую. Они спроямляются в координатах, учитывающих перевод системы в замороженное состояние. Из таблицы 5 видно, что полученные таким образом величины

ТАБЛИЦА 5

Рассчитанные (t_m^P)* и опытные t_m^H значения температур максимумов скоростей реакций и энергии активации в жидкой фазе (E) и в замороженных растворах E_3 .
(R=2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксил)

Растворители	E , ккал/моль	E_3 , ккал/моль	t_m^P , °C	t_m^H , °C
$\text{CH}_3\text{I} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$				
Бензол	9,4±1,0	11,4	-9±2	-5
Нитробензол	9,7±1,0	11,8	-8±2	-5
Диоксан	6,8±1,0	9,6	-9±2	-6
Вода	20,3±1,0	23,2	-8±2	-8
$\text{R} + \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$				
Диоксан	6±1,0	6,5	-14±2	-20
$\text{R} + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$				
Вода	12±2	17	-10,5±3	-10

* Отклонения рассчитаны с учетом принятой ошибки для E в ±1,0 ккал/моль.

чины энергии активации реакций в замороженных растворах хорошо согласуются с энергиями активаций этих реакций в жидкой фазе. Наблюдается также хорошее соответствие между рассчитанными и опытными значениями температур максимумов скоростей реакций.

Остановимся кратко на возможностях структурно-кинетической модели для описания кинетики реакций, происходящих в релаксационном режиме⁶⁷. Особый интерес с этой точки зрения представляет явление ступенчатой рекомбинации при гибели радикалов, стабилизированных в твердых телах. Это явление наблюдается в самых различных по своей химической природе системах, включая полимеры⁶⁸⁻⁷⁹.

Рекомбинация перекисных радикалов, полученных фотолизом замороженных растворов перекиси водорода в воде, была одной из первых реакций, на примере которой обнаружено явление ступенчатой рекомбинации радикалов и особая роль фазовых переходов в осуществлении химических реакций при низких температурах^{9, 71}. Основные кинетические закономерности ступенчатой рекомбинации радикалов сформулированы в⁷³.

Зависимость доли стабилизированных радикалов от температуры (кривая «отжига») в общем случае не является линейной. По-видимому, она отражает температурную зависимость молекулярной подвижности, необходимой для гибели радикалов. Обнаружено, что кривая «отжига» радикалов в адипиновой кислоте при нормальном давлении практичес-

ски линейна, а при высоких давлениях становится более сложной функцией температуры⁷⁴. С ростом давления термическая стабильность радикалов увеличивается, что согласуется с понижением молекулярной подвижности при увеличении давления. Термическая стабильность радикалов зависит от способа приготовления образцов и способа получения радикалов (например, от типа излучения).

Высказывались различные соображения и гипотезы о механизме гибели радикалов в твердых телах^{68, 70, 73, 75-78}. Для количественного

Рис. 7. Зависимость константы скорости окисления 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксила гидразобензола от температуры в замороженном диоксане; 1 — расчетная кривая, 2 — экспериментальная

Рис. 8. Зависимость величины $\lg [k_H \cdot \Delta / (T_0 - T)] + 5$ (1) и $\lg k_H$ (2) от обратной температуры для реакции Меншуткина в замороженном бензole

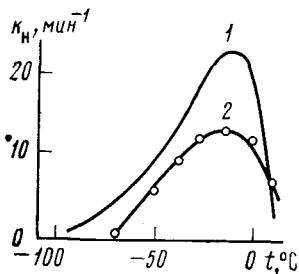


Рис. 7

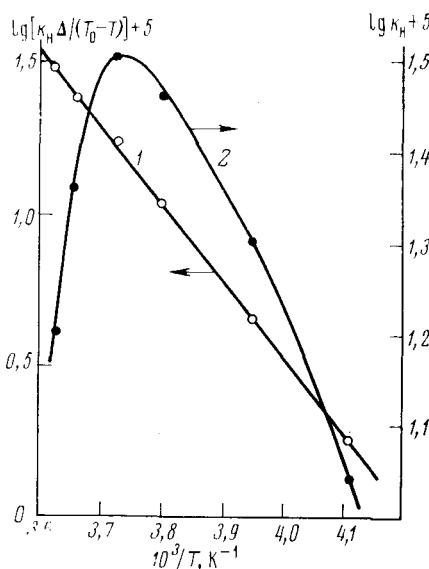


Рис. 8

объяснения рекомбинации предложена модель полихроматической кинетики радикальных реакций в твердых телах⁶⁹. В последнее время развиваются представления о роли свободного объема в кинетике гибели радикалов^{79, 80}. Существующие модели не объясняют всех экспериментально наблюдаемых закономерностей, а многие представления, лежащие в их основе, носят формально-кинетический характер.

Представления структурно-кинетической модели⁴⁴ также позволяют качественно описать основные кинетические особенности реакций активных частиц в твердых телах⁶⁷. В рамках этой модели получено кинетическое уравнение для описания ступенчатой рекомбинации радикалов, включая начальный участок быстрой гибели⁶⁷. Такой подход позволяет объяснить многие особенности твердофазной полимеризации и реакций в полимерных системах. Фотохимическим реакциям в твердых телах присущи закономерности, которые удается объяснить на основе тех же представлений. Для процессов в твердой фазе характерно непропорционально большое влияние небольших добавок. Выходы продуктов в фото- и радиационно-химических реакциях, происходящих в многокомпонентных системах, как правило, не аддитивны и имеют аномальные значения, а скорости процессов высоки. Для объяснения этих особен-

ностей часто постулируют протекание процессов туннелирования, передачи возбуждения и свободной валентности.

Представления, лежащие в основе структурно-кинетической модели показывают, на наш взгляд, что совершенно необходимо принимать во внимание следующий процесс⁶⁷. В областях, окружающих образующиеся стабилизированные радикалы, среда обладает существенно иными свойствами, чем исходная матрица до ее облучения (на такую возможность указывал Н. Н. Семенов²). Выход радикалов и других частиц в этой новой структуре будет отличаться от их выхода в еще не поврежденных излучением областях твердого тела. Таким образом, следует учитывать различный механизм и эффективность процессов, происходящих в указанных областях твердого тела. В частности, следует ожидать увеличения выхода радикалов (за счет уменьшения клеточного эффекта) в поврежденных излучением областях, т. е. там, где уже имеются стабилизированные радикалы. Такой подход позволяет объяснить повышенную вероятность образования радикалов вблизи уже существующих, а, следовательно, и увеличение скорости их гибели с ростом дозы. Предлагаемый механизм может объяснить высокий энергетический выход уничтожения радикалов, небольшие значения которых существуют в различных веществах⁶⁸. Этот же механизм должен приводить к изменению характера зависимости кинетики накопления активных частиц от дозы. Становятся понятны факты образования в значительных количествах продуктов рекомбинации радикалов.

Представления о существовании в твердых замороженных матрицах фазово-неоднородных областей с высокой подвижностью взаимодействующих частиц позволило дать физически ясную интерпретацию целому ряду кинетических особенностей химических реакций в замороженных растворах. Развитые представления позволили провести сопоставление экспериментальных и расчетных данных, а также предсказать и обнаружить ряд новых явлений.

Скорость химической реакции в замороженных растворах регулируется добавлением в реакционную смесь веществ, не принимающих участия в процессе согласно стехиометрическому уравнению. В соответствии с описанной в предыдущем разделе моделью, добавки инертных веществ должны увеличивать объем жидкой микрофазы и уменьшать концентрации взаимодействующих веществ. Таким образом ведут себя неполярные добавки. Влияние полярных добавок носит, как это видно из данных рис. 9, двойственный характер. При небольших концентрациях полярного нитробензола скорости процесса в замороженном растворе оказываются выше, чем в растворе без добавки, за счет увеличения полярности. С ростом концентрации нитробензола увеличивается степень разбавления реагентов в жидкой микрофазе за счет изменения ее объема. Совместное действие двух противоположно направленных факторов приводит к появлению максимумов на кривых зависимости начальной скорости реакции от концентрации добавки. Учет влияния диэлектрической проницаемости на реакции в замороженных растворах более детально рассмотрен в работах^{61, 62}.

Для описания влияния добавок можно сформулировать следующую общую закономерность. Добавка тормозит реакцию в замороженном растворе, если скорость процесса в этом веществе как в растворителе в жидкой фазе ниже по сравнению со скоростью в растворителе, в котором проводится опыт. Добавка вещества может как понижать, так и повышать скорость реакции в замороженных растворах, если скорость процесса в этом веществе в жидкой фазе выше, чем в замораживаемом

растворителе. Таким образом, добавки веществ, не участвующих в стехиометрическом уравнении, и не влияющих на кинетику реакции в жидкой фазе, позволяют регулировать скорость процесса в замороженных растворах. При этом важно подчеркнуть, что величины добавок не превышают 5% по объему и сравнимы с концентрациями взаимодействующих веществ.

Структурно-кинетическая модель позволяет ожидать особых эффектов в случае замораживания для реакций, идущих по сложному механизму с участием большого числа частиц. К подобным процессам отно-

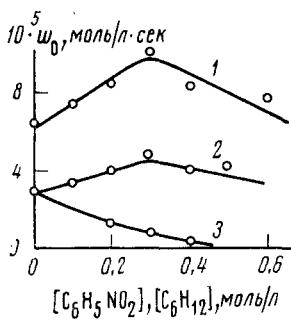


Рис. 9

Рис. 9. Влияние добавок на скорость реакции (ω_0) триэтиламина с иодистым метилом в замороженных растворах: 1 — диоксан (-8°C) с добавками нитробензола, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]_0 = [\text{CH}_3\text{I}]_0 = 0,11 \text{ моль/л}$; 2, 3 — бензол (-5°C) с добавками нитробензола (2) и циклогексана (3), $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]_0 = [\text{CH}_3\text{I}]_0 = 0,15 \text{ моль/л}$

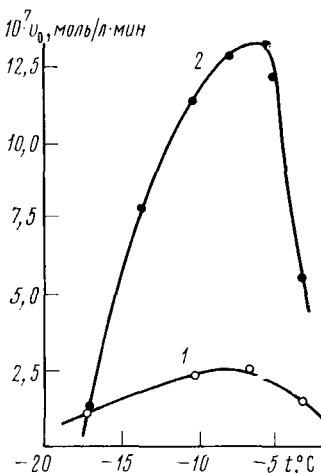


Рис. 10

Рис. 10. Температурная зависимость скорости окисления 2,3-диметил-1,4-нафтохинол-1-фосфата ($2,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$) перекисью водорода ($3,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$) во льду в присутствии пероксидазы ($1,5 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$): 1 — индивидуальное окисление, 2 — в присутствии активатора — 1,4-бензохинол-1-диметилфосфата ($1,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$); pH 7,0 ($0,1 \text{ M}$ фосфатный буфер)

сятся многие биохимические реакции и, в частности, ферментативные. Для таких реакций пространственное сближение реагентов должно приводить к большим эффектам ускорения, а в случае возникновения диффузионных затруднений они должны резко замедляться.

Сделанные предположения нашли определенное подтверждение при исследовании двухсубстратного окисления хинолфосфатов перекисью водорода в присутствии пероксидазы в замороженных растворах⁸¹. В жидкой фазе для этой реакции обнаружено явление субстрат-субстратной активации⁸². Оно состоит в том, что при совместном окислении двух различных соединений присутствие одного субстрата активирует окисление другого. При этом окисляется лишь один из субстратов, активатор же вплоть до значительных глубин превращения не расходуется. Явление активации возникает в результате сопряжения окисления субстратов, различающихся по своей реакционной способности на стадиях образования и взаимодействия радикалов.

На рис. 10 приведена температурная зависимость скорости двухсубстратного окисления во льду. Видно, что присутствие активатора увеличивает скорость окисления нафтохинолфосфата. Явление субстрат-субстратной активации во льду подтверждает основные положения структурно-кинетической модели и показывает, как замораживание и введение добавки — другого субстрата позволяет целенаправленно

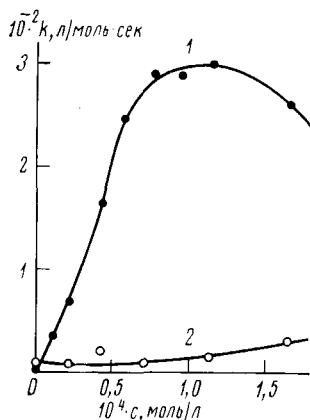


Рис. 11

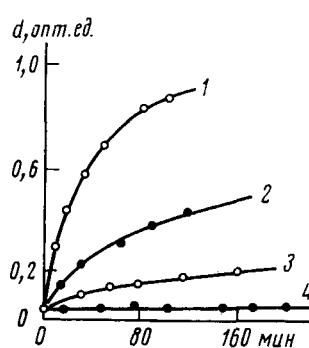


Рис. 12

Рис. 11. Зависимость константы скорости реакции глицилфенилаланина ($3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$) с 2,4-динитрофторбензолом ($3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$) от концентрации бромистого цитилtrimетиламмония с во льду при -10°C (1) и в жидкой фазе при 20°C (2); $\text{pH } 7,25$ ($0,1 \text{ M}$ фосфатный буфер)

Рис. 12. Кинетические кривые накопления азобензола при окислении гидразобензола иминоксильным радикалом (1, 2) и кислородом воздуха (3, 4) в жидкости (20°C , кривые 2, 3) и замороженных (-5°C , кривые 1, 4) растворах в диксане; $[R]_0 = [C_{12}H_{12}N_2]_0 = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$; $[C_2H_5OH] = 0,01 \text{ моль/л}$

влиять на скорость процесса и повышать эффективность действия фермента.

Представления о фазовой неоднородности и особых свойствах замороженных растворов позволили предсказать и обнаружить явление дополнительного структурообразования во льду. На примере реакции нуклеофильного замещения, происходящего при взаимодействии глицилфенилаланина с 2,4-динитрофторбензолом во льду обнаружено явление, подобное мицеллярному катализу в жидкой фазе²³. Из сопоставления приведенных на рис. 11 данных видно, что во льду становится активным бромистый цитилtrimетиламмоний при концентрациях, не влияющих на реакцию в жидкой фазе. Интересно отметить, что в жидкой фазе, наряду с основной реакцией, происходит и гидролиз 2,4-динитрофторбензола. Перевод системы в замороженное состояние изменяет направление реакции. Замораживание селективно ускоряет конденсацию и подавляет гидролиз.

Приведенные примеры позволяют сделать важный вывод о том, что замораживание системы выступает как новый эффективный метод управления скоростью и механизмом химической реакции.

Структурно-кинетическая модель реакций в многокомпонентных системах позволила предсказать и обнаружить явление кинетического отбора²⁴. Сущность его заключается в том, что из нескольких параллель-

ных реакций в жидкой фазе при переводе системы в замороженное состояние преимущественно ускоряется лишь одна.

Пусть, например, имеем две параллельные бимолекулярные реакции:



Если вещество D находится в избытке, то реакцию (II) можно рассматривать как мономолекулярную и записать в виде



где $k_3 = k_2[D]$.

В соответствии с уравнением (8), скорость реакций (I) и (III) в замороженном растворе равна:

$$v_1 = k_{1\text{ж}}[A][B] = \frac{T_0 - T}{\Delta \cdot ([A]_0 + [B]_0)} \cdot k_{01} \cdot \exp(-E_1/RT) \quad (33)$$

$$v_3 = k_{3\text{ж}}[C] = k_{02} \cdot \exp(-E_2/RT) \cdot [D][C] \quad (34)$$

Отношение скоростей при температуре T составляет

$$\frac{v_1}{v_3} = \frac{T_0 - T}{\Delta \cdot ([A]_0 + [B]_0)} \cdot \frac{k_{01} \cdot \exp(-E_1/RT) \cdot [A][B]}{k_{02} \cdot \exp(-E_2/RT) \cdot [C][D]} \quad (35)$$

Отношение скоростей двух реакций в жидкой переохлажденной фазе при температуре T равно

$$\frac{v_{1\text{ж}}}{v_{3\text{ж}}} = \frac{k_{01} \cdot \exp(-E_1/RT)}{k_{02} \cdot \exp(-E_2/RT)} \cdot \frac{[A][B]}{[C][D]}. \quad (36)$$

Сравнение выражений (35) и (36) показывает, что изменение соотношения скоростей в жидким и замороженном растворах различно. Перевод системы из одной фазы в другую приводит к различию скоростей, определяемому соотношением

$$\frac{v_1/v_3}{v_{1\text{ж}}/v_{3\text{ж}}} \simeq \frac{T_0 - T}{\Delta \cdot ([A]_0 + [B]_0)}. \quad (37)$$

На рис. 12 приведены данные по влиянию замораживания на окисление гидразобензола кислородом воздуха и радикалом 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксилом в диоксане. Расчет для 253 К приводит к величине $3,6 \cdot 10^4$. Таким образом, скорость окисления растворенным кислородом уменьшается более чем в 35 тысяч раз. В то же время скорость окисления радикалом в замороженных растворах ускоряется по сравнению с жидкой фазой. Аналогичная картина наблюдается и при окислении аскорбиновой кислоты²⁸.

Одним из факторов, оказыывающих влияние на стимулирование химических реакций при их переводе в замороженное состояние, является концентрирование реагентов. Совершенно естественно, что наиболее сильно подобные эффекты должны проявляться в реакциях с участием молекулярных комплексов. Данные по галогенированию олефинов свидетельствуют о том, что происходит усиление явления отрицательного температурного коэффициента при переводе системы в твердую fazу⁶⁶.

На примере реакций галогенирования отчетливо проявляется совместное стимулирующее влияние на химические процессы низких температур и комплексообразования. Исследование низкотемпературных реакций без растворителя (см. табл. 1) обычно проводилось в области температур, когда взаимодействующие компоненты находились в твердой фазе. В процессе получения таких образцов могло происходить образование структурных и фазовых неоднородностей. Исследования методом ЯМР систем хлор — олефин указывают на подобную возможность⁸⁴. Таким образом, в условиях низких температур существует определенная общность между реакциями в двухкомпонентных системах без растворителя и в многокомпонентных, содержащих растворитель.

* * *

Исследования многокомпонентных замороженных систем показывают, что на кинетические закономерности химических реакций в подобных системах решающее влияние оказывает структурная и фазовая неоднородности получаемых образцов. Экспериментальные данные свидетельствуют, что перевод системы из одной фазы в другую сопровождается значительным изменением физико-химических свойств. Даже в тех случаях, когда структурные включения можно рассматривать в виде жидкой фазы, величину ее плотности, вязкости, диэлектрической проницаемости, и другие физико-химические характеристики нельзя получить путем экстраполяции данных для истинно жидкого состояния. Эти параметры определяются свойствами замороженного образца как единого целого.

Положение дополнительно усложняется тем, что для низких температур и твердой фазы нет строгого определения большинства физико-химических параметров. До сих пор мы, по существу, очень мало знаем об истинном фазовом состоянии многокомпонентных систем при низких температурах, особенно в условиях действия различных излучений и при изменении температуры. По нашему мнению, при решении многих проблем низкотемпературной химии наиболее плодотворен подход, при котором учитывается не только химическая специфика данного процесса, но и влияние на него реального фазового состояния всей системы.

В настоящее время для многокомпонентных замороженных систем получены лишь макрокинетические закономерности на основе структурно-кинетической модели. Необходимы дальнейшие исследования по установлению связи структуры и фазового состояния системы с константой скорости, определению количественных влияний различных факторов, таких как движение включений, способа их получения, соотношения термодинамических и кинетических факторов на осуществление химических превращений в твердых замороженных матрицах. Решение перечисленных вопросов представляет большой теоретический и практический интерес. Исследование химических и биохимических реакций при низких температурах расширит наши представления о механизме химического превращения в экстремальных условиях, позволит создать новые подходы к осуществлению целенаправленного химического синтеза и прогнозировать оптимальные условия консервации медицинских и биохимических препаратов, а также пищевых продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. N. Семенов, Химия и технология полимеров, № 7—8, ИЛ, М., 1960, стр. 196.
2. H. N. Семенов, Pure and Appl. Chem., 5, 353 (1962).
3. H. N. Семенов, A. И. Шальников, Z. Phys., 38, 738 (1926).

4. Н. Н. Семенов, А. И. Шальников, ЖРФХО, ч. физ., 60, 303 (1928).
5. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомол. соед., 1, 265, 1422 (1959).
6. В. А. Кабанов, Г. Б. Сергеев, В. П. Зубов, В. А. Каргин, Там же, 1, 1859 (1959).
7. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 602 (1964).
8. А. И. Прокофьев, Г. Б. Сергеев, Вестник МГУ, сер. хим., 1966, № 4, 24.
9. Г. Б. Сергеев, Успехи химии, 35, 747 (1966).
10. Г. Б. Сергеев, Современные проблемы физической химии, т. 4, Изд-во МГУ, 1970, стр. 20.
11. Г. Б. Сергеев, А. П. Шведчиков, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 18, 52 (1973).
12. Г. Б. Сергеев, Ю. А. Сергуцев, В. В. Смирнов, Успехи химии, 42, 1544 (1973).
13. В. С. Иванов, Радикационная полимеризация, «Химия», Л., 1967.
14. С. Я. Пшежецкий, Механизм радиационно-химических реакций, «Химия», М., 1968.
15. В. И. Гольданский, Успехи химии, 44, 2121 (1975).
16. Г. Минков, Замороженные свободные радикалы, ИЛ, М., 1962.
17. Образование и стабилизация свободных радикалов, под ред. А. Басса, Г. Бродя, ИЛ, М., 1962.
18. В. А. Лишиневский, Г. Б. Сергеев, ДАН СССР, 128, 767 (1959).
19. N. H. Grant, D. E. Clark, H. E. Alburn, J. Am. Chem. Soc., 83, 4476 (1961).
20. G. Hui Bon Hoa, P. Douzou, J. Biol. Chem., 248, 4649 (1973).
21. C. Balny, L. Becker, J. Chim. Phys., 6, 1008 (1971).
22. В. А. Лишиневский, Б. М. Ужинов, Г. Б. Сергеев, ДАН СССР, 142, 1116 (1962).
23. Г. Б. Сергеев, Проблемы кинетики и катализа, «Наука», т. 15, М., 1973, стр. 220.
24. А. П. Шведчиков, В. И. Гольданский, Э. В. Лумер, Г. Б. Сергеев, Б. Г. Дзантев, А. М. Каплан, С. У. Павлова, В. В. Смирнов, М. А. Ветрова, Ж. общ. химии, 42, 2753 (1972).
25. А. К. Мальцев, Н. Д. Каграманов, О. М. Нефедов, ДАН СССР, 224, 630 (1975).
26. Г. Б. Сергеев, И. А. Леенсон, В. Г. Гарбузов, Кинетика и катализ, 14, 1394 (1973).
27. Г. Б. Сергеев, В. А. Батюк, М. Б. Степанов, Т. Н. Лукина, Там же, 15, 333 (1974).
28. М. Б. Степанов, Канд. дисс., МГУ, М., 1974.
29. Чен Тон-ха, А. С. Кабанкин, Г. Б. Сергеев, Вестник МГУ, сер. хим., 1966, № 4, 28.
30. Г. Б. Сергеев, И. А. Леенсон, М. М. Мовсумзаде, А. Л. Шабанов, Т. А. Сидакова, Ж. орг. химии, (1976).
31. Г. Б. Сергеев, Тезисы докл. 3-го Всесоюзн. совещ. по комплексам с переносом заряда, Рига, 1976.
32. Г. Б. Сергеев, И. А. Леенсон, Успехи химии, 41, 1566 (1972).
33. Г. Б. Сергеев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 19, 285 (1974).
34. О. Я. Гринберг, А. Т. Никитаев, К. И. Замараев, Я. С. Лебедев, Ж. структ. химии, 10, 230 (1969).
35. Р. Ф. Хайрутдинов, К. И. Замараев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1524.
36. T. Ross, J. Chem. Phys., 42, 3919 (1965).
37. N. van Roggin, L. van Loggin, W. Gordy, Phys. Rev., 105, 50 (1957).
38. N. W. Lord, S. M. Blinder, J. Chem. Phys., 34, 1963 (1961).
39. А. И. Кокорин, К. И. Замараев, Ж. физ. химии, 46, 2914 (1972).
40. Е. М. Миль, А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, Изв. АН СССР, сер. хим., № 10, 2211 (1973).
41. В. А. Батюк, М. Б. Степанов, Г. Б. Сергеев, в сб. тезисов 5-го Всесоюзн. совещ. «Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле», Черноголовка, 1973, стр. 89.
42. Г. Б. Сергеев, В. А. Батюк, Б. М. Сергеев, М. Б. Степанов, Тезисы 5-го Всесоюзн. совещ. «Физико-химический анализ жидких систем», Каунас, 1973, стр. 364.
43. Г. Б. Сергеев, В. А. Батюк, М. Б. Степанов, Б. М. Сергеев, в сб. тезисов Всесоюзн. семинара «Изучение молекулярного движения и конформаций органических молекул методами ЯМР и ЭПР», Киев, 1974, стр. 24.
44. Г. Б. Сергеев, В. А. Батюк, М. Б. Степанов, Б. М. Сергеев, ДАН СССР, 213, 891 (1973).
45. Г. П. Вишневская, Ф. М. Гумеров, Б. М. Козырев, Тезисы докл. 3-го Всесоюзн. симпозиума по кинетике и механизму реакций с участием комплексных соединений, Иваново, 1974, стр. 94.
46. В. И. Коряков, А. К. Чирков, В. В. Пушкирев, в сб. тезисов Всесоюзн. семинара «Изучение молекулярного движения и конформаций органических молекул методами ЯМР и ЭПР», Киев, 1974, стр. 14.
47. А. А. Дубинский, Автореф. канд. дисс., М., ИХФ, 1974.
48. Л. А. Ушакова, Автореф. канд. дисс., М., МГУ, 1975.
49. I. D. Kuntz, J. Am. Chem. Soc., 93, 514 (1971).
50. Э. Л. Андроникашвили, Биофизика, 17, 1068 (1972).
51. А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан, Магнитный резонанс и его применение в химии, «Мир», М., 1970.
52. Т. А. Серебрянникова, А. И. Маклаков, в сб. тезисов Всесоюзн. семинара «Изучение молекулярного движения и конформаций органических молекул методами ЯМР и ЭПР», Киев, 1974, стр. 23.

53. В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, ДАН СССР, 213, 642 (1973).
54. В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Там же, 215, 1164 (1974).
55. Г. П. Воскерчан, Я. С. Лебедев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 810.
56. Я. Е. Гегузин, А. С. Дзюба, В. С. Кружанов, Кристаллография, 20, 383 (1975).
57. А. И. Духин, В. Т. Борисов, Г. И. Мирошниченко, А. М. Дураченко, в сб. тезисов 6-го Всесоюзн. совещ. «Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле», Минск, 1975, стр. 12.
58. В. Т. Борисов, А. И. Духин, Г. И. Мирошниченко, ДАН СССР, 223, 893 (1975).
59. Н. С. Андреев, О. В. Мазурин, Е. А. Порай-Кошиц, Г. П. Рокова, В. Н. Филипович, Явление ликвации в стеклах, «Наука», Л., 1974.
60. Г. Б. Сергеев, В. А. Батюк, Б. М. Сергеев, Кинетика и катализ, 15, 326 (1974).
61. Г. Б. Сергеев, В. А. Батюк, М. Б. Степанов, Т. Н. Лукина, Там же, 15, 333 (1974).
62. Г. Б. Сергеев, В. А. Батюк, М. Б. Степанов, Т. Н. Лукина, Там же, 16, 629 (1975).
63. Г. Б. Сергеев, В. А. Батюк, М. Б. Степанов, Т. Н. Лукина, Там же, 16, 635 (1975).
64. Г. Б. Сергеев, В. А. Батюк, М. Б. Степанов, Деп. ВИНТИ, № 2785-74 (1974).
65. Б. М. Сергеев, Канд. дисс., МГУ, М., 1975.
66. В. А. Батюк, Т. Н. Ростовщикова, М. Б. Степанов, В. В. Смирнов, Тезисы 6-го Всесоюзн. совещ. «Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле», Минск, 1975, стр. 313.
67. Г. Б. Сергеев, В. А. Батюк, Д. А. Толстунов, Б. М. Сергеев, М. Б. Степанов, Деп. ВИНТИ, № 153-75 (1975).
68. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», М., 1972.
69. А. И. Михайлов, А. И. Большаков, Я. С. Лебедев, В. И. Гольданский, Физика тв. тела, 14, 1172 (1972).
70. Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, Высокомол. соед., 17А, 2122 (1975).
71. G. B. Sergeev, V. S. Gurman, V. I. Papisova, E. I. Jakovenko, Fifth International Symposium on Free Radicals, Uppsala, 1961, p. 63.
72. Г. Б. Сергеев, В. А. Батюк, М. Б. Степанов, Деп. ВИНТИ, № 153-75 (1975).
73. А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 1020 (1964).
74. С. А. Дзюба, В. А. Толкачев, А. И. Бурштейн, ДАН СССР, 223, 633 (1975).
75. В. К. Ермолов, Ю. Н. Молин, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 3, 58 (1962).
76. В. К. Ермолов, Ю. Н. Молин, Н. Я. Бубен, Там же, 3, 314 (1962).
77. В. А. Толкачев, Химия высоких энергий, 4, 322 (1970).
78. В. А. Аулов, Ф. Ф. Сухов, Там же, 7, 412 (1973).
79. А. И. Бурштейн, Ю. Д. Цветков, ДАН СССР, 214, 369 (1974).
80. Я. С. Лебедев, А. И. Бурштейн, в сб. тезисов 6-го Всесоюзн. совещ. «Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле», Минск, 1975, стр. 25.
81. Г. Б. Сергеев, В. А. Батюк, Б. М. Сергеев, в сб. тезисов 11-го Менделеевского съезда, «Наука», 3, М., 1975, стр. 215.
82. Г. Б. Сергеев, В. А. Батюк, С. А. Битко, ДАН СССР, 216, 595 (1974).
83. Г. Б. Сергеев, В. А. Батюк, Б. М. Сергеев, Там же, 221, 384 (1975).
84. Г. Б. Сергеев, В. А. Батюк, В. В. Смирнов, И. А. Леенсон, М. Б. Степанов, Б. М. Сергеев, в сб. тезисов 11-го Менделеевского съезда, «Наука», 3, М., 1975, стр. 203.
85. T. C. Bruice, A. R. Butler, J. Am. Chem. Soc., 86, 313, 4104 (1964).
86. I. R. Fedor, T. C. Bruice, Там же, 86, 4117 (1964).
87. H. E. Alburn, N. H. Grant, Там же, 87, 4174 (1965).
88. N. H. Grant, H. E. Alburn, Arch. Biochem. Biophys., 118, 292 (1967).
89. N. H. Grant, H. E. Alburn, Nature, 212, 194 (1966).
90. N. H. Grant, H. E. Alburn, Biochemistry, 4, 1913 (1965).
91. N. H. Grant, H. E. Alburn, Science, 150, 1589 (1965).
92. R. E. Pincock, T. E. Kiovsky, J. Am. Chem. Soc., 87, 2072 (1965).
93. R. E. Pincock, T. E. Kiovsky, Там же, 87, 4100 (1965).
94. R. E. Pincock, T. E. Kiovsky, Там же, 88, 5155 (1966).
95. R. E. Pincock, T. E. Kiovsky, Там же, 88, 4455 (1966).
96. T. E. Kiovsky, R. E. Pincock, Там же, 88, 4704 (1966).
97. В. И. Гольданский, Р. А. Стукан, А. Н. Толмачев, ДАН СССР, 191, 380 (1970).
98. N. H. Grant, D. E. Clark, H. E. Alburn, J. Am. Chem. Soc., 88, 4071 (1966).
99. N. H. Grant, D. E. Clark, H. E. Alburn, Там же, 84, 876 (1962).
100. M. Renz, R. Lohrman, L. E. Orgel, Biochem. Biophys. Acta, 240, 463 (1971).
101. S. Uesugi, P. O. Ts'o, Biochemistry, 13, 3142 (1974).
102. M. L. Anson, J. Gen. Physiol., 22, 79 (1938).
103. R. E. Pincock, W.-S. Lin, J. Agr. Food Chem., 21, 2 (1973).
104. Г. Б. Сергеев, В. А. Батюк, М. П. Малькова, В. В. Романов, Рефераты научных сообщений Всесоюзн. симпозиума по биоорганической химии, Владивосток, 1975, стр. 77.