

УДК 541.124/.128 : 541.124—16

ВЛИЯНИЕ ПОДВИЖНОСТИ СРЕДЫ НА ФОРМАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ

О. Н. Карпунин

Рассмотрены особенности кинетики химических процессов в условиях, когда подвижность среды достаточно велика (классическая кинетика), когда среду можно считать неподвижной в течение всего процесса (т. е. имеется кинетическая неэквивалентность реагирующих частиц), а также в промежуточных условиях, когда кинетическая неэквивалентность частиц сохраняется лишь в течение времени жизни активной частицы, ведущей процесс. Обсуждены методы изучения кинетики изменения реакционной способности реагирующих частиц за счет изменения локальных свойств окружающей среды; проанализированы причины нивелировки реакционной способности в ряде молекул разного строения при переходе от жидких сред к твердым.

Библиография — 37 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1119
II. Формально-кинетические особенности протекания реакций в конденсированной фазе	1120
III. Кинетика химического процесса в условиях полной кинетической неэквивалентности реагирующих частиц	1125
IV. Кинетика изменения реакционной способности	1133
V. Кинетика химического процесса в условиях частичной кинетической неэквивалентности реагирующих частиц	1134
VI. Влияние подвижности среды на эффективность протекания элементарных химических реакций	1137

I. ВВЕДЕНИЕ

В конденсированной фазе каждая частица находится под непрерывным, меняющимся во времени воздействием окружающих ее молекул среды. Это воздействие оказывает влияние на вероятность протекания элементарных актов химического превращения. Именно этим, в первую очередь, обусловлено качественное отличие элементарного акта химического превращения в конденсированной фазе от аналогичного акта в газовой фазе.

В газовой фазе при рассмотрении, например, какой-либо бимолекулярной реакции достаточно изучить взаимодействие двух реагирующих частиц, находящихся в вакууме; остальные частицы не оказывают сколько-нибудь заметного влияния на этот процесс.

В конденсированной фазе ситуация существенно другая, воздействие молекул среды оказывает влияние на все этапы химического взаимодействия. Свойства молекул среды определяют транспорт реагирующих частиц друг к другу и вероятность их встречи. Значительное влияние оказывает среда и на само химическое взаимодействие; окружающие молекулы могут препятствовать перестройке реагирующих частиц, создавая

мое молекулами среды электромагнитное поле изменяет соотношение между различными возможными путями протекания элементарного акта, происходит интенсивный обмен энергией между средой и реагирующими частицами. Таким образом, среда принимает участие в организации элементарного акта химического превращения⁴. В результате движения молекул среды ее локальные свойства в непосредственном окружении реагирующих частиц непрерывно изменяются. Формально-кинетические закономерности протекания химического процесса зависят от того, сколь быстро изменяются локальные свойства среды, влияющие на реакционную способность реагирующих частиц.

В данной работе рассматривается вопрос о влиянии динамики изменения этих локальных свойств среды на кинетику химического процесса и обсуждаются качественные отличия описания кинетики реакций в конденсированной среде от классической кинетики газофазных реакций. При этом практически не затрагивается вопрос о том, какие локальные свойства среды являются причиной изменения реакционной способности реагирующих частиц. Не рассматриваются также более сложные аспекты влияния среды на кинетику химических процессов (строение и причины образования более или менее устойчивых комплексов реагирующих частиц со средой, или сольватных оболочек, влияние на процесс надмолекулярной структуры среды и т. п.). Следовательно, в данном обзоре конденсированная фаза рассматривается как макроскопически однородная среда, неоднородности в которой могут возникать только на клеточном уровне, т. е. на расстояниях порядка размеров реагирующих частиц.

II. ФОРМАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ

При описании кинетики химических реакций в газовой фазе обычно используют два основных подхода. Если процесс протекает достаточно медленно, реагирующие частицы успевают обмениваться энергией со средой, поэтому их распределение по энергиям, скоростям, расстояниям друг от друга близко к равновесному. В этих условиях для описания формальной кинетики процесса применяется закон действующих масс: скорость протекания того или иного элементарного процесса пропорциональна произведению концентраций реагирующих частиц. Коэффициент пропорциональности характеризует константу скорости химического процесса; его величина зависит от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса.

В другом крайнем случае, если в акте химического взаимодействия образуется либо химически неустойчивая частица, либо частица с крайне высокой реакционной способностью, т. е. частица, вступающая в дальнейшие химические превращения всего лишь через несколько соударений с другими молекулами, то при описании кинетики процесса используется не закон действующих масс и не понятие константы скорости химического процесса, а понятие вероятности вовлечения такой частицы в ту или иную реакцию после ее образования.

В конденсированной фазе на величину вероятности химического превращения, помимо свойств реагирующих частиц, могут оказывать влияние локальные свойства среды в той области, где происходит химическое превращение. Поэтому в общем случае константа скорости химической реакции, протекающей в конденсированной фазе, является функцией от некоторого параметра μ , характеризующего локальные свойства среды.

Не будем сейчас конкретизировать физическую природу параметра u , так как разные среды различным образом могут влиять на разные элементарные химические процессы. Величина u может характеризовать образование специфичных комплексов, влияние электромагнитного поля составляющих среду частиц, стерические препятствия, непосредственное участие молекул среды в химическом превращении. В общем случае, если локальные свойства среды, определяющие вероятность химического превращения, зависят от нескольких параметров, u является вектором.

При таком рассмотрении кинетика изменения макроскопической концентрации вещества A , участвующего, например, в простейшей мономолекулярной реакции, описывается интегродифференциальным уравнением

$$\frac{d[A]}{dt} = \int \frac{dA(u)}{dt} du = \int k(u) A(u) du, \quad (1)$$

где $A(u)$ — плотность распределения концентрации вещества A по величине параметра u ; $k(u)$ — функция, связывающая эффективную константу скорости химического превращения A с величиной параметра u .

Уравнение (1) приводит к обычному экспоненциальному закону изменения $[A]$, известному как уравнение кинетики реакции первого порядка, только в двух случаях: 1) если величина константы скорости мало зависит от локальных свойств среды, т. е.

$$k(u) = \text{const}, \quad (2)$$

2) если локальные свойства среды изменяются настолько быстро по сравнению со скоростью химического превращения, что на протяжении всего процесса $k(u)$ может быть заменена некоторым средним значением и вынесена из-под знака интеграла в правой части уравнения (1).

Таким образом, для описания кинетики процесса в конденсированной фазе необходимо учитывать, насколько быстро изменяются локальные свойства среды, т. е. соотношение трех временных параметров: характерного времени химического превращения, τ_x ; времени жизни активного центра, ведущего процесс, τ_a ; время корреляции между реагирующими частицами по всем состояниям в среде, τ_c . При этом τ_x — макроскопический параметр процесса, учитывающий время существенного изменения состава реагирующих частиц. Это время можно характеризовать обратной величиной относительной скорости изменения концентрации реагентов. Тогда в случае мономолекулярной реакции τ_x равно обратной величине константы скорости реакции k_1

$$\tau_x = 1/k_1,$$

а для бимолекулярной реакции — обратной величине произведения константы скорости k_2 на величину текущей концентрации c :

$$\tau_x = 1/k_2 c.$$

Величину τ_a можно характеризовать временем от момента образования активного центра до момента его гибели или превращения в другой активный центр. Для молекулярного распада τ_a имеет величину порядка времени перестройки молекулы во время акта распада, т. е. времени порядка периода колебаний атомов в молекуле. При распаде мо-

лекулы на активные частицы, например радикалы, τ_a будет значительно больше. Так, для радикалов, вышедших в объем образца,

$$\tau_a = 1/k_t [R],$$

где k_t — константа скорости гибели радикала в объеме образца.

При цепном окислении величину τ_a можно характеризовать временем жизни цепи окисления:

$$\tau_a = 1/\sqrt{w_i k_t},$$

где w_i — скорость образования активных центров в системе.

Для разных элементарных реакций одного и того же сложного процесса величина τ_a может быть различной. Например, для активных центров, рекомбинирующих в клетке, где они образовались, τ_a значительно меньше, чем для центров, вышедших из клетки и рекомбинирующих в объеме образца.

Временем корреляции между частицами в среде τ_c называется время, за которое реакционноспособная частица успевает побывать во всех возможных в данной среде состояниях, в которых она имеет различную реакционную способность. Это время определяется тем, насколько быстро изменяются в результате взаимного движения реагирующих частиц и молекулы среды те свойства реагирующих частиц, которые определяют их реакционную способность.

О величине τ_c в какой-то мере можно судить по времени корреляции парамагнитного зонда или по времени деполяризации люминесценции. Имеется некоторая аналогия между τ_c и временем установления термического равновесия данной частицы со средой. В этом смысле о времени корреляции можно говорить и в случае газофазных систем. Так как в газовой фазе обмен энергией происходит при столкновениях между частицами, то время корреляции по энергии близко по порядку величины к времени между двумя столкновениями.

В конденсированной фазе любая частица практически всегда находится в состоянии столкновения с какой-либо частицей среды; величина τ_c по энергии в этом случае очень мала — порядка нескольких пикосекунд. Большие практические значения поэтому имеют времена корреляции по другим характеристикам реагирующих частиц.

Формально-кинетические закономерности кинетики химических процессов качественно различны в зависимости от того, как соотносятся между собой величины трех рассмотренных выше характерных времен.

Если отложить на плоскости по оси абсцисс $\lg(\tau_a/\tau_c)$, а по оси ординат $\lg(\tau_x/\tau_c)$ (рис. 1), то каждый конкретный химический процесс можно охарактеризовать точкой на этой плоскости*. В правом верхнем углу расположатся процессы, для которых время корреляции является наименьшим из трех характерных времен:

$$\tau_c \ll \tau_x; \tau_c \ll \tau_a. \quad (3)$$

* В общем случае рассматриваемые характерные времена (в первую очередь τ_x) могут изменяться в ходе изменения состава системы за счет протекания химического процесса. Поэтому химический процесс на данной плоскости представляет собой отрезок некоторой кривой. Однако в дальнейшем для простоты изложения линейными размерами этого отрезка пренебрежем, вернее, будем рассматривать только те процессы, в течение которых соотношение между характерными временами изменяется несущественно.

Все элементарные акты при этом протекают в одних и тех же условиях, поэтому описание кинетики процесса формально аналогично описанию процесса в газовой фазе. Эффективные константы скорости элементарных реакций будут равны усредненным величинам элементарных констант по всем возможным значениям параметра u , реализуемым в данной среде в данных условиях. Эта часть координатной плоскости является областью, где справедливы все классические представления химической кинетики.

В левом нижнем углу расположатся процессы, для которых время корреляции является наибольшим из характерных времен:

$$\tau_c \gg \tau_x; \tau_c \gg \tau_z. \quad (4)$$

Это означает, что процесс протекает как бы в полностью «замороженной» среде, реагирующие частицы в течение всего процесса находятся в неизменных условиях, однако для различных частиц эти условия могут быть различными, т. е. реагирующие частицы могут быть кинетически неэквивалентны. Скорость химического процесса в этих условиях не пропорциональна макроскопической концентрации реагирующих частиц, а зависит от того, каким образом эти частицы распределены в начале процесса в конденсированной среде по параметрам, определяющим их реакционную способность, и от того, как изменяется это распределение во времени. Кинетику таких процессов часто называют полихроматической², так как при их описании, в отличие от обычных монохроматических процессов, скорость каждой элементарной реакции определяется не одной константой скорости, а набором констант скоростей; величина последних обусловлена локальными условиями, в которых протекает данная элементарная реакция. При этом, так как среда «заморожена», каждая частица в течение всего процесса находится в неизменных условиях, т. е. она как бы «помнит», в каких условиях она находилась, когда процесс начинался. Уравнения классической кинетики в этих условиях описывают не изменение макроскопической концентрации реагентов, а изменение плотности распределения по различным локальным условиям $A(u)$.

В рассмотренном выше примере мономолекулярной реакции для разных $A(u)$ величина $k(u)$ может быть различной. Поэтому кинетика изменения $A(u)$ при каждом значении будет описываться экспоненциальной зависимостью:

$$A(u) = A(u)_0 e^{-k(u)t}, \quad (5)$$

однако для разных значений u показатель экспоненты будет различным.

Изменение макроскопической концентрации вещества A описывается уравнением

$$[A] = \int A(u)_0 e^{-k(u)t} du \quad (6)$$

и может, таким образом, не иметь экспоненциального характера.

Общим для реакций в этих условиях (4) является кинетическая неэквивалентность частиц одного и того же химического строения, которая сохраняется неизменной на протяжении всего процесса.

По мере передвижения вверх из левого нижнего угла рассматриваемой плоскости (рис. 1) можно попасть в область процессов, в которых τ_x сравнимо с τ_c . Для их описания необходимо учитывать, что изменение

плотности распределения концентрации по величине параметра u происходит не только за счет химического превращения, но и за счет подвижности среды.

В случае мономолекулярной реакции кинетика изменения $A(u)$ будет определяться соответственно более сложным уравнением, чем при формальном выполнении закона действующих масс:

$$\frac{dA(u)}{dt} = -k(u)A(u) + \frac{\partial A(u)}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial t}. \quad (7)$$

Очевидно в этих условиях не всегда можно получить экспоненциальный закон изменения во времени плотности распределения концентрации $A(u)$.

Еще выше, в самом верхнем левом углу рассматриваемой плоскости разместятся процессы, для которых время корреляции имеет промежуточные значения:

$$\tau_x \gg \tau_c \gg \tau_z. \quad (8)$$

При выполнении условия (8) процесс протекает в своеобразном квазистационарном режиме. Любая из реагирующих частиц может начать

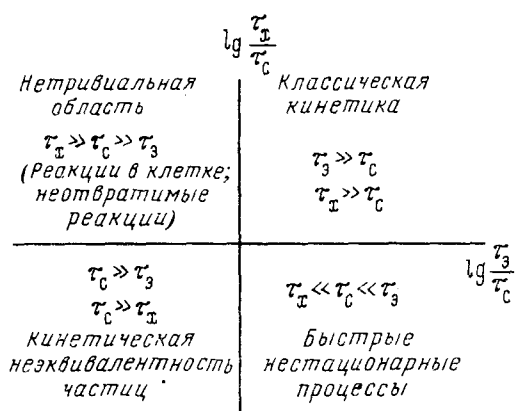


Рис. 1. Качественное изменение кинетики химических процессов в зависимости от соотношения характерных времен их протекания по отношению ко времени корреляции частиц среды

химическое превращение независимо от того, в каких условиях она находилась в начале процесса, т. е. скорость изменения макроскопической концентрации реагентов, как и в классической кинетике, пропорциональна их текущей макроскопической концентрации.

Кроме описанных выше, большую область составляют сложные процессы, для которых $\tau_x < \tau_z$. На рассматриваемой плоскости они лежат правее и ниже прямой, проходящей под углом 45° через начало координат. Это область, так сказать, нестационарных процессов, в ходе которых время жизни активных центров сравнимо с временем протекания процесса до глубоких стадий превращения вещества. К таким процессам, по-видимому, можно отнести некоторые цепные разветвленные реакции. В данной работе мы не будем рассматривать процессы такого рода; отметим лишь, что при их описании при соотношениях характерных времен, соответствующих нижней полуплоскости, необходимо учитывать возможность кинетической неэквивалентности реагирующих частиц.

III. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В УСЛОВИЯХ ПОЛНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ НЕЭКВИВАЛЕНТНОСТИ РЕАГИРУЮЩИХ ЧАСТИЦ

Кинетика химического процесса в условиях, когда участвующие в нем реагирующие частицы одинакового химического строения полностью кинетически эквивалентны ($\tau_c \ll \tau_o$, $\tau_c \ll \tau_x$), как уже говорилось выше, принципиально не отличается от описания кинетики газозафазных процессов. Отклонения от классических представлений возникают только при описании очень быстрых процессов, скорость которых контролируется диффузией. Константы скорости таких процессов изменяются во времени в соответствии с так называемым уравнением Вейта^{3, 4}. Однако отклонения такого рода характерны как для реакций в конденсированной фазе, так и для газозафазных реакций; поэтому кинетика таких химических процессов, протекающих в условиях фактической кинетической эквивалентности частиц, в данной работе не рассматривается.

Если процесс протекает в условиях прямо противоположных, т. е. время корреляции много меньше остальных характерных времен, то описание кинетики такого процесса качественно отличается от описания кинетики газозафазного процесса, так как реагирующие частицы одного и того же химического строения могут быть кинетически неэквивалентны. Реально осуществить такой процесс не совсем просто, с одной стороны, необходимо, чтобы в течение всего процесса локальные свойства матрицы оставались постоянными; с другой стороны, химический процесс обычно вызывается какими-то изменениями свойств в непосредственном окружении молекулы исходного вещества или связан с транспортом реагирующих частиц друг к другу. Этими трудностями, по-видимому, объясняется тот факт, что с позиций кинетической неэквивалентности впервые начали рассматривать гетерогенные процессы на границе газ — твердое тело. Частицы на неоднородной поверхности твердого тела находятся в кинетически неэквивалентных условиях по отношению к частицам, поступающим из газовой фазы и поэтому кинетически эквивалентным.

В тридцатых годах Я. Б. Зельдовичем, М. И. Темкиным и С. З. Рогинским выполнен большой комплекс работ, посвященный таким химическим реакциям. Эти работы обобщены в монографии⁵. Этими же авторами разработан математический аппарат для описания кинетики изученных процессов; показано, какое влияние на процесс может оказывать форма распределения реагентов по параметрам неэквивалентности, как можно по кинетическим данным оценить форму распределения.

Представления о кинетической неэквивалентности реагирующих частиц, принимающих участие в гомогенных с макроскопической точки зрения процессах, использованы впервые в 50-х — начале 60-х годов для описания кинетики отжига радиационных дефектов^{6, 7} и кинетики гибели свободных радикалов при низкой температуре^{2, 8, 9}. Кинетику таких процессов удавалось описать, исходя из представлений о так называемой полихроматичности константы скорости процесса (см. главу II).

Однако кинетика гибели активных центров в твердой матрице — не совсем удобный процесс для изучения кинетической неэквивалентности реагирующих частиц, так как не всегда вполне ясен механизм сближения реагирующих частиц. Невозможно, например, предполагать простой механизм свободной диффузии друг к другу в твердом полимере таких крупных частиц, как макромолекулярные радикалы. Поэтому наряду с вопросом о кинетической неэквивалентности радикалов в литературе широко обсуждается вопрос о механизме миграции активного центра, например валентности, по полимерной матрице¹⁰, о возможной роли

низкомолекулярных примесей в этом процессе¹¹, о возможных размерах микрогетерогенностей, которые могли бы объяснить наблюдаемые закономерности, не прибегая к представлениям о кинетической неэквивалентности частиц в макроскопически однородной среде. Например, предложена модель, учитывающая флуктуации свободного объема в твердой матрице¹². Она предполагает возможность объяснения полученных результатов фактически с позиций кинетической эквивалентности реагирующих частиц. До сих пор серьезно обсуждается также модель контролируемого диффузией процесса в гомогенной среде^{13, 14}, позволяющая формально строго объяснить кинетику начальной стадии гибели свободных радикалов, но приводящая к завышенным величинам радиусов взаимодействия между активными центрами.

Основными доказательствами наличия кинетической неэквивалентности частиц в процессах такого рода являются своеобразная форма кинетических кривых изменения концентрации реагентов и ее зависимость от температуры. При изменении температуры процесс практически прекращается при не очень большом изменении концентраций реагентов, несмотря на то, что в системе не накапливаются какие-либо продукты реакции, способные его затормозить. Такая остановка реакции не связана также с установлением какого-либо равновесия. На самом деле процесс полностью не останавливается, а имеет место так называемая кинетическая остановка реакции. Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой в координатах $[A]/[A]_0 - \ln t$ представляет собой прямую линию вплоть до глубоких степеней превращения.

Такую форму кинетической кривой легко объяснить, предположив, что процесс представляет собой реакцию первого либо второго порядка, значения константы скорости k которой имеют широкое распределение ($k_{\max}/k_{\min} \gg 1$), в начале процесса равномерное по величине экспоненциально связанного с величиной константы скорости параметра неэквивалентности s , изменяющегося в пределах от нуля до некоторого значения S .

$$k = k_{\max} e^{-s} \quad (0 \leq s \leq S). \quad (9)$$

Кинетика изменения макроскопической концентрации исходного вещества A в этих условиях определяется уравнением, аналогичным (6):

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{S} \int_0^S k_{\max} e^{-s} A^n(s) ds, \quad (10)$$

где $1/S$ — нормировочный множитель, n — порядок элементарной реакции, а плотность распределения $A(s)$ меняется во времени в соответствии с уравнением

$$-\frac{dA(s)}{dt} = k_{\max} e^{-s} A^n(s) \quad (11)$$

Как показано в¹⁵, при не слишком большом n и при равномерном начальном распределении ($t=0$, $A(s)=[A]_0/S$) решение системы уравнений (10), (11) достаточно точно может быть записано в виде:

$$[A] \simeq -\frac{[A]_0}{S} [\ln(k_{\max} [A]_0^{n-1}) - S + \ln t] \quad (12)$$

при $1 < k_{\max} [A]_0^{n-1} t < e^s$. Для $n=1$ получено более точное решение¹⁶:

$$[A] = -\frac{[A]_0}{S} [\ln(1,76k_{\max}) - S + \ln t]. \quad (13)$$

Специфика методики проведения эксперимента, т. е. изучение кинетики гибели активных центров при разных температурах, делала естественным предположение о том, что кинетическая неэквивалентность частиц связана с различием в величине энергетического барьера, препятствующего протеканию химической реакции. Формально это соответствует распределению значений константы скорости по величине энергии активации процесса, т. е.

$$S = \frac{E_{\max} - E_{\min}}{RT}. \quad (14)$$

Однако доказательств справедливости этой гипотезы получено не было. Аналогично, долгое время имелись лишь кинетические доказательства обоснованности представлений о том, что особенности кинетики подобных химических процессов в твердой фазе могут быть связаны с кинетической неэквивалентностью частиц в макроскопически однородной среде.

Непосредственные доказательства таких представлений были получены лишь тогда, когда с позиций кинетической неэквивалентности начали рассматривать эффективно мономолекулярные процессы, не осложненные механизмом сближения реагирующих частиц, а также когда появилась возможность различными способами останавливать химический процесс и за время остановки изменять распределение реагирующих частиц по их реакционной способности без каких-либо изменений химического состава системы. Изменение эффективной скорости процесса после такого перерыва служило как доказательством справедливости модели кинетической неэквивалентности частиц, так и мерой изменения распределения частиц по реакционной способности.

Первым эффективно мономолекулярным процессом, рассмотренным с точки зрения этих представлений, был процесс гибели радикальных пар¹⁵. Методом ЭПР показано, что в растворах некоторых органических соединений можно генерировать пары близко расположенных радикалов с расстоянием между радикалами 3—6 Å. Так, например, в растворе тетрафенилгидразина в толуоле регистрируются радикальные пары с расстоянием между радикалами, равном $4 \pm 0,2$ Å. Гибель таких радикальных пар имеет «ступенчатую» кинетику, соответствующую уравнению (13).

На рис. 2 приведен пример кинетической кривой гибели радикальных пар и ее анаморфоза в координатах уравнения (12). Эти данные можно объяснить, предполагая, что спектр распределения значений константы скорости гибели радикальных пар имеет ширину, превышающую три порядка. Приняв в соответствии с (9) прямоугольное распределение по s для данных, приведенных на рисунке, находим, что $S=10$. Авторы¹⁵ предполагали, что распределение значений констант скорости связано лишь с распределением их по энергии активации и нашли, что величина δE составляет $2,3 \pm 1$ ккал/моль. В связи с тем, что интервал температур, в котором удобно регистрировать кинетику гибели пар, мал (100—120 K), не удалось установить, чем определяется распределение величин констант скорости — энергией активации или предэкспонентом. Тем не менее, так как расстояние между радикалами в паре мало и практически одинаково для всех пар, наблюдаемую кинетику нельзя объяснить осо-

бенностями сближения радикалов друг с другом. Фактически имеет место реакция псевдопервого порядка, на эффективность протекания которой может оказывать влияние лишь локальное окружение реагирующих частиц. Таким образом, в работе¹⁵ показано, что действительно могут иметь место химические реакции в условиях кинетической неэквивалентности реагирующих частиц, когда время, в течение которого локальные

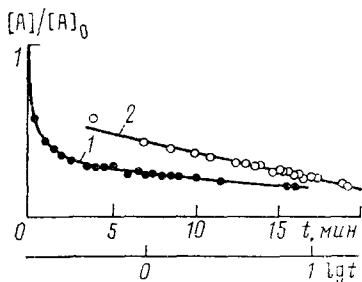
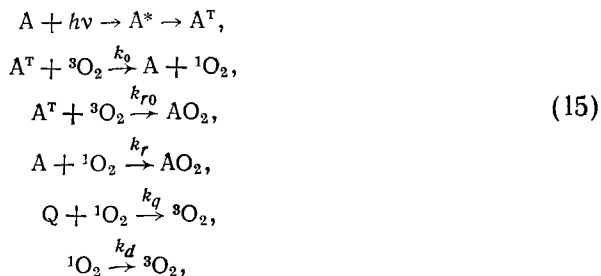


Рис. 2. Кинетическая кривая гибели радикальных пар, образованных при низкотемпературном фотолизе (77 К, 300—400 нм) замороженных растворов тетрафенилгидразина в толуоле, при 116 К (1) и ее полулогарифмическая анаморфоза (2) в координатах уравнения (12)

свойства среды остаются постоянными, существенно превосходит остальные характерные времена процесса.

Однако особенно четко явление кинетической неэквивалентности реагирующих частиц удалось наблюдать на примере фотохимических реакций. Впервые влияние кинетической неэквивалентности частиц на кинетику фотохимического процесса было обнаружено для фотоокисления углеводородов с конденсированными ядрами — антрацена, тетрацена, рубрена^{16, 17}. Эта реакция идет с участием синглетного кислорода, который образуется при взаимодействии молекулы углеводорода в триплетном состоянии с молекулой обычного триплетного кислорода. Продукт реакции — трансанулярная перекись — может образовываться при взаимодействии синглетного кислорода либо с той же молекулой, с участием которой он образовался, либо с другой молекулой, к которой он диффундирует сквозь среду. Синглетный кислород — относительно небольшая молекула, по подвижности, по-видимому, мало отличающаяся от молекулы обычного кислорода. Поэтому характер диффузии этой активной частицы в любой среде известен, а при количественных описаниях можно достаточно уверенно пользоваться данными о коэффициенте диффузии двухатомных газов, измеренными для многих сред.

Кинетическая схема фотоокисления углеводородов с конденсированными ядрами может быть записана следующим образом:



где A , A^* и A^T — молекулы окисляемого вещества в основном, возбужденном и триплетном состояниях, 3O_2 и 1O_2 — молекулы кислорода в основном триплетном и синглетном состояниях, Q — тушитель, AO_2 — трансанулярная перекись; над стрелками даны обозначения констант скоростей соответствующих реакций.

В соответствии с законом действующих масс, при условии квазистационарности по $^1\text{O}_2$ кинетика изменения концентрации окисляемого вещества должна определяться уравнением:

$$\frac{d[A]}{dt} = \alpha \left[1 - \gamma \left(1 - \frac{(k_r/k_d) \cdot [A]}{1 + (k_r/k_d) \cdot [A] + (k_q/k_d) [Q]} \right) \right] [A], \quad (16)$$

где α — произведение вероятности поглощения кванта света молекулой окисляемого вещества в единицу времени и квантового выхода образования синглетного кислорода η ; $\gamma = k_3/(k_0 + k_{r0})$ — вероятность выхода синглетного кислорода в объем.

Однако уравнение (16) описывает кинетику процесса вплоть до глубоких стадий только в условиях, когда фотоокисление происходит в достаточно подвижной среде. В твердых полимерах при температурах значительно более низких, чем T_c , оно удовлетворительно описывает лишь начальную стадию процесса. На глубоких стадиях процесс замедляется существенно быстрее, чем того требует уравнение (16). Между тем никаких данных о протекании в системе каких-либо элементарных реакций, кроме перечисленных в схеме (15), не получено. Кинетика изменения концентрации окисляемого вещества определяется только количеством света, попавшего в образец, независимо от его интенсивности. Это свидетельствует о том, что в системе не протекают двухквантовые процессы, отсутствует взаимодействие между промежуточными частицами, и в образец диффундирует достаточное количество кислорода. Концентрацию реагентов в ходе процесса можно регистрировать как по изменению спектров поглощения, так и по изменению интенсивности флуоресценции исходных веществ. Следовательно, в ходе процесса не образуются какие-либо тушители.

Для объяснения наблюдаемой кинетики была выдвинута гипотеза о неэквивалентности окружения молекул окисляемого вещества. Благодаря малой подвижности полимерной матрицы, в ходе процесса снижается относительная доля молекул, находящихся в благоприятном для окисления окружении. Соответственно уменьшается эффективный квантовый выход процесса в целом. Эта гипотеза была подтверждена прямым экспериментом^{17, 18}. Оказалось, что фотоокисление протекает существенно более эффективно, если процесс периодически прерывать и образец прогревать в темноте до температур, близких к T_c . При этом не меняются ни концентрация окисляемого вещества, ни спектры его поглощения и флуоресценции, ни квантовый выход флуоресценции. Однако термоактивированный таким образом процесс протекает в соответствии с уравнением (16) до глубоких стадий превращения при условии, что термоактивация проводится достаточно длительное время при достаточно высокой температуре, достаточно часто и через равные промежутки времени облучения.

Такой результат был получен в различных полимерных матрицах при времени термоактивации 10–20 мин, при температуре примерно на 20° ниже T_c . В полипропилене и БМК-5 (сополимер метакриловой кислоты и бутилметакрилата, $T_c = 40^\circ$) при комнатной температуре процесс удовлетворительно описывается уравнением (16), и термоактивация не оказывает на него влияния. Приведенные результаты объясняются тем, что в ходе термоактивации увеличивается подвижность полимерной матрицы и благодаря этому восстанавливается исходное распределение реагентов по их реакционной способности. В полипропилене и БМК-5 исходное распределение поддерживается неизменным в ходе всего процесса

из-за достаточной молекулярной подвижности матрицы при температуре, близкой к T_c или более высокой.

Для количественного описания полученных закономерностей предложена модель, в которой предполагается, что кинетическая неэквивалентность молекул окисляемого вещества связана с различной проницаемостью для синглетного кислорода стенок клеток, окружающих эти молекулы. Проницаемость может быть охарактеризована параметром u_0 , входящим в виде сомножителя в константы скорости элементарных актов образования (k_1) и разрушения (k_2) пары «синглетный кислород — окисляемое вещество». Тогда при условии, что спонтанной гибелью молекул 1O_2 в клетке можно пренебречь, величины k_r и γ будут определяться соотношениями:

$$k_r = \frac{k_1 k_3 u_0}{k_2 u_0 + k_3}, \quad (17)$$

$$\gamma = \frac{k_2 u_0}{k_2 u_0 + k_3}, \quad (18)$$

где k_3 — константа скорости окисления в паре.

Величина u_0 различна для разных молекул окисляемого вещества и остается неизменной в течение всего нетермоактивированного процесса. В рамках такой модели форма кинетической кривой расходования окисляемого вещества определяется не только величиной соответствующих кинетических параметров, но и кинетикой изменения формы распределения $\rho(u_0)$ молекул окисляемого вещества по клеткам с разной проницаемостью. Приняв, что исходная форма распределения не зависит от макроскопической концентрации окисляемого вещества, а локальная концентрация синглетного кислорода соответствует средней по образцу, вместо (16) для описания кинетики изменения концентрации окисляемого вещества получим следующее уравнение:

$$\frac{d[A]}{dt} = -(\alpha I_1 + k_1 I_2 [^1O_2]) k_3 [A], \quad (19)$$

где

$$I_1 = \int \frac{\rho(u_0) du_0}{k_2 u_0 + k_3}; \quad I_2 = \int \frac{u \rho(u_0) du_0}{k_2 u_0 + k_3}.$$

Распределение $\rho(u_0)$ нормировано только в начальный момент времени ($\rho(u_0) du_0 = 1$ при $t=0$).

При условии квазистационарности по концентрации 1O_2 получаем:

$$[^1O_2] = \frac{\alpha k_2 I_2 [A]_0}{k_1 k_3 I_2 [A]_0 + k_d}. \quad (20)$$

Подставив (20) в (19), находим уравнение, которое описывает изменение концентрации окисляемого вещества вплоть до глубоких стадий превращения:

$$\frac{d([A])/[A]_0}{dt} = -\alpha k_3 I_1 - \frac{\alpha k_1 k_2 k_3 I_2^2 [A]_0}{k_1 k_3 I_2 [A]_0 + k_d}. \quad (21)$$

Аналогичным образом может быть рассмотрен более общий случай с учетом тушения молекул 1O_2 в паре с константой скорости k_d' и возможного различия вероятности химического взаимодействия в парах,

образовавшихся после поглощения кванта света и в парах, образовавшихся после встречи $^1\text{O}_2$ с молекулой окисляемого вещества (величины констант скорости и параметров, соответствующие первому типу пар, отмечены штрихом). Соответствующее уравнение имеет вид:

$$\frac{d([A]/[A]_0)}{dt} = -\alpha \left(k'_3 I'_1 + \frac{k_1 k'_2 k_3 I_2 I'_2 [A]_0}{k_1 (k_3 + k'_d) I_2 [A]_0 + k_d} \right), \quad (22)$$

где

$$I'_i = \int \frac{u_0^{i-1} \rho(u_0) du_0}{k_3 + k'_d + k_2 u_0}.$$

Распределение $\rho(u_0)$, нормированное в начальный момент времени, изменяется со временем в соответствии с уравнением, аналогичным (19);

$$\frac{d\rho(u_0)}{dt} = -\alpha \frac{k_3}{k_2 u_0 + k_3} \left(1 + \frac{k_1 k_2 u_0 I_2 [A]_0}{k_1 k_3 I_2 [A]_0 + k_d} \right). \quad (23)$$

Сложность решения уравнения (23) определяется тем, что интеграл I_2 изменяется во времени. При малых концентрациях окисляемого вещества членами, содержащими I_2 , можно пренебречь, и уравнение (23) можно решать аналогично (11). Приняв, что вероятность химического взаимодействия в паре связана экспоненциально с неким параметром s_0 , распределенным равномерно в интервале от 0 до S_0^*

$$\frac{k_3}{k_2 u_0 + k_3} = e^{-s_0}, \quad (24)$$

вместо (23) получим уравнение, аналогичное (11):

$$\frac{d\rho(s_0)}{dt} = \frac{1}{S_0} \alpha e^{s_0} \rho(s_0). \quad (25)$$

Пренебрежем также диффузией молекул окисляемого вещества по клеткам с разной величиной s_0 . Тогда кинетика изменения концентрации окисляемого вещества будет описываться уравнением, аналогичным (13):

$$[A] = [A]_0 \left(1 - \frac{1}{S_0} \ln(1,76\alpha t) \right). \quad (26)$$

При больших концентрациях вещества А находим приближенное решение, аналогичное (12)

$$[A] = [A]_0 \left[1 - \frac{1}{S_0} \ln \left(Z_1 \alpha t \frac{Z_2}{1 + Z_2 - \alpha t} \right) \right], \quad (27)$$

где $Z_2 = k_d/k_1 k_3 I_2 [A]_0$; Z_1 — характеризующий форму кинетической кривой изменения $\rho(u_0)$ множитель, величина которого больше единицы, но, по-видимому, в данном случае не превышает двух.

Начальная скорость процесса в этих условиях определяется соотношением

$$\left(\frac{d([A]/[A]_0)}{dt} \right)_{t=0} = -\alpha Z_1 \left[\frac{1 - e^{-S_0}}{S_0} - Z_2 \left(1 + \frac{1 - e^{-S_0}}{S_0} \right) \right]. \quad (28)$$

* Если при всех u отношение $k_2 u_0/k_3 \gg 1$, то S_0 имеет смысл величины, пропорциональной свободной энергии активации химической реакции: $S_0 = \Delta G/RT = \Delta S/R + E/RT$.

При достаточно широком распределении вид уравнения (28) можно упростить:

$$\left(\frac{d([A]/[A]_0)}{dt}\right)_{t=0} = -\alpha Z_1 \left(\frac{1}{S_0} - Z_2\right). \quad (29)$$

Обычно при изучении гибели свободных радикалов определение начальной скорости процесса затруднено, так как реакция проводится в условиях нагрева образца и начальная стадия процесса протекает при более низкой температуре, чем весь процесс в целом. Такие трудности не возникают при изучении фотохимического процесса, который начинается практически безинерционно. Поэтому сопоставление данных о

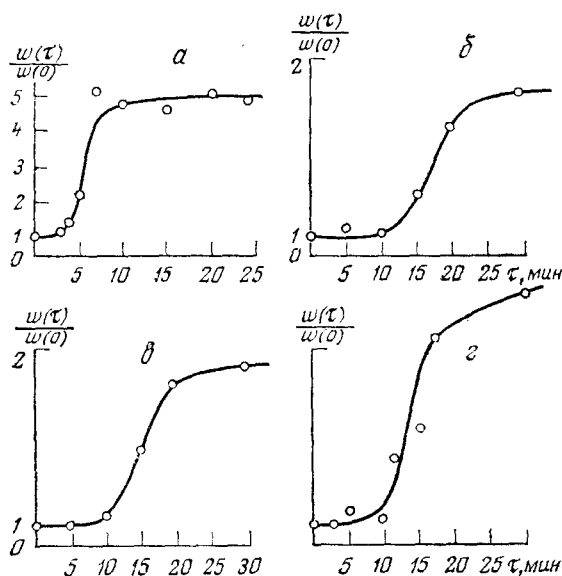


Рис. 3. Зависимости относительной скорости фотоокисления $w(\tau)/w(0)$ от времени термоактивации: а — нафтацен ($1,36 \cdot 10^{-3}$ М) в ПС, температура термоактивации $T_a = 70^\circ \text{C}$, степень превращения 80%; б — нафтацен ($1,36 \cdot 10^{-3}$ М), $T_a = 52^\circ$, 40%, в ПММА; в — антрацен ($5,6 \cdot 10^{-3}$ М), $T_a = 70^\circ$, 40%, в ПС; г — нафтацен ($3,1 \cdot 10^{-3}$ М), $T_a = 60^\circ$, 60%, в ПС

его начальной скорости с кинетикой изменения концентраций на более глубоких стадиях можно использовать для количественной проверки развшиваемых представлений, как это и сделано в ^{17, 18}.

Таким образом, используя представления о кинетической неэквивалентности реагирующих частиц, удалось описать кинетику процесса фотоокисления, формально более сложного, чем гибель свободных радикалов. Однако фотоокисление углеводов можно проводить в условиях, когда кинетика процесса более проста. При малой концентрации окисляемого вещества, в условиях, когда можно пренебречь реакциями синглетного кислорода, вышедшего из той клетки, в которой он образовался, фотоокисление углеводов — это реакция, протекающая в пределах одной клетки, т. е. формально это мономолекулярная реакция, не осложненная транспортом реагирующих частиц друг к другу. Кроме того, это — фотореакция, которую можно остановить или начать вновь, выключив или включив облучение.

Такое преимущество открыло новые методические возможности — возможности изучения кинетики изменения реакционной способности вещества в условиях, когда химических изменений в системе не происходит.

IV. КИНЕТИКА ИЗМЕНЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Впервые кинетика изменения реакционной способности молекул, находящихся в твердой матрице, была изучена в работах ^{16, 17} (см. главу III). В этих работах было показано, что исходная реакционная способность углеводов с конденсированными ядрами по отношению к фотоокислению может быть восстановлена путем прогрева в течение нескольких минут образцов до температур, на 10—30° более низких, чем температура стеклования матрицы. Таким образом был оценен масштаб времени и температур, необходимых для восстановления исходного распределения молекул по их реакционной способности.

Более подробно это явление изучено в ¹⁹, где при 20°С проводили фотоокисление углеводов с конденсированными ядрами в полимерных пленках до некоторой заранее выбранной глубины превращения. Затем образец прогревали в темноте в течение некоторого времени τ при фиксированной температуре T . После этого образец вновь облучали при 20°С и регистрировали скорость изменения концентрации окисляемого вещества в ходе вторичного облучения. Изменение скорости процесса при разных временах прогрева служило мерой изменения реакционной способности окисляемого вещества в течение прогрева. На рис. 3 приведен пример зависимости относительной скорости вторичного фотоокисления $W(\tau)/W(0)$ от времени прогрева τ при разных температурах прогрева. Как и можно было ожидать, увеличение температуры термоактивации приводит к ускорению восстановления равновесной скорости окисления; с увеличением начальной степени превращения увеличивается диапазон изменения скорости.

Обращает на себя внимание S-образная форма зависимости скорости фотоокисления от времени термоактивации при достаточно большой глубине первичного превращения (рис. 3). Из простейших соображений можно было бы ожидать, что скорость изменения реакционной способности будет максимальной при небольших временах термоактивации, когда отклонение распределения частиц по реакционной способности наибольшим образом отличается от равновесного. Это могло бы иметь место в случае, если бы изменение реакционной способности происходило за счет движения флуктуаций свободного объема по макроскопически однородному образцу ¹². В рамках такой модели при термоактивации любая молекула может изменять свою реакционную способность скачком, переходя в состояние, соответствующее равновесному. Вероятность такого скачка не зависит от того состояния, в котором эта молекула находилась до термоактивации.

С другой стороны, S-образная форма зависимости может наблюдаться только при условии, что исходная реакционная способность молекулы оказывает существенное влияние или на последовательность состояний, через которые данная молекула проходит в процессе термоактивации, или на вероятность изменения реакционной способности. Например, такую форму зависимости можно ожидать, если в ходе термоактивации происходит непрерывная «диффузия» молекул из неравновесного распределения по их реакционной способности в равновесное. Допустим, что реакционная способность молекул (χ) определяется некоторым параметром u_1 , характеризующим состояние молекулы в данной среде. В условиях равновесия существует некоторое распределение частиц по этому параметру $\rho_0(u_1)$. При первичном фотоокислении, когда тепловой диффузией по состояниям можно пренебречь, равновесное распределение нарушается за счет протекания хи-

мической реакции; поэтому

$$\rho(u_1, t) = \rho_0(u_1) \exp(-\chi(u_1)t), \quad (30)$$

где t — время фотоокисления.

В ходе термоактивации непрерывная диффузия по состояниям с различной величиной u_1 будет описываться уравнением

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial u_1^2}, \quad (31)$$

где τ — время термоактивации, D — коэффициент диффузии по состояниям с разной величиной параметра u_1 . Граничные условия для уравнения (31) соответствуют отсутствию диффузии за пределы граничных значений параметра u_1 :

$$\left. \frac{\partial \rho}{\partial u_1} \right|_{u_1 \min, \tau} = \left. \frac{\partial \rho}{\partial u_1} \right|_{u_1 \max, \tau} = 0. \quad (32)$$

При некоторых формах распределения $\rho_0(u_1)$ решение уравнения (31) позволяет получить S-образную форму рассматриваемой зависимости. Это имеет место, например, при значении D , постоянном и не зависящем от u_1 , т. е. при равномерном распределении $\rho_0(u_1) = \text{const}$, при

$$\chi(u_1) = -k_0 \ln \left(\sin \frac{u_1}{2} \right); \quad 0 \leq u_1 \leq \pi, \quad (33)$$

и при глубинах превращения в ходе первичного фотоокисления, превышающих 50%.

Полученные результаты не дают ответа на вопрос о причинах неэквивалентности реагирующих частиц. Однако их необходимо учитывать при построении моделей, объясняющих это явление.

V. КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ В УСЛОВИЯХ ЧАСТИЧНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ НЕЭКВИВАЛЕНТНОСТИ РЕАГИРУЮЩИХ ЧАСТИЦ

Как отмечалось выше, в условиях, когда время корреляции реагирующих частиц по всем возможным состояниям в среде (τ_c) занимает промежуточное положение между временем существенного изменения концентрации реагирующих частиц в среде (τ_x) и временем жизни активного центра (τ_0), т. е. при

$$\tau_x \gg \tau_c \gg \tau_0, \quad (34)$$

изменение макроскопической концентрации подчиняется обычным кинетическим закономерностям, а кинетическая неэквивалентность частиц нарушает лишь классические представления о соотношении скоростей протекания процесса по разным направлениям.

Условия такой частичной кинетической неэквивалентности реагирующих частиц особенно легко могут реализоваться в фотохимических процессах. Отличительной чертой фотохимического процесса, протекающего при не слишком больших интенсивностях света, является то, что он представляет собой ряд последовательных или параллельных физических или химических превращений, происходящих вслед за погло-

щением кванта света в течение относительно короткого промежутка времени (обычно $\tau_0 \ll 1 \text{ сек}$). При этом каждый такой процесс протекает обычно до определенной стадии независимо от того, как протекают другие элементарные процессы, инициированные поглощением других квантов света. Поэтому время развития элементарного фотохимического процесса τ_0 не зависит от интенсивности света. В то же время величина τ_1 зависит от интенсивности света и обычно значительно превосходит τ_0 , составляя минуты, часы и более длительные промежутки времени. Поэтому, по-видимому, не трудно найти такую среду и такой фотохимический процесс, для которого будет выполняться условие частичной кинетической неэквивалентности реагирующих частиц (34).

На фотохимический процесс относительно легко воздействовать путем введения в реагирующую систему тушителей возбужденных состояний. При этом в условиях частичной кинетической неэквивалентности возбужденных частиц интенсивность люминесценции и скорость фотохимического процесса будут изменяться по-разному.

В качестве примера можно рассмотреть данные о так называемых неотвратимых фотохимических процессах, которые не удается затормозить полностью, потушив люминесценцию частиц, ведущих процесс²⁰. Подобного рода явления известны довольно давно^{21, 22}. Наиболее широко распространен класс фотохимических процессов с участием частиц в триплетном состоянии, которые нельзя полностью затормозить путем введения тушителей триплетных состояний. Обычно это объясняют участием в том же процессе синглетно возбужденных молекул²³, но доказать такое предположение довольно трудно. Поэтому кажется вполне допустимым альтернативное объяснение существования неотвратимых процессов кинетической неэквивалентностью реагирующих частиц.

Тушение возбужденных состояний по любому механизму приближенно можно описать уравнением Штерна — Фольмера²⁴; концентрация молекул в возбужденном состоянии (S^*) равна

$$[S^*] = \frac{\omega}{k_d + k_f + k_r + k_q [Q]}, \quad (35)$$

где ω — скорость образования возбужденных молекул, k_d и k_f — константы скорости спонтанной и излучательной дезактивации возбужденной молекулы, k_r — константа скорости ее химического взаимодействия в данной среде, k_q — константа скорости тушения S^* молекулой тушителя Q.

Однако, если возбужденные молекулы кинетически неэквивалентны, то уравнение (35) характеризует влияние тушителя на концентрацию частиц только данного сорта. Общая же макроскопическая концентрация возбужденных частиц будет описываться интегралом по всем возможным локальным свойствам, которые могут реализоваться в данной среде:

$$[S^*] = \int \frac{\omega \rho(u) du}{k_d + k_f + k_r + k_q [Q]}, \quad (36)$$

где u — параметр, характеризующий локальные свойства среды, $\rho(u)$ — плотность распределения концентрации по этому параметру. В общем случае все остальные величины, входящие в (36), также являются функциями u .

Квантовые выходы люминесценции η и фотохимического процесса ϕ будут определяться аналогичными выражениями:

$$\eta = \alpha' \int \frac{k_f \rho(u) du}{k_d + k_f + k_r + k_q [Q]} \quad (37)$$

$$\Phi = \alpha' \int \frac{k_p \rho(u) du}{k_d + k_f + k_r + k_q [Q]} \quad (38)$$

Из этих выражений получаем, что тушители возбужденных состояний оказывают разное влияние на интенсивность люминесценции и на скорость фотохимического процесса, т. е.

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} \neq \frac{\eta}{\eta_0}.$$

В²³ выражения (37) и (38) подробно проанализированы для случая, когда кинетическая неэквивалентность возбужденных молекул

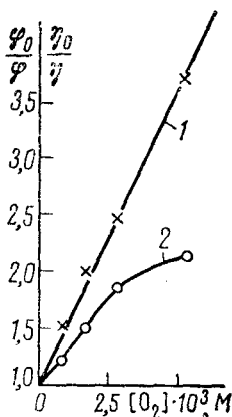


Рис. 4. Влияние кислорода на квантовые выходы фосфоресценции (1) и фотохимического превращения (2) бензофенона (0,29 M) в полиметилметакрилате. Интенсивность света $10^{17} \text{ (см}^2 \cdot \text{сек)}^{-1}$, $\lambda = 365 \text{ нм}$

Рис. 5. Зависимость константы скорости реакции NO с PhOH от частоты вращения парамагнитного зонда в разных средах (а — полистирол, б — полипропилен, в — полиэтилен, г — бензол) при разных температурах (1 — 70, 2 — 60, 3 — 50, 4 — 40° C); А — малые частоты вращения зонда, Б — широкий диапазон частот вращения

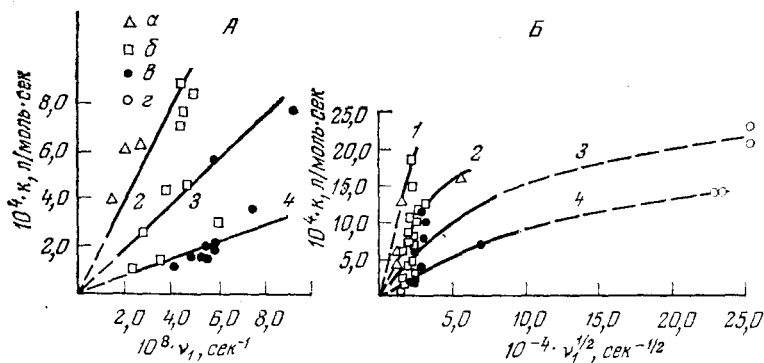


Рис. 5

определяется влиянием локальных свойств среды на величину k_r . Для анализа характера распределения $\rho(u)$ сравниваются эффективности тушения люминесценции и торможения фотохимического процесса малыми добавками тушителя:

$$Z = \left(\frac{\partial (\eta/\eta_0)}{\partial [Q]} \right)_{[Q]=0} / \left(\frac{\partial (\Phi/\Phi_0)}{\partial [Q]} \right)_{[Q]=0} \quad (39)$$

и характер отклонения от уравнения Штерна — Фольмера зависят квантовых выходов η и ϕ от концентрации тушителя. Показано, что значительного отклонения от уравнения Штерна — Фольмера можно ожидать только в случае одной из зависимостей: либо для квантового выхода фотохимического процесса, либо для квантового выхода люминесценции. Тушители всегда более эффективно тушат люминесценцию, чем тормозят фотохимический процесс ($Z \leq 1$). Если принять равномерное распределение по величине энтропийного фактора константы скорости химического взаимодействия S , аналогично тому, как это делается многими авторами при рассмотрении процессов в условиях полной кинетической неэквивалентности частиц (9), то оказывается, что значительные отклонения от уравнения Штерна — Фольмера возможны только при достаточно малых Z . Для объяснения таких отклонений при больших Z необходимо предполагать другие виды распределения, в частности, бимодальное, основанное на наличии двух типов локальных условий, в которых реакционная способность возбужденных молекул существенно различается. Такое предположение выдвинуто в²⁸ для объяснения данных о влиянии кислорода на фоторазрушение и фосфоресценцию бензофенона в полиметилметакрилате. На рис. 4 показано, как влияет кислород на квантовые выходы фосфоресценции и фоторазрушения бензофенона (ВФ) в полиметилметакрилате. Видно, что кислород почти вдвое более эффективно тушит фосфоресценцию, чем фоторазрушение БФ ($Z \approx 0,6$), и уравнение Штерна — Фольмера не описывает торможение фотохимического процесса. Эти результаты удается описать в предположении, что $\rho(u)$ бимодально; времена жизни триплетных молекул бензофенона, соответствующие разным локальным условиям, различаются более чем в четыре раза; вероятность химического взаимодействия для частиц, обладающих меньшим временем жизни, превышает 0,75, а вероятность образования таких частиц $\sim 0,4$.

VI. ВЛИЯНИЕ ПОДВИЖНОСТИ СРЕДЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Наряду с перечисленными выше особенностями кинетики твердофазных реакций переход от жидкофазных систем к твердым растворам сопровождается качественным изменением соотношения реакционных способностей реагирующих частиц разного химического строения.

Показано, что в вязких растворах, особенно в средах, которые можно считать твердыми, в условиях, когда эффективные константы скорости химического взаимодействия далеки от диффузионных, т. е. когда стадия встречи реагирующих частиц не может быть лимитирующей, наблюдается значительная нивелировка активности частиц разного химического строения.

Разработан метод измерения относительной эффективности взаимодействия ингибиторов разного строения с перекисными радикалами в твердой полимерной матрице^{26, 27}. Метод основан на изучении влияния ингибиторов на начальную скорость расходования стабильных радикалов хинолинового ряда ($R_{хи}$) или диализилазотокисей ($R_{диан}$) в ходе иницированного окисления полимера. Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что константы взаимодействия различных валентно-насыщенных ингибиторов с перекисными радикалами в твердом полистироле (ПС) практически одинаковы, в то время как в жидкой фазе они различаются на два порядка. Наблюдаемую нивелировку активности ингибиторов нельзя объяснить тем, что реакция в твердой

ТАБЛИЦА 1

Влияние полимерной матрицы на антирадикальную активность антиоксидантов (70° С)

Антиоксидант	$k_7 \cdot 10^{-4}$, л/моль·сек	
	этилбензол	ПО *
Стабильные радикалы		
$\dot{R}_{\text{хин}}$	124	51
$\dot{R}_{\text{диан}}$	46	30
Валентно-насыщенные ингибиторы		
α -Нафтол	44	3,6
2246	41	5,1
SnN 6	20	4,2
СаО—6	18	3,6
Неозон Д	13	2,2
Иргопокс 1010	4,7	1,9
МБ-1	2,6	1,5
Ионол	2,5	2,8
Фенол	0,3	0,3

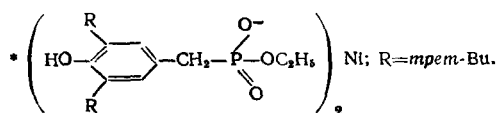
* Абсолютные значения констант определены, исходя из предположения, что величины k_7 для фенола в ПС и этилбензоле совпадают.

Примечание к табл. 1: 2246 — бис-(2-окси-3-трет-бутил-5-метил) метан. SnN 6 — оловянная соль 2,2-тио-бис-(4-метил-6- α -метилбензилфенола). СаО-6-бис-(5-метил-3-трет-бутил-2-оксифенол) моносульфид. Ирганокс 1010 — сложный эфир пентаэритрита и β -4-окси-3,5-ди-трет-бутилфенилпропионовой кислоты. МБ-1 — бис-(4-окси-3,5-ди-трет-бутилфенил) метан.

ТАБЛИЦА 2

Изменение эффективности взаимодействия $^1\text{O}_2$ с различными веществами при переходе от жидкой фазы к твердому полимеру

Вещество	Эффективность химического взаимодействия $10^{-3} \cdot k_f/k_d$, л/моль		Эффективность тушения $10^{-3} \cdot k_q/k_d$, л/моль		
	метилхлорид	ПС	метилхлорид	БМК-5	ПС
β -Каротин	15	0,12	3600	—	8
Дибутилдитиокарбамат Ni	—	—	470	1,3	1,1
Рубрен	9	0,14	—	—	—
<i>n, n</i> -Дианизиламин	—	—	9,1	0,5	—
1,2,2,6,6-Пентаметилпиперидин	—	—	7,3	—	0,42
Тетрацен	2,5	0,08	—	—	—
2,4-Ксилидин	—	—	3,2	0,2	—
α -Нафтиламин	—	—	2	0,22	—
Диметилдитиокарбамат Bi	—	—	1,5	—	0,24
Иргостаб 2002*	—	—	0,51	0,19	0,17
<i>n, n</i> -Диизооктилдифениламин	—	—	0,12	0,072	—
N-(<i>n</i> -Бутилфенил) β -нафтиламин	—	—	0,041	0,038	—
Антрацен	0,018	0,0037	—	—	—



фазе лимитируется диффузией, и предельное значение константы характеризует диффузионную подвижность реагентов. Такому предположению противоречит тот факт, что активность стабильных радикалов в 10—20 раз превышает «предельную» активность валентно-насыщенных ингибиторов. Поскольку данных об аномально высоком коэффициенте диффузии стабильных радикалов нет, полученный результат говорит о том, что эффект нивелировки не сводится к ограничению поступательной подвижности, а имеет более сложную природу и, по-видимому, зависит от типа реакции.

Аналогичный эффект обнаружен для констант скорости тушения синглетного кислорода различными веществами и его реакции с ароматическими углеводородами (табл. 2) ^{28—30}. Эффект нивелировки проявляется здесь еще более ярко. В жидкой фазе различие в величине констант скорости тушения достигает пяти порядков, а в твердой не превышает 200—300 раз. Такое симбатное изменение констант скорости реакции при переходе от жидкой фазы к твердой происходит только в пределах одного типа реакций. Константы скорости реакций различных типов изменяются по-разному. Так, константа скорости химического взаимодействия O_2 с рубреном, в жидкой фазе превышавшая константы скорости тушения O_2 почти всеми веществами, кроме β -каротина и дитиокарбамата Ni, в твердом полистироле становится меньше константы скорости взаимодействия O_2 с любым из исследованных тушителей. В ²⁹ показано, что изменение реакционной способности, приводящее к нивелировке, происходит при температурах более высоких, чем T_g среды.

При изучении эффективности действия ингибиторов на термоокисление полиолефинов явление нивелировки было обнаружено при температурах $\sim 100^\circ C$, т. е. более чем на сто градусов выше T_g ³¹. Примерно при этой же температуре, в этой же матрице обнаружено ^{32—36} еще одно явление, характерное для реакций в полимерной матрице — зависимость константы скорости реакции, не лимитируемой диффузией, от подвижности среды. На примере реакции 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксид с гидроперекисными группами полиолефинов найдена корреляция между константой скорости этой реакции и частотой вращения стабильного нитроксильного радикала в той же полимерной матрице ^{32, 34}. Эта корреляция интерпретирована как результат влияния клетки на вероятность и скорость изменения взаимной ориентации частиц в клетке ³⁵. Показано, что величины констант скорости реакции 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксид с гидроперекисными группами полиолефинов ^{32, 34} и реакции нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилокси-пиперидин-1-оксида ($\text{>N}\dot{O}$), с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом (PhOH) ³⁶ определя-

ются изменением частоты вращения парамагнитного зонда и не зависят от природы матрицы, в которой протекает реакция (рис. 5). Соответственно имеющиеся различия в энергии активации этих реакций в разных средах определяются различием в энергии активации вращательной подвижности в этих средах.

Оба эти явления — нивелировка активности частиц разного строения, принимающих участие в реакциях одного класса, и влияние подвижности среды на не лимитируемые диффузией реакции, по-видимому, объясняются одной и той же причиной, а именно, изменением характера движения частиц при переходе от жидкой среды к твердой. Свидетельством в пользу такого предположения является увеличение отношения времени корреляции парамагнитного зонда к характерному времени его трансляционной подвижности с увеличением вязкости

среды (рис. 6)³⁷. Вероятно, с увеличением вязкости среды молекула в клетке совершает все большее число оборотов относительно стенок клетки, прежде чем ее покинуть. Это приводит к возрастанию вероятности химического взаимодействия при встрече реагирующих между собой молекул. Поэтому при переходе к более вязким средам, по-видимому, следует ожидать, что наряду с уменьшением вероятности химического взаимодействия между частицами связанного с уменьшением

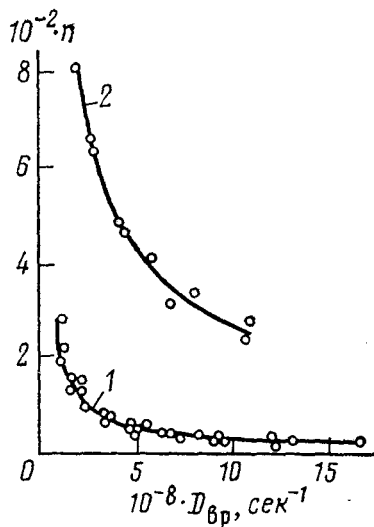


Рис. 6

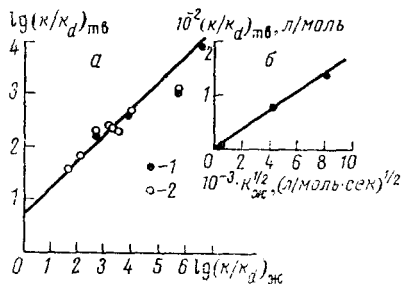


Рис. 7

Рис. 6. Влияние подвижности среды на отношение времен поступательной ($\tau = x/2D_n$; $x = 5 \text{ \AA}$) и вращательной ($\tau_c = 1/6D_{вp}$) диффузии ($\eta = \tau_c/\tau_n$) в каучуках при разной температуре. 1 — полиены, 2 — полибутилкаучуки, D_n и $D_{вp}$ — коэффициенты поступательной и вращательной диффузии, x — поступательное смещение зонда

Рис. 7. Сопоставление величин констант скоростей реакций, протекающих в жидкой ($k_ж$ — метилхлорид) и твердой ($k_тв$: 1 — полистирол, 2 — БМК-5) фазах; а — тушение синглетного кислорода, б — химическое взаимодействие с 1O_2

Рис. 8. Сопоставление величин констант скоростей реакции, протекающей в жидкой ($k_ж$ — этилбензол) и твердой ($k_тв$ — полистирол) фазах. Взаимодействие перекисных радикалов с валентно-насыщенными ингибиторами (а) и со стабильными радикалами (б)

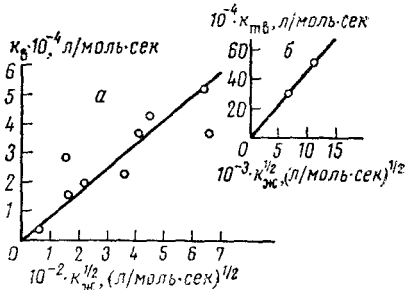


Рис. 8

подвижности среды, а следовательно, и с уменьшением вероятности встречи частиц, должно иметь место увеличение вероятности химического взаимодействия за счет увеличения времени жизни реагирующих частиц в одной клетке.

Рассмотрим последнее предположение более подробно. Допустим, что встречаются две молекулы А и В; для простоты предположим, что по размеру В значительно меньше А и взаимное движение этих молекул можно представить как движение точки (молекулы В) по поверхности сферы (молекулы А). При попадании точки (А) в некоторую реакционноспособную область площадью s на поверхности сферы (В) реакция происходит без энергии активации. В жидкой фазе вероятность реакции при столкновении частиц А и В будет равна отношению s к площади всей поверхности сферы S_0 и, следовательно, константа

скорости этой реакции $k_{\text{ж}}$ связана с константой скорости встреч $(k_D)_{\text{ж}}$ соотношением:

$$k_{\text{ж}} = (k_D)_{\text{ж}} \frac{s}{S_0}. \quad (40)$$

В твердой фазе вероятность реакции при встрече ($P_{\text{тв}}$) увеличивается за счет перемещения точки по поверхности сферы за время жизни пары. Если $s \ll S_0$ и путь L , проходимый точкой по поверхности, не слишком велик, $P_{\text{тв}}$ будет определяться соотношением:

$$P_{\text{тв}} = \frac{s}{S_0} + \frac{L}{\chi \sqrt{S_0}} \cdot \frac{s}{S_0}, \quad (41)$$

где χ — коэффициент порядка единицы, величина которого зависит от конфигурации реакционноспособной области.

Из (40) легко получить связь между величинами констант скорости одной и той же реакции в жидкой и твердой фазах:

$$\left(\frac{k}{k_D}\right)_{\text{тв}} = \left(\frac{k}{k_D}\right)_{\text{ж}} + \frac{L}{\chi \sqrt{S_0}} \left(\frac{k}{k_D}\right)_{\text{ж}}^{1/2}. \quad (42)$$

Так как все рассуждения проведены для случая, когда константа скорости реакции далека от диффузионно-контролируемой, то полученное выражение приобретает простой вид:

$$\left(\frac{k}{k_D}\right)_{\text{тв}} = \varphi \left(\frac{k}{k_D}\right)_{\text{ж}}^{1/2}, \quad \text{где } \varphi = \frac{L}{\chi \sqrt{S_0}}, \quad (43)$$

т. е. константа скорости реакции в твердой фазе пропорциональна корню квадратному из константы скорости той же жидкофазной реакции. Из рис. 7а видно, что уравнение (43) удовлетворительно описывает приведенные в табл. 2 данные³⁰ о тушении синглетного кислорода различными тушителями; при этом (43) выполняется при изменении реакционной способности тушителей в жидкой фазе более чем на пять порядков.

Проведенным рассуждениям не противоречат также данные о реакционной способности валентно-насыщенных ингибиторов и стабильных радикалов по отношению к перекисным радикам^{26, 27} (рис. 8) и о химическом взаимодействии синглетного кислорода с конденсированными ядрами^{28, 29} (рис. 7б).

В³⁰ проведена оценка величины параметра φ с учетом данных о величине константы скорости дезактивации k_d и коэффициента диффузии синглетного кислорода. Показано, что активный центр проходит по поверхности большей молекулы путь порядка длины большой окружности. Этот результат говорит о справедливости сделанного при выводе уравнения (41) приближения об относительно небольшой величине этого пути.

Обсуждаемые выше модели являются, по-видимому, весьма приближенными. Однако следует отметить, что полученные экспериментальные данные удается объяснить, исходя из предположения о том, что стерические факторы констант скоростей химических реакций в жидкой и твердой фазах, связаны между собой рассмотренными выше соотношениями. Суть же предлагаемых моделей состоит в том, что изменение реакционной способности определяется существенным измене-

нием характера движения реагирующих частиц. В жидкой фазе это лишь встреча, столкновение двух частиц, а в твердой — это сравнительно длительное их взаимное движение друг относительно друга в паре.

*
* *
*

Таким образом, выше показано, что основные особенности кинетики твердофазных реакций могут быть объяснены с единой точки зрения, основанной на представлении об изменении характера движения реагирующих частиц в твердой фазе по сравнению с жидкостью. По мере перехода от идеальной жидкости к идеальному твердому телу последовательно происходят следующие качественные изменения кинетики химического процесса. При относительно высокой подвижности среды ($T > T_c$) изменяется соотношение между реакционными способностями частиц разного химического строения, появляется нивелировка активности частиц в пределах одного класса реакций. Примерно при тех же условиях подвижность среды начинает оказывать существенное влияние на величину констант скоростей элементарных реакций. В более жестких матрицах (при $T < T_c$) малая подвижность среды не допускает «перемешивания» реагирующих частиц по всем возможным состояниям в данной среде, что ведет к появлению необычных закономерностей кинетики химического процесса.

Открытыми остаются практически важные вопросы о причинах, вызывающих кинетическую неэквивалентность частиц в клетках разной структуры, о характере связи кинетики изменения структуры клетки с кинетикой молекулярных движений матрицы, свойствах среды, обуславливающих влияние движения частиц в клетке на их реакционную способность. Последний вопрос особенно важен, так как есть данные³⁶ о том, что переход от, так сказать, «жидкофазной» реакционной способности к «твердофазной» происходит в полиолефинах при температуре $> 100^\circ\text{C}$, которая более, чем на 100° выше T_c , т. е. в условиях, когда среду можно рассматривать уже не как твердое тело, а как очень вязкую жидкость. Поэтому возможно, что некоторые особенности кинетики твердофазных реакций можно обнаружить и в обычных жидкофазных процессах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Амис, Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций, «Мир», М., 1968.
2. Ja. S. Lebedev, V. K. Jermolajev, Ja. D. Tzvetkov, Ju. N. Molin, N. Ja. Buben, V. V. Vojvodsky, V Internat. Symp. of free Radicals, Upsala (Sweden), 1961, p. 37.
3. М. А. Леонтович, Статистическая физика, ОГИЗ, М.—Л., 1944.
4. T. R. Waite, Phys. Rev., 13, 525, 107, 463 (1975).
5. С. Э. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. Изд. АН СССР, М.—Л., 1948.
6. H. Wright, Phys. Rev., 92, 591 (1953).
7. T. R. Waite, Там же, 107, 471 (1957).
8. А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 1020 (1964).
9. А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, Н. Я. Бубен, Там же, 6, 48 (1965).
10. В. С. Пудов, А. Л. Бучаченко, Успехи химии, 39, 130 (1970).
11. В. С. Пудов, Высокомолек. соед., 14Б, 714 (1972).
12. А. I. Burshtein, Ja. S. Lebedev, Chem. Phys., 12, 259 (1976).
13. П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., 16А, 63 (1974).
14. В. А. Радциг, Там же, 18А, 1899 (1976).
15. О. Я. Гринберг, А. А. Дубинский, Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 13, 660 (1972).
16. В. М. Анисимов, О. Н. Карпухин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1914.
17. В. М. Анисимов, О. Н. Карпухин, А. М. Маттуччи, ДАН СССР, 214, 828 (1974).
18. О. Н. Карпухин, Докт. дис., ИХФ АН СССР, 1975.

19. Е. Н. Савинов, В. М. Анисимов, О. Н. Карпучин, ДАН СССР, 233, 164 (1977).
20. О. Н. Карпучин, А. В. Куценова, Высокомолек. соед., 19Б, 344 (1977).
21. Н. С. Кардаш, В. А. Кронгауз, Там же, 10Б, 271 (1968).
22. О. Н. Карпучин, А. В. Куценова, В. М. Анисимов, В. Я. Шляпинтох, Там же, 15Б, 222 (1973).
23. M. Heskina, J. E. Guillet, *Macromolecules*, 3, 224, (1970).
24. Th. Förster, *Disc. Faraday Soc.*, 27, 7 (1959).
25. О. Н. Карпучин, А. В. Куценова, Высокомолек. соед., 19А, 1047 (1977).
26. T. V. Pokholock, O. N. Karpukhin, V. Ya. Shliapintokh, *J. Polym. Soc., Chem. Ed.*, 13, 525 (1975).
27. О. Н. Карпучин, Т. В. Похолок, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., 13А, 22 (1971).
28. Е. В. Быстрицкая, О. Н. Карпучин, ДАН СССР, 221, 1100 (1975).
29. Е. В. Быстрицкая, О. Н. Карпучин, Высокомолек. соед., 18А, 1963 (1976).
30. Е. В. Быстрицкая, Т. С. Карпович, О. Н. Карпучин, ДАН СССР, 235, 607 (1977).
31. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, *Ж. физ. химии*, 44, 2008 (1972).
32. A. P. Griya, E. T. Denisov, *J. Polym. Soc., Polym. Chem. Ed.*, 14, 1051 (1976).
33. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., 18Б, 605 (1976).
34. А. П. Грива, Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, ДАН СССР, 232, 1343 (1977).
35. Е. Т. Денисов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1976, 51.
36. А. П. Грива, Е. Т. Денисов, ДАН СССР, 219, 640 (1974).
37. А. М. Вассерман, И. И. Барашкова, А. Н. Ясина, В. С. Пудов, Высокомолек. соед., 19А, 2083 (1977).

Институт химической физики
АН СССР, Москва