

9. Нерсисян Л. А. — Исследования механизма гетерогенно-гомогенного окисления CH_4 . Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ИХФ АН АрмССР, 1979, с. 209.
10. Гарибян Т. А., Григорян Р. Р., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1976, т. 17, с. 229.

Армянский химический журнал, т. 44, № 1, стр. 8—15 (1991 г.)

УДК 541.124+541.127

О РОЛИ ПОЛЯРИЗАЦИИ СРЕДЫ В ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Л. А. ТАВАДЯН

Институт химической физики АН Армении, Ереван

Поступило 7 II 1990

Рассмотрено влияние структурных особенностей и поляризации жидкой среды на химическую реакцию, протекающую в кинетическом режиме. В рамках предложенного подхода, учитывающего вклад ориентационной поляризации среды вдоль всей координаты химической реакции, объяснены отсутствие влияния полярности среды на скорость химической реакции между полярными молекулами, аномально низкие значения аррениусовских параметров констант скорости реакций, компенсационный эффект, нивелировка реакционной способности при изменении среды реакции.

Рис. 3, библиографических ссылок 14.

В наших предыдущих работах был получен экспериментальный результат [1, 2], не согласующийся с общепринятыми представлениями о влиянии полярности среды на химическую реакцию [3]. В большом ряду растворителей диэлектрическая проницаемость среды не влияла на значение константы скорости реакций радикального отрыва атома водорода третбутилпероксирадикалом от органических соединений—бензальдегида, фенола, алифатических аминов, хотя и электростатические взаимодействия между реагентами имеют место [2, 4].

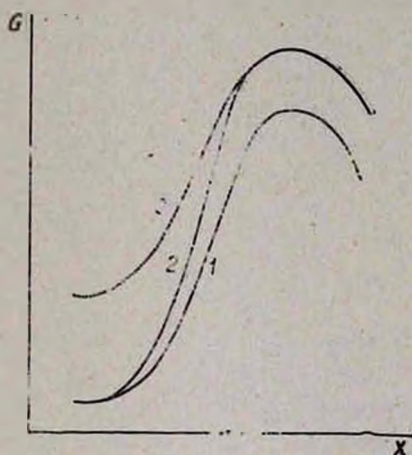
Одновременно для исследованных реакций отрыва атома водорода радикалами в интервале температур 210—263 К наблюдались аномально низкие значения аррениусовских параметров констант скорости реакций [1, 2, 4, 5].

В настоящей работе наблюдаемые явления объяснены с помощью представлений, учитывающих существенную роль процессов поляризации среды в химической реакции и структурные особенности жидкостей. Имеющиеся в литературе [3] данные относятся, главным образом, к реакциям, идущим по механизму электронного переноса. В некоторых случаях возможность неполной поляризации среды вокруг активированного комплекса, приводящей к неравновесной сольватации, обсуждается и для реакций, сопровождающихся перегруппировкой более тяжелых частиц—атомов или фрагментов молекул. При этом предполагается, что за неравновесную сольватацию активированного комплекса ответственна наиболее медленная ориентационная составляющая поляризации среды, характерное время жизни

которого может оказаться соизмеримым или меньше времени жизни активированного комплекса реакции ($\tau^* \simeq 10^{-11} + 10^{-13}$ с [3]).

Однако, на наш взгляд, в химической реакции необходимо также учитывать следующее важное обстоятельство, оставшееся вне поля зрения исследователей—возможность неполной или практически «замороженной» ориентационной поляризации среды в исходном состоянии реакции. Данная ситуация реализуется, когда времена вращения молекул реагентов (τ_1) меньше характерного времени (τ_2) ориентации молекул растворителя. Это приводит, в частности, к изменению энергии взаимодействия реагентов со средой и соответственно влияет на значение энергии активации химической реакции (рис. 1). Если

Рис. 1. Изменение профиля поверхности свободной энергии G в зависимости от степени проявления ориентационной поляризации среды в процессе реакции вдоль ее координаты (X : 1—полная поляризация среды вокруг исходного состояния и активированного комплекса; 2—полная поляризация среды вокруг исходного состояния при отсутствии ориентационной поляризации среды у активированного комплекса; 3—отсутствие ориентационной поляризации среды для исходного состояния и активированного комплекса.



исходить из представлений о среде как о диэлектрическом континууме [3]—значение эффективной диэлектрической проницаемости среды, соответственно энергия взаимодействия полярных реагентов со средой будет зависеть от динамических параметров реагирующей системы—отношения частот вращения молекул реагента (ν_1) и молекул клетки растворителя (ν_2). В данном случае имеет место взаимодействие переменного электрического поля, создаваемого полярной молекулой реагента, со средой. Диэлектрическая постоянная среды, согласно уравнению Дебая [6], является комплексной величиной и может изменяться от значения, равного статической диэлектрической постоянной среды (ϵ_s) до значения оптической диэлектрической проницаемости (n^2) в зависимости от отношений ν_2/ν_1 .

$$\epsilon = \epsilon_s \frac{\epsilon_s - n^2}{1 + i \nu_2/\nu_1}.$$

При условии $\nu_2/\nu_1 \ll 1$, часто реализуемом при температурах ниже комнатной или в вязких средах, константа скорости реакции будет падать с увеличением относительной ориентационной подвижности реагента (рис. 2).

Учитывая зависимость константы скорости реакции K_2 от динамических параметров, среднее ее значение будет определяться следующим выражением:

$$\bar{K} = \int K_{\sigma} \rho(\sigma) d\sigma, \quad (1)$$

где $\sigma = v_2/(v_1 + v_2)$; $\rho(\sigma)$ — функция распределения.

$$\bar{K} = K_n e^{\sigma \ln K_{\epsilon}/K_n}, \quad (2)$$

где K_{ϵ} и K_n — значения констант скоростей реакций при значениях ϵ , равных статической и оптической диэлектрической проницаемости среды, соответственно.

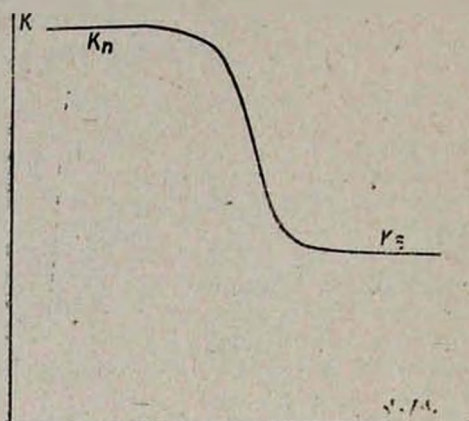


Рис. 2. Гипотетическая зависимость константы скорости реакции от величины v_2/v_1 .

При выводе уравнения (2) предполагалось, что $\rho(\sigma)$ в виде δ функции, а K — в виде экспоненциальной зависимости.

Согласно уравнению Кирквуда [3],

$$\ln \frac{K_n}{K_{\epsilon}} = \frac{1}{RT} \left[\left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \sum \frac{\mu_i^2}{r_i^3} \right], \quad (3)$$

где μ_i , r_i — дипольные моменты и средние радиусы реагентов.

Используя уравнения (2) и (3), получим следующее выражение для K , учитывающее зависимость от σ :

$$\ln K = \ln K_n - \frac{\sigma}{RT} \left[\left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \sum \frac{\mu_i^2}{r_i^3} \right]. \quad (4)$$

Уравнение (4) объясняет независимость K от ϵ при условии $\sigma \ll 1$, т. е. когда ориентационное движение молекул клетки растворителя находится в «замороженном» состоянии по сравнению с вращательными движениями молекул реагентов.

Аналогичное уравнение с учетом возможности проявления ориентационной поляризации среды вокруг активированного комплекса будет иметь вид:

$$\ln K = \ln K_0 + \frac{1}{RT} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \left(\sigma^* \frac{\mu_{\sigma}^2}{r_{\sigma}^3} - \sigma \sum \frac{\mu_i^2}{r_i^3} \right), \quad (5)$$

где $\sigma^* = (\nu_2/\nu_1 + \nu)^*$; K_0 — константа скорости реакции в отсутствие растворителя, где индекс $\neq$ относится к активированному комплексу, а ν^* — частота превращения активированного комплекса в продукты реакции.

Уравнения (4) и (5) носят эмпирический характер, в частности, при их выводе не учитывалась возможность предварительной реорганизации ореды вокруг реагентов.

Модель «замороженной» ориентационной поляризации молекул клетки растворителя находится в хорошем соответствии с полученными в последнее время экспериментальными данными по молекулярной подвижности в жидкостях. Релаксационные методы исследования, такие, как методы диэлектрической и ЯМР-релаксаций, опинового зонда [7, 8], позволили установить, что в определенных условиях, в частности, охлажденные жидкости характеризуются не одним временем релаксации, а двумя различными временами релаксаций, имеющих принципиально разную физическую природу [7, 8]. Эти данные объясняются существованием неоднородной структуры жидкости на молекулярном уровне. В охлажденных жидкостях имеется два типа упорядочения молекул по типу квазикристалла и по типу метастабильной жидкости. Последнее состояние молекул жидкости характеризуется намного более высокой подвижностью и временем β -релаксации, причем температура появления эффекта β -релаксации намного превышает температуру стеклования жидкостей. Метод спинового зонда позволил установить также [7, 8], что «инородные» молекулы в растворе в основном определяются именно временами β -релаксаций, несмотря на их меньший статистический вес в релаксационных процессах в жидкостях.

Наши исследования показали, что частота вращения нитроксильного радикала в бутиловом спирте намного превосходит ореднюю частоту ориентационных движений молекул растворителя [9] (рис. 3). Более того, зависимость частоты вращения нитроксильного радикала от температуры имеет характерный излом, обусловленный образованием ансамблей с более высокой молекулярной подвижностью растворителя и переходом характерных времен подвижности нитроксильных радикалов в область времен, соответствующих процессам β -релаксации.

Вышеупомянутые эксперименты, проводимые в [1, 2] по изучению влияния полярности среды на радикальные реакции отрыва атома водорода, проводились при температурах ниже 250 К. В этих условиях, по-видимому, молекулярное движение реагентов определяется временами β -релаксации вследствие их нахождения в клетке растворителя с квазикристаллической структурой, характерное время структурных изменений которой превышает время вращения реагентов. Этим и будет обусловлено явление «замороженной» ориентационной поляризации клетки растворителя, приводящее к эффекту отсутствия влияния полярности среды на реакцию между полярными молекулами.

Модель «замороженной» ориентационной поляризации молекул клетки растворителя предсказывает также в определенных условиях

тест скорости реакции при переходе из слабвязкой среды в более вязкую, в частности, в полимер. До сих пор в аналогичных случаях рассматривалась только возможность уменьшения скорости реакции.

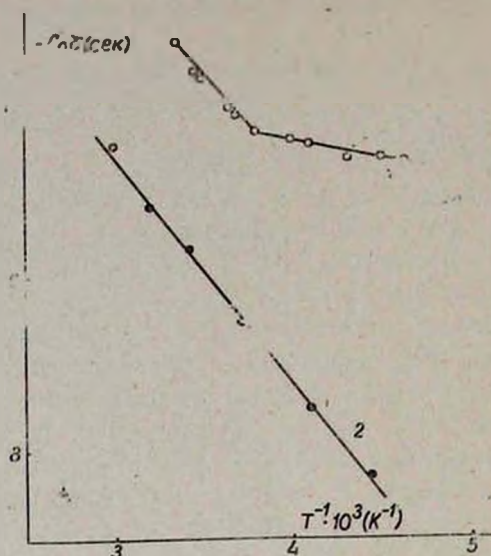


Рис. 3. Зависимость характерных времен вращения нитроксильного радикала (1) и ориентационных движений растворителя (2) [9] от обратной температуры.

В рамках предложенной модели объясняются также наблюдаемые аномально низкие значения аррениусовских параметров констант скорости реакций. Причина в том, что величина σ уравнения (4) растет с повышением температуры вследствие падения вклада β -релаксации. Это приводит к изменению величины эффективной энергии активации реакции с температурой и соответственно к компенсационному эффекту.

Учитывая, что температурная зависимость энергии активации $(\partial E/\partial T)$ не слишком сильная, согласно [10], можно найти аналитическую зависимость между аррениусовскими параметрами, связанными компенсационной зависимостью

$$E_{\text{эф}} = E_0 + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right), \quad \ln A_{\text{эф}} = \ln A_0 - \left(\frac{1}{R} \frac{\partial E}{\partial T} \right),$$

причем $(\partial E/\partial T) > 0$,

откуда получится уравнение компенсационного эффекта

$$\ln A_{\text{эф}} = a + bE_{\text{эф}}, \quad (6)$$

где $a = \ln A_0 + \frac{E_0}{RT}$, $b = \frac{1}{RT}$.

Таким образом, компенсационный эффект может оказаться результатом проявления связи химической кинетики с динамикой молекулярных движений в жидкостях.

Основываясь на эффектах поляризации среды в химической реакции, можно объяснить также интересное явление нивелировки реакционной способности, т. е. сужение спектра значений констант скоростей реакций в реакционном ряду при изменении природы среды. Это явление наблюдалось при переходе радикальных реакций из раствора в полимер [11—13], причем изучаемые реакции в обеих средах протекали в кинетическом режиме.

Нивелировка реакционной способности объясняется тем, что с переходом реакции из одной среды (I) в другую (II) имеет место весо-мое уменьшение вклада ориентационной поляризации среды вокруг активированного комплекса реакции

$$\sigma_1^+/\sigma_2^+ < 1. \quad (7)$$

При малом вкладе ориентационной составляющей поляризации среды вокруг активированного комплекса реакционной системы в исходном состоянии выгодно заблаговременно провести частичную реорганизацию, «заготовку» молекул растворителя и реагентов, удобную для соответствующего активированного комплекса реакции. Априори ясно, что чем больше величина свободной энергии активации реакции (ΔG^+), тем выше выигрыш свободной энергии за счет предварительной реорганизации молекул.

Вышесказанное, предполагая линейное соотношение свободных энергий, в аналитической форме можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial \Delta G_1^+}{\partial \Delta G_2^+} = \beta < 1. \quad (8)$$

Учитывая, что $K = Ae^{-\frac{\Delta G^+}{RT}}$, получим уравнение, описывающее явление нивелировки

$$K_1 = BK_2^{\beta},$$

где $B = e^{-\frac{\Delta G^+}{RT}} A_1 A_2^{\beta}$, ΔG^+ — часть ΔG^+ , не находящаяся в функциональной зависимости от состояния среды.

При исследовании реакционной способности в ряду однотипных соединений очень часто используют уравнение Гаммета [14]:

$$\lg \frac{K}{K_0} = \sigma_r \rho_r,$$

где σ_r — параметр, относящийся к заместителю в ароматическом кольце; ρ_r — реакционная константа, которая по существу характеризует ширину спектра констант скорости в реакционном ряду.

При исследовании влияния растворителя на величину (ρ_r), главным образом, рассматривались вопросы, связанные с межмолекулярным взаимодействием реагентов со средой [3]. Нам представляется, что наряду с этим необходимо также учитывать влияние поляризации среды в ходе реакций, которая может существенно влиять на ширину спектра констант скорости реакций и соответственно на значение ρ_r .

аналогично проявлению эффекта нивелировки. Такой механизм воздействия среды может оказаться вполне весомым при использовании растворителей, сильно различающихся вязкостью, степенью ассоциированности и соответственно молекулярно-релаксационными свойствами.

Таким образом, для химических процессов в жидкой фазе в определенных условиях в кинетическом режиме кинетика реакций тесно связана с динамикой молекулярных движений и соответственно структурными особенностями среды.

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՒՄ ՄԻՋԱՎԱՅՐԻ ԲԵՎԵՌԱՑՄԱՆ ԴԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Լ. Ա. ԹԱՎԱԴԻԱՆ

Դիտարկված է հեղուկ միջավայրի կառուցվածքա-ֆիզիկական առանձնահատկությունների ազդեցությունը կինետիկ ռեժիմում ընթացող քիմիական ռեակցիայի վրա: Առաջարկվող մոտարկման սահմաններում, որը հաշվի է առնում միջավայրի օրիենտացիոն բևեռացումը քիմիական ռեակցիայի ամբողջ կոորդինատում, բացահայտված են հետևյալ երևույթները՝ բևեռացին մոլեկուլների միջև քիմիական ռեակցիայի արագության վրա միջավայրի բեվեռացման ազդեցության բացակայությունը, ռեակցիաների արագության հաստատունների արենիության պարամետրերի անոմալ ցածր արժեքները, կոմպենսացիոն էֆեկտը, ռեակցիայի միջավայրի փոփոխման ժամանակ ռեակցիոնունակության նիվելիռացումը:

ON ROLE OF POLARIZATION OF THE MEDIUM IN A CHEMICAL REACTION

L. A. TAVADIAN

It has been discussed an influence of the structural-physical peculiarities of the liquid phase on a chemical reaction, which proceeds in the kinetic regime. The following phenomena have been explained within the limits of the approach supposed: the absence of the medium polarity influence on the chemical reaction rate between the polar molecules, anomalous low values of the Arrhenius parameters of the reaction rate constants, the compensating effect, the levelling of the reactivity on the change of the reaction medium.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Тавадян Л. А., Мардоян В. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1986, т. 5, № 10, с. 1377.
2. Тавадян Л. А. — Свободно-радикальные реакции в гетерогенном катализе и инициировании жидкофазного окисления органических соединений. Автореферат дисс. на соис. ур. ст. докт. хим. наук. Москва, ИХФ АН СССР, 1988, с. 324.
3. Энтелис С. Г., Тигер Р. П. — Кинетика реакций в жидкой фазе. Химия, М., 1973.
4. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1985, т. 4, № 8, с. 1107.

5. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1985, т. 4, № 7, с. 954.
6. Дебай П. — Полярные молекулы, М., ГОНТИ, 1931.
7. Дзюба С. А., Цветков Ю. Д. — ЖСХ, 1987, т. 28, № 3, с. 15.
8. Дзюба С. А., Кригер Ю. Г., Семенов А. Р., Эргашов У. У. — Хим. физика, 1988, т. 7, № 6, с. 752.
9. Ахатов А. Ю. — Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М., Изд. «Стандартов», 1972, с. 209.
10. Лебедев Я. С., Цветков Ю. Д., Воеводский В. В. — Кин. и кат., 1960, т. 1, № 3, с. 496.
11. Быстрицкая Е. В., Карпунин О. Н., Карпович Т. С. — ДАН СССР, 1977, т. 235, № 3, с. 607.
12. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. — Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., Наука, 1982, 358 с.
13. Денисов Е. Т. — Кин. и кат., 1987, т. 17, с. 3.
14. Гаммет Л. Р. — Физическая органическая химия. М., Мир, 1972, 534 с.

Армянский химический журнал, т. 44, № 1, стр. 15—19 (1991 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183+543.544

ХЛОРИД АЛЮМИНИЯ КАК АДСОРБЕНТ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

А. М. КАЛПАКЯН и А. К. ТАРОЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 14 III 1989

Исследованы газохроматографические свойства хлорида алюминия в чистом виде и нанесенном на силохром. Специфичность адсорбента оценена по разности дифференциальных теплот адсорбции ароматических и нормальных углеводородов. Установлена возможность применения $AlCl_3$, нанесенного на силохром, для газохроматографического разделения смесей легких, ароматических углеводородов и изомерных галогенпроизводных бутена.

Рис. 3, библиограф. ссылок 9.

Исследование адсорбционных и газохроматографических свойств неорганических солей, как в чистом виде, так и нанесенных на разные носители, показывает, что они проявляют высокую селективность, чувствительны к структурным параметрам анализируемых молекул адсорбентов и успешно применяются при разделении и идентификации сложных смесей, состоящих из соединений с близкими физико-химическими свойствами [1—7].

Ранее нами были изучены газохроматографические свойства хлоридов и сульфатов ряда двухвалентных металлов [3—6].

В настоящей работе представлены сравнительные газохроматографические свойства хлорида трехвалентного алюминия с хлоридами Ni, Co, Ba [3]. Исследованы газохроматографические свойства хлорида алюминия как в чистом виде, так и нанесенного на силохром.