

А. К. ПИКАЕВ, Г. К. СИБИРСКАЯ, С. А. КАБАКЧИ

## О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СОЛЬВАТИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНА В ОБЛУЧЕННОМ МЕТИЛОВОМ СПИРТЕ

(Представлено академиком В. И. Спицыным 11 XI 1970)

Реакционная способность сольватированного электрона ( $e_s^-$ ) в облученной воде исследована весьма детально (<sup>1</sup>). Однако в литературе имеются лишь отрывочные сведения о реакционной способности этой частицы в других жидкостях. В частности, в случае метилового спирта измерены абсолютные константы скорости реакций  $e_s^-$  лишь с  $H^+$ ,  $O_2$ , хлористым бензилом и нафталином (<sup>2, 3</sup>). Очевидно, это затрудняет решение вопроса о влиянии природы растворителя на скорость реакций  $e_s^-$ . Нами определены константы скорости реакций  $e_s^-$  с рядом акцепторов в метиловом спирте.



Рис. 1. Оциллограмма спада оптического поглощения  $e_s^-$  при 650 мμ в метаноле, содержащем 0,1 мол/л КОН и  $5 \cdot 10^{-4}$  мол/л  $NO_2^-$ , после прохождения импульса электронов длительностью  $\sim 2,2$  мсек (доза за импульс  $\sim 3 \cdot 10^{17}$  эв/мл). Расстояние между точками равно 1 мсек.

Измерения проводились методом импульсного радиолиза с оптической регистрацией короткоживущих частиц. Применялась установка, описанная в работе (<sup>4</sup>). Разрешающая способность регистрирующей схемы установки составляла  $\sim 0,15$  мсек., что обеспечивало неискаженную передачу сигнала продолжительностью более 0,7 мсек. Энергия электронов, генерируемых линейным ускорителем У-12, была равна  $\sim 4$  Мэв, а длительность импульса — примерно 2,2 мсек. Методика экспериментов и способ

очистки метанола изложены в нашей работе (<sup>5</sup>). Все использованные реактивы, за исключением КОН, перед употреблением очищались перекристаллизацией или перегонкой. Едкое кали было марки х.ч. и дополнительной очистке не подвергалось. Растворы перед облучением насыщались аргоном или вакуумировались.

По нашим данным (<sup>5</sup>), время жизни  $e_s^-$  в нейтральном метаноле составляет 2—3 мсек. Это сильно усложняет определение констант скорости реакций  $e_s^-$  с акцепторами в указанной среде. Поэтому измерения были выполнены со щелочным метанолом, где время жизни  $e_s^-$  существенно больше (<sup>5</sup>). Константы скорости рассчитывались на основании кинетики исчезновения оптического поглощения  $e_s^-$  в присутствии акцепторов. Во всех случаях спад поглощения  $e_s^-$  происходил в процессе псевдопервого порядка. Как правило, кинетика спада наблюдалась в максимуме полосы  $e_s^-$  (640—650 мμ). Опыты проводились также с использованием длин волн 600, 800 и 850 мμ. Были получены одинаковые результаты. На рис. 1 в качестве примера показана оциллограмма спада оптического поглощения  $e_s^-$  при 650 мμ в метаноле, содержащем 0,1 мол/л КОН и  $5 \cdot 10^{-4}$  мол/л  $NO_2^-$ , а на рис. 2 — линейная анаморфоза этого спада.

Обычно доза за импульс была равна  $\sim 3 \cdot 10^{17}$  эв/мл. Применялись также меньшие дозы за импульс (до  $\sim 10^{17}$  эв/мл). Было найдено, что варьирование дозы не оказывает влияния на скорость реакций  $e_s^-$ . Это является дополнительным подтверждением того, что процесс гибели  $e_s^-$

протекает по закону псевдопервого порядка. В расчеты констант вносила поправка на исчезновение  $e_s^-$  в щелочном метаноле в отсутствие акцепторов, при этом использовались результаты работы (5).

В табл. 1 приведены измеренные нами константы скорости реакций  $e_s^-$ . Константа скорости реакции  $e_s^-$  с нафталином определялась ранее в (3), по данным которой эта константа составляет  $\sim 2 \cdot 10^9$  л/моль·сек.

Из числа констант, проведенных в табл. 1, в случае воды известны (см. (1)) константы скорости реакций  $e_s^-$  с  $NO_3^-$  ( $8,5 \cdot 10^8$  л/моль·сек),  $NO_2^-$  (от  $3,2 \cdot 10^9$  до  $4,6 \cdot 10^9$  л/моль·сек), хлорацетат-ионом ( $8,5 \cdot 10^9$  л/моль·сек при pH 11), с ацетоном ( $6,9 \cdot 10^9$  л/моль·сек при pH 11 и  $5,2 \cdot 10^9$  л/моль·сек при pH 14) и нафталином ( $5,4 \cdot 10^9$  л/моль·сек при pH 11). Как видно, в метаноле все исследованные нами акцепторы реагируют с  $e_s^-$  с меньшей скоростью, чем в воде. При этом наибольшее различие проявляется для ионов  $NO_2^-$  и  $NO_3^-$ .

Согласно (6), в воде скорость многих реакций  $e_s^-$  лимитируется диффузией. Для таких реакций константы скорости  $K_{\text{диф}}$  в случае ионов можно рассчитать по уравнению Дебая (7):

$$K_{\text{диф}} = \frac{4\pi(r_{e_s^-} + r_X)(D_{e_s^-} + D_X)N}{1000} \times \left\{ \frac{Z_{e_s^-} Z_X e^2}{(r_{e_s^-} + r_X) \epsilon k T} / \left( \exp \left[ \frac{Z_{e_s^-} Z_X e^2}{(r_{e_s^-} + r_X) \epsilon k T} \right] - 1 \right) \right\}, \quad (1)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная среды,  $(D_{e_s^-} + D_X)$  — сумма коэффициентов диффузии  $e_s^-$  и акцептора X,  $(r_{e_s^-} + r_X)$  — сумма радиусов  $e_s^-$  и X (8),  $Z_{e_s^-}$  и  $Z_X$  — заряды  $e_s^-$  и акцептора.

Таблица 1  
Константы  $k$  скорости реакций сольватированного электрона в метиловом спирте при комнатной температуре

Акцептор	Концентрация, $M \cdot 10^{-4}$	Среда (M КОН)	$k$ , л/моль·сек
$NO_3^-$	5	0,01	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^9$
	5	0,1	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^9$
	8	0,1	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^9$
$NO_2^-$	5	3	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^9$
	5	0,1	$(4,1 \pm 0,6) \cdot 10^8$
	8	0,1	$(5,8 \pm 0,6) \cdot 10^8$
$ClCH_2COO^-$	5	0,01	$(3,5 \pm 0,4) \cdot 10^8$
	3	0,1	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^9$
Дифенил	5	0,1	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^9$
	3	0,1	$(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^9$
Нафталин	3	0,1	$(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^9$
	5	0,01	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^9$

оценено косвенным путем в работе (9). Оно равно  $\sim 2,5$  А. Величина  $D_{e_s^-}$  неизвестна. В первом приближении можно принять, что отношение коэффициентов диффузии  $e_s^-$  в воде и метаноле равно отношению коэффициентов диффузии анионов (например, галогенид-ионов) в этих жидкостях. Поскольку  $D_{e_s^-}$  в воде составляет  $4,75 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек (10), а отношение коэффициентов диффузии  $Cl^-$ ,  $Br^-$  и  $J^-$  в метаноле и воде равно в среднем 0,73 (11), то в метаноле  $D_{e_s^-} = 3,5 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек. Это значение и было

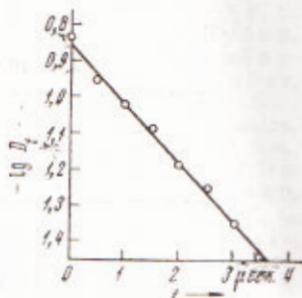


Рис. 2. Линейная анаморфоза спада оптического поглощения  $e_s^-$  в метаноле в условиях, приведенных на рис. 1.  $D_1$  — оптическая плотность в период времени  $t$

Если сольватированный электрон взаимодействует с электронейтральной молекулой, то уравнение (1) трансформируется к виду:

$$K_{\text{диф}} = 4\pi(r_{e_s^-} + r_X) \times (D_{e_s^-} + D_X)N / 1000. \quad (2)$$

Рассчитаем с помощью уравнений (1) и (2) диффузионные предельные значения констант скорости реакций  $e_s^-$  с некоторыми акцепторами в метиловом спирте. Для этого необходимо знать величины  $r_{e_s^-}$ ,  $D_{e_s^-}$ ,  $r_X$  и  $D_X$ . Значение  $r_{e_s^-}$  было

использовано в расчетах  $K_{\text{диф}}$ . Величины радиусов  $O_2$ ,  $NO_3^-$  и  $NO_2^-$  были взяты из литературы (<sup>9-12</sup>). Радиус иона  $H^+$  в метаноле, по оценке (<sup>9</sup>), равен 1,35 Å. Коэффициенты диффузии  $H^+$ ,  $NO_3^-$  и  $NO_2^-$  были вычислены из ионных подвижностей (<sup>14, 15</sup>). Коэффициент диффузии  $O_2$  был рассчитан по формуле Уилки — Чанга (<sup>14, 15</sup>):

$$D = 7,4 \cdot 10^{-8} T (xM)^{0,5} \eta v_0^{0,6}, \quad (3)$$

где  $T$  — абсолютная температура,  $M$  и  $\eta$  — соответственно молекулярный вес и вязкость (в сиз) растворителя,  $v_0$  — молярный объем диффундирующего вещества (для  $O_2$  он равен 27,9 см<sup>3</sup>/моль (<sup>15</sup>)) и  $x$  — эмпирический

Таблица 2  
Величины  $K_{\text{диф}}$  для реакций  $e_s^-$  в метаноле

Акцептор	$r_x$ , Å	$D_x$ , (см <sup>2</sup> /сек)	Константа скорости, л/моль·сек	
			экспериментальное значение	$K_{\text{диф}}$
$O_2$	1,6	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{10(2)}$	$2,4 \cdot 10^{10}$
$H^+$	1,35	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{10(2)}$	$9,4 \cdot 10^{10}$
$NO_3^-$	1,4	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{9*}$	$8,8 \cdot 10^8$
$NO_2^-$	1,1	$1,35 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{8*}$	$5,7 \cdot 10^8$
$ClCH_2COO^-$	2,65	$0,8 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{8*}$	$2,2 \cdot 10^9$

\* По данным настоящей работы (0,01 или 0,1 М раствор КОН в метаноле).

коэффициент (для  $CH_2OH$  он составляет 1,9).  $D_{O_2}$  оказался равным  $4,3 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек. Для хлорацетат-иона  $r_x$  находили, исходя из длин связей (<sup>16</sup>), а  $D_x$  оценивали тем же путем, что и  $D_{e^-}$  (коэффициент диффузии  $ClCH_2COO^-$  в воде, рассчитанный из ионной подвижности (<sup>17</sup>), равен  $1,1 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек).

Результаты расчетов  $K_{\text{диф}}$  для пяти акцепторов сведены в табл. 2. В случае других акцепторов, для которых константы скорости реакций с  $e_s^-$  известны, провести подобные расчеты не представляется возможным в связи с отсутствием данных о величинах  $D_x$ .

Из табл. 2 видно, что экспериментальные значения\* констант скорости реакций  $e_s^-$  с  $O_2$ ,  $NO_3^-$  и  $NO_2^-$  близки к рассчитанным величинам  $K_{\text{диф}}$ . Сходное явление имеет место и для реакций  $e_s^-$  с этими акцепторами в воде (<sup>6, 18</sup>). Однако для  $H^+$  и  $ClCH_2COO^-$  экспериментальные величины констант гораздо меньше  $K_{\text{диф}}$ . То же самое наблюдается и в случае воды (<sup>18, 19</sup>). Таким образом, в метаноле константы скорости реакций  $e_s^-$  характеризуются величинами, близкими к значениям  $K_{\text{диф}}$ , для тех же растворенных веществ, что и в воде. Для таких растворенных веществ абсолютные константы скорости реакций  $e_s^-$  с анионами в метиловом спирте вследствие в основном более низкой диэлектрической постоянной этой жидкости существенно меньше, чем в воде. В данных растворителях различия в реакционной способности  $e_s^-$  относительно электронейтральных молекул выражены в значительно меньшей степени, поскольку здесь эти различия определяются преимущественно величинами  $D_{e^-}$  и  $D_x$ , которые при переходе от воды к метанолу изменяются сравнительно мало. Для катионов скорости реакций  $e_s^-$ , лимитируемые диффузией, из-за

\* В нейтральном метаноле константы скорости реакций  $e_s^-$  с анионами из-за кинетического солевого эффекта должны быть несколько меньше, чем в метаноле, содержащем щелочь. В частности, нами найдено, что в нейтральном метаноле  $K(e_s^- + NO_3^-) = 9,2 \cdot 10^8$  л/моль·сек ( $\pm 50\%$ ).

меньшей величины с метилового спирта должны быть больше в этой жидкости, чем в воде. Однако это предположение требует экспериментального подтверждения.

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Институт электрохимии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
12 X 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. К. Пикаев, Сольватированный электрон в радиационной химии, «Наука», 1969. <sup>2</sup> I. A. Taub, D. A. Harter et al., *J. Chem. Phys.*, **41**, 979 (1964). <sup>3</sup> F. S. Dainton, J. P. Keene et al., *Proc. Chem. Soc.*, 1964, 265. <sup>4</sup> В. Н. Шубин, В. А. Жигунов и др., *ДАН*, **174**, 416 (1967). <sup>5</sup> А. К. Пикаев, Г. К. Сибирская, С. А. Кабакчи, *Хим. высоких энергий*, **5**, № 6 (1971). <sup>6</sup> M. Anbar, E. J. Hart, *Adv. in Chem. Ser.*, **81**, 79 (1968). <sup>7</sup> P. Debye, *Trans. Electrochem. Soc.*, **82**, 265 (1942). <sup>8</sup> M. Eigen, W. Kruse et al., *Progress in Reaction Kinetics*, London, **2**, 1964, p. 287. <sup>9</sup> C. V. Buxton, F. S. Dainton, A. Hammerli, *Trans. Farad. Soc.*, **63**, 1191 (1967). <sup>10</sup> K. H. Schmidt, W. L. Buck, *Science*, **151**, 70 (1966). <sup>11</sup> M. Barak, H. Hartley, *Zs. phys. Chem.*, **165**, 272 (1933). <sup>12</sup> L. M. Dorfman, M. S. Matheson, *Progress in Reaction Kinetics*, London, **3**, 1965, p. 238. <sup>13</sup> E. C. Evers, A. G. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1739 (1951). <sup>14</sup> C. R. Wilkie, P. Chang, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **4**, 264 (1955). <sup>15</sup> D. M. Himmelblau, *Chem. Rev.*, **64**, 527 (1964). <sup>16</sup> Справочник химика, **4**, Л.—М., 1963, стр. 352, 384. <sup>17</sup> В. Е. Conway, *Electrochemical Data*, Amsterdam, 1952, p. 145. <sup>18</sup> M. S. Matheson, L. M. Dorfman, *Pulse Radiolysis*, Cambridge (USA), 1969, p. 107. <sup>19</sup> M. Anbar, E. J. Hart, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3700 (1967).