

УДК 541.124+530.145.6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. М. ДУБИНСКАЯ, П. Ю. БУТЯГИН

ТУННЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ В РЕАКЦИЯХ $H + RH = R^\cdot + H_2$
ПРИ 100—150° К

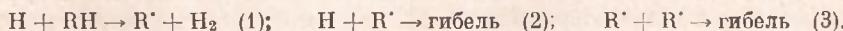
(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 29 XII 1972)

Константы скорости реакций атомов водорода с насыщенными углеводородами измерены разными авторами в диапазоне 300—800° К⁽¹⁾. Для углеводородов с вторичными и третичными атомами углерода энергия активации реакции $H + RH = R^\cdot + H_2$ не превышает 5—8 ккал·моль⁻¹ и можно ожидать, что при снижении температуры до 100° К кинетические закономерности реакции будут определяться квантово-механическими эффектами^(2, 3). Ниже изложены результаты измерений и расчетов кинетических констант реакции передачи атома водорода в интервале 100—150° К.

Реакцию проводили в гетерогенных условиях. Чтобы увеличить чувствительность метода и избежать диффузионных осложнений, пелетучие насыщенные соединения RH — линейные макромолекулы строения $\sim((CH_3)_2C-CH_2)_n\sim$ и $\sim(CH_2-CH_2-O)_n\sim$ наносили в небольшом количестве (около монослоя) на поверхность высокодисперсного аэросила ($S \approx 180 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Атомы H (или D) генерировали в газовой фазе высокочастотным разрядом. Объемную концентрацию атомов водорода в газовой фазе и концентрацию продуктов реакции — радикалов R^\cdot — измеряли методом электронного парамагнитного резонанса. Методика приготовления образцов, схема установки и спектры э.п.р. радикалов R^\cdot описаны в^(4, 5). Основные параметры реакционной системы следующие: внутренний диаметр терmostатированной кварцевой реакционной трубки, расположенной в резонаторе э.п.р. спектрометра, 9 мм, высота слоя вещества 2—8 мм, общее количество органического вещества в резонаторе 1—3 мг, расстояние от зоны разряда до образца 20 см, включая два «колена», предназначенные для экранирования образца от у.-ф. излучения, давление молекулярного водорода 1—2 тор, точность поддержания температуры $\pm 1,5^\circ$.

В контрольных опытах температуру измеряли двумя термопарами, установленными в слое вещества и снаружи реакционной трубки. Максимальная разность температур достигала 7° при 100° К. При измерениях скорости реакции пользовались только наружной термопарой, но при этом учитывали перепад, соответствующий заданной температуре. Предварительно было установлено, что константа скорости реакции сохраняется постоянной при увеличении толщины слоя вещества внутри реакционной трубки от 2 до 8 мм и при увеличении длины терmostатированной части трубы над образцом от 7 до 12 см. Можно полагать поэтому, что как в газовой фазе над образцом, так и в слое вещества отклонения от теплового равновесия незначительны.

При бомбардировке атомами водорода насыщенных соединений RH возможны следующие реакции:



В полизобутилене продуктами реакции (1) являются радикалы $-(CH_3)_2C-\dot{CH}-C(CH_3)_2-$, а в полиэтиленоксиде $-O-\dot{CH}-CH_2-$. Факт отрыва атома водорода надежно подтверждается неизменностью спектра э.п.р. радикалов R^\cdot при взаимодействии полимера с атомами H и D .

При низкой температуре и малой продолжительности опыта реакциями (2) и (3) можно пренебречь и тогда $d[R^\cdot]/dt = k[H][RH]$, где k — константа скорости реакции (1), см³/сек, [H] — концентрация атомов водорода в газовой фазе, см⁻³ [R[·]] и [RH] — концентрации радикалов R[·] и реакционноспособных связей C—H, выраженные в одних и тех же единицах. При расчетах принято, что в каждом звене полизобутилена и полиэтиленокси-

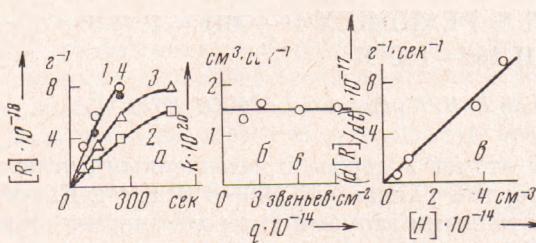


Рис. 1. Реакция атомов водорода с полизобутиленом (а, б) и полиэтиленоксидом (в). а — кинетические кривые при 99° К: 1 — 1,5 и 2,8; 2 — 3 и 1,1; 3 — 6 и 1,8; 4 — 9 и 3,2 (значения $q \cdot 10^{-14}$ звеньев/см² и $(H) \cdot 10^{-14}$ см⁻³ соответственно); б — зависимость k от q ; в — зависимость скорости реакции от концентрации атомов водорода, $q = 9 \cdot 10^{14}$ звеньев/см², $T = 123^\circ$ К

да, нанесенных на поверхность силикагеля, количество связей C—H, участвующих в реакции, равно соответственно одной и двум.

На рис. 1а представлены кривые накопления радикалов R[·] при взаимодействии атомов водорода с полизобутиленом. Тангенс угла наклона начального линейного участка кинетических кривых равен скорости реакции (1). Кривые 1—4 соответствуют образцам, отличающимся друг от друга количеством полимера, нанесенного на аэросил (q , звеньев·см⁻²) и различным концентрациям атомов H в газовой фазе. Результаты расчетов константы скорости во всех этих опытах показаны на рис. 1б в координатах k_1 , q . При $q < 10^{15}$ см⁻² константа скорости не зависит от q ; следовательно, во всех образцах полимер равномерно нанесен на поверхность аэросила и все звенья цепи доступны для реакции. В этом же диапазоне значений q удельная поверхность образцов, измеренная методом БЭТ, близка к удельной поверхности аэросила. На рис. 1в показана зависимость скорости реакции (1) для полиэтиленоксида от концентрации атомов водорода в газовой фазе. Скорость реакции прямо пропорциональна объемной концентрации атомов H. Данные рис. 1б, в подтверждают достоверность расчетов константы скорости реакции (1) по начальным участкам кинетических кривых.

На рис. 2 представлены результаты измерений скорости реакции атомов водорода с полизобутиленом (рис. 2а) и с полиэтиленоксидом (рис. 2б) при 99, 123 и 145° К. Значения констант скорости см. в табл. 1; $k_{99^\circ\text{K}}$ (ПИБ) и $k_{123^\circ\text{K}}$ (ПЭО) рассчитаны по рис. 1б, в. При 145° К из-за значительного увеличения скорости реакции и сокращения продолжительности линейного участка точность определения константы скорости сравнительно мала.

Каждая энергия активации, вычисленная по данным табл. 1, равна 2 ккал/моль для полизобутилена и 1,2 ккал/моль для полиэтиленоксида. Столь низкие значения температурного коэффициента реакции в диапазоне 100—150° К можно объяснить значительным вкладом в скорость процесса туннельной передачи атома водорода. Критическая температура, ниже которой необходимо учитывать квантовомеханические эффекты (туннельное прохождение и надбарьерное отражение) определяется соотношением

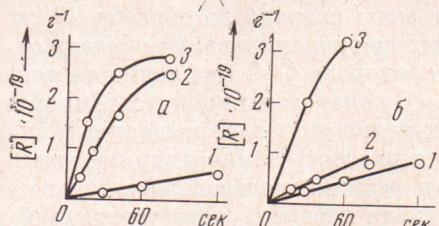


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от температуры для полизобутилена (а) и полиэтиленоксида (б). $q = 9 \cdot 10^{14}$ звеньев/см². 1 — 99, 2 — 123 и 3 — 145° К.

Значения [H] приведены в табл. 1

величин $\frac{E_0}{RT}$ и β , где $\beta = \frac{\pi d}{\hbar} \sqrt{2\mu E_0}$, E_0 — высота барьера, d — его полуширина, μ — эффективная масса, \hbar — постоянная Планка, R — газовая постоянная. При $\frac{E_0}{RT} > \beta$ или, что то же, при $T < T_{kp} = \frac{E_0}{\beta R}$ преобладает туннельное проникновение через барьер (^{2, 3}).

Для реакций атомов водорода с насыщенными углеводородами при высокой температуре высота барьера составляет примерно 6 ккал·моль⁻¹ (¹);

Таблица 1

Константы скорости реакции атомов водорода с полизобутиленом и полиэтиленоксидом (по данным рис. 2)

№	T-ра, °К	Полизобутилен		Полиэтиленоксид	
		[H]·10 ⁻¹⁴ , см ⁻³	Ig k + 20	[H]·10 ⁻¹⁴ , см ⁻³	Ig k + 20
1	99	3,2	0,2	1,1	0,5
2	123	4,5	1,0	1,1	0,9
3	145	3,6	1,4	4,5	1,1

полупирина барьера близка, по-видимому, к 0,5—0,6 Å. Отсюда $\beta \approx 20$ и критическая температура $T_{kp} = \frac{6000}{1,98 \cdot 20} \approx 150$ °К. Следовательно, рабочий диапазон температур расположен ниже T_{kp} .

Можно предположить, что при бомбардировке поверхности атомами водорода из газовой фазы реакция происходит «с удара». Атомы водорода характеризуются Максвелл — Больцмановским распределением по энергиям, а связи C—H реагирующих молекул находятся в основном состоянии (при $T < 150$ °К $hv_0 \gg kT$, где $v_0 \approx 8 \cdot 10^{13}$ см⁻¹). При $T < T_{kp}$ выражение для константы скорости реакции имеет вид (^{2, 3}), см. также обзор (⁸)).

$$k = Z_t \int_0^{\infty} \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) W(E) dE. \quad (I)$$

Здесь Z_t — частота столкновений с барьером, равная частоте соударений атомов водорода со связями C—H, умноженной на число валентных колебаний связи C—H за время одного соударения ($\sigma v_0/v$, где v — скорость теплового движения атомов H, $\sigma = 2r_0$; для атомов водорода $r_0 = 0,37 \cdot 10^{-8}$ см). В первом приближении можно записать

$$dZ_t = \frac{\sigma v_0}{v} \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) v dv;$$

отсюда частота ударов о барьер по порядку величины равна: $Z_t \approx \frac{1}{2} \pi \sigma^3 v_0 \approx 5 \cdot 10^{-11}$ см³/сек.

Функция $W(E)$ в уравнении (I) — это вероятность прохождения барьера высотой E_0 для частиц с энергией E . Вид функции $W(E)$ и, далее, вид зависимости константы скорости от температуры в области $T < T_{kp}$ определяются формой потенциального барьера реакции. Таким образом, при расчетах величины константы скорости по уравнению (I) необходимо задаться формой барьера, его высотой и шириной.

На рис. 3 (сплошные кривые) приведены результаты расчетов зависимости константы скорости реакции передачи атома водорода от температуры для случаев сравнительно крутого и пологого одномерных симметричных барьеров. В качестве крутого выбран параболический барьер (расчет по уравнению Белла (⁹)), а пологого — барьер Эккарта (расчет по уравнению (11) работы (²); см. также численные решения (^{3, 10})). Экспериментальные значения констант скорости отмечены кружками. Для параболического барьера (рис. 3а, б) при $T \ll T_{kp}$ скорость реакции практически не зависит от температуры. Параметры барьера, соответствующие

расчетным кривым, проходящим через экспериментальные точки, следующие: полизобутилен $E_0 = 6$ ккал, $d = 0,65 \text{ \AA}$; полиэтиленоксид $E_0 = 6,7$ ккал, $d = 0,57 \text{ \AA}$. Высота барьера удовлетворительно согласуется с величиной энергии активации аналогичных реакций в газовой фазе ⁽¹⁾.

В случае барьера Эккарта (рис. 3в, г), для того чтобы приблизить расчетную кривую к экспериментальным значениям константы скорости, нужно предположить, что барьер неправдоподобно высок ($E_0 =$

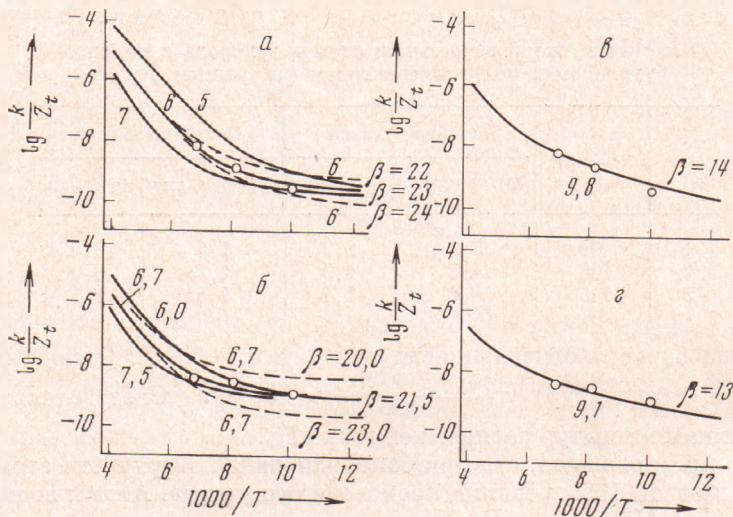


Рис. 3. Результаты расчетов зависимости константы скорости от температуры. а, б — параболический барьер, в, г — барьер Эккарта. а, в — полизобутилен, б, г — полиэтиленоксид. Цифры у кривых соответствуют значениям высоты барьера E_0 (ккал/моль)

$= 9-10 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) и узок ($d = 0,3 \text{ \AA}$). Таким образом, величина константы скорости и вид зависимости ее от температуры удовлетворительно объясняются туннельным механизмом передачи атома водорода, причем параметры сравнительно крутого параболического барьера значительно ближе к ожидаемым значениям E_0 и d , чем параметры более пологого барьера Эккарта.

При измерениях и расчетах скорости реакции существуют различные источники ошибок: неточность оценки концентраций методом э.п.р., пре-небрежение адсорбцией атомов водорода, приближения при интегрировании уравнения (I), несимметричность реальных барьеров и др.; поэтому экспериментальные и расчетные значения констант скорости фактически определены с точностью до порядка величины. Однако небольшим изменениям параметров барьера всегда отвечают резкие изменения константы скорости, и возможные ошибки при оценках E_0 и d не могут быть большими.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
30 XI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Кондратьев, Константы скорости газовых реакций. Справочник, «Наука», 1970.
- ² В. И. Голданский, ДАН, 124, 1261 (1959).
- ³ H. S. Johnston, D. Rapp, J. Am. Chem. Soc., 83, 1 (1961).
- ⁴ А. М. Дубинская, Л. И. Душкина, Высокомолек. соед., А14, 1467 (1972).
- ⁵ А. М. Дубинская, Высокомолек. соед., Б14, 783 (1972).
- ⁶ О. Е. Якимченко, Ya. S. Lebedev, Intern. J. Radiation Phys. Chem., 3, 17 (1974).
- ⁷ R. I. Le Roy, K. A. Quickert, D. I. Le Roy, Trans. Farad. Soc., 66, 2997 (1970).
- ⁸ E. F. Caldin, Chem. Rev., 69, 135 (1969).
- ⁹ R. P. Bell, Trans. Farad. Soc., 54, 1 (1959).
- ¹⁰ H. S. Johnston, I. Heicklen, J. Phys. Chem., 66, 532 (1962).