

УДК 547.217.8+546

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Д. РАЗУМОВСКИЙ, Г. Е. ЗАИКОВ

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ДОЛГОЖИВУЩИХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ
КОМПЛЕКСОВ ПО ВЛИЯНИЮ БОЛЬШОГО ИЗБЫТКА ОДНОГО
ИЗ РЕАГЕНТОВ НА КИНЕТИКУ БИМОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕАКЦИИ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 20 IV 1973)

Последние годы отмечены заметным прогрессом в исследовании деталей элементарных процессов в газовой фазе. В числе новых фактов следует упомянуть обнаружение различных типов реакционных актов: срыва, рикошета, образования долгоживущих промежуточных комплексов и др. (1-3).

Экспериментальные методы исследования деталей реакционного акта в жидкой фазе значительно менее разработаны и о получении данных, прямо или косвенно подтверждающих существование аналогичных типов реакционных актов в растворе, ранее не сообщалось. Между тем сведения о протекании реакции через стадию долгоживущего комплекса или без его образования можно получить, исследуя кинетику бимолекулярной реакции в растворе при больших избытках одного из реагирующих соединений. В основе такого метода лежат следующие предположения: в тех случаях, когда протекание реакции не изменяет равновесного распределения молекул по энергиям, ее можно представить схематически в виде:



где A^* — активированная молекула реагента (или $B \xrightleftharpoons[A]{k_p} [B \dots A] \rightarrow$ продукты, но поскольку обе схемы эквивалентны, ниже обсуждается только одна из них).

По смыслу, если A и B в основном состоянии не образуют комплексов друг с другом, протекание реакции между ними с образованием промежуточного комплекса означает возникновение сил сродства между A^* и B , в то время как сродство к молекулам другого сорта (растворитель, вещества, присутствующие в системе, продукты реакции и др.) отсутствует, т. е. это сродство специфично. Следует ожидать, что в случае существования лабильного промежуточного комплекса $[A \dots B]$, который имеет довольно рыхлую электронную структуру, молекулы, входящие в комплекс, должны сохранить частичное сродство к молекулам реагента — партнера. Как следствие этого, встреча $[A \dots B]$ с A или B может привести к распаду части промежуточных комплексов



Кинетически это должно проявиться в том, что при достаточно большом увеличении концентрации одного из реагентов, скорость реакции окажется меньше ожидаемой величины, рассчитанной из бимолекулярного уравнения. Если использовать в качестве меры эффекта изменение наблюдаемой константы скорости ($k_{\text{набл}}$), то в простейшем случае, когда при использовании различных концентраций A и B в течение всего времени

опыта в системе поддерживаются стационарные условия ($A = \text{const}$ и $B = \text{const}$), $k_{\text{набл}}$ будет связана с концентрацией исходных продуктов и константами элементарных стадий следующим образом.

1) Когда промежуточного комплекса нет или время его жизни мало

$$k_{\text{набл}} = K_p k_1 = \text{const.}$$

т.е. $k_{\text{набл}}$ не зависит от A и B при всех концентрациях A и B .

2) Если реакция идет с образованием промежуточного комплекса и сделанные предположения справедливы

$$k_{\text{набл}} = \frac{K_p k_1 k_2}{k_2 + k_3 [A]}.$$

В этом случае $1/k_{\text{набл}}$ должна быть линейной функцией от $[A]$.

Ограниченностю наших знаний о деталях реакционного акта не позволяет считать изложенное выше более чем рабочим предположением, которое очень легко поддается экспериментальной проверке при наличии под-

Таблица 1

Зависимость константы скорости от концентрации углеводорода (мл/л) в системе. Условия опыта: 20° С, $CCl_4 = 20$ мл, скорость продувания смеси $O_2 + O_3 = 100$ мл/мин

Углеводород	$[O_3] \cdot 10^3$			$k_{\text{набл}}$, мл/л·сек	$K_p k_1$, мл/л·сек
	вход	выход	[RH]		
Циклогексан	1,03	0,897	0,44	0,0168	0,0182
		0,805	0,82	0,0182	
		0,705	1,23	0,0179	
		0,647	1,64	0,0182	
		0,604	2,05	0,0184	
n-Гексан	1,08	0,909	0,294	0,019	0,0192
		0,809	0,598	0,0182	
		0,728	0,880	0,0182	
		0,605	1,52	0,0175	
		0,979	0,039	0,145	
3-Метилпентан	1,10	0,894	0,078	0,140	0,147
		0,824	0,117	0,135	
		0,723	0,195	0,130	
		0,545	0,390	0,120	

ходящей модельной реакции. В качестве такой модели мы использовали реакцию озона с насыщенными углеводородами. Это простая бимолекулярная реакция, механизм и кинетика которой достаточно хорошо изучены (4-7), а большое разнообразие в строении насыщенных углеводородов позволяли надеяться, что среди представителей этого класса удастся обнаружить как случаи, когда $k_{\text{набл}}$ зависит от $[A]$, так и случаи, когда такая зависимость отсутствует. Следует оговорить, что сами углеводороды, как это следует из давных по растворимости в них озона (8), заметным специфическим средством к озону не обладают. Методика эксперимента описана в наших предыдущих сообщениях (6). Важно отметить, что она позволяла работать в стационарном режиме относительно $[A]$ и $[B]$ в течение каждого опыта, что является необходимым условием выполнения упомянутых зависимостей. Результаты исследования кинетики реакции озона с циклогексаном, n-гексаном и 3-метилпентаном приведены в табл. 1. Значения $K_p k_1$ (соответствуют понятию константы скорости элементарной реакции) получены экстраполяцией экспериментальных значений $1/k_{\text{набл}}$ к нулевой

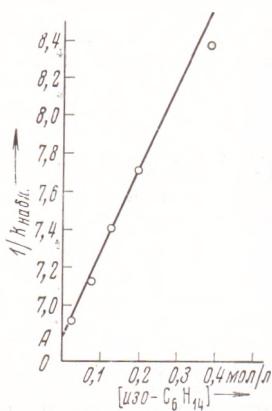


Рис. 1. Зависимость $1/k_{набл}$ от концентрации 3-метилпентана; $20^\circ C$, CCl_4 , $[O_3]=1,1 \cdot 10^3$ мол/л

избытках одного из реагентов (желательно при максимально возможных) позволяет получить ценную информацию о механизме реакции, которую не всегда можно получить другими путями.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Хершбах, Сборн. Исследования с молекулярными пучками, М., 1969, стр. 346. ² В. Н. Кондратьев, Кинетика и катализ, 13, 7 (1972). ³ В. Б. Леонас, Л. Ю. Русин, Хим. высоких энергий, 6, 203 (1972). ⁴ С. С. Schubert, R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., 78, 2044 (1956). ⁵ D. G. Williamson, R. J. Сvetanovic, J. Am. Chem. Soc., 92, 2949 (1970). ⁶ С. Д. Разумовский, А. А. Кефели и др., ДАН, 192, 1313 (1970). ⁷ С. Д. Разумовский, А. А. Кефели, Г. Е. Заиков, Журн. орг. хим., 7, 2044 (1971). ⁸ С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 686.