

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 535.37:542.92

МЕХАНИЗМ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАСПАДЕ 2,2'-АЗОДИИЗОБУТИРОНИТРИЛА В ЖИДКОЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

© 2021 г. В. В. Наумов¹, Г. Ф. Федорова¹, Р. Ф. Васильев¹, В. Д. Кънчева²,
Т. Л. Вепринцев¹, А. В. Трофимов^{1,3*}, О. И. Яблонская¹

¹Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт органической химии с центром фитохимии Болгарской академии наук, София, Болгария

³Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская обл., Россия

*E-mail: avt_2003@mail.ru

Поступила в редакцию 02.07.2020;

после доработки 14.09.2020;

принята в печать 21.09.2020

На основе кинетических данных по нестационарной хемилюминесценции, сопровождающей термический распад 2,2'-азодиизобутиронитрила в бензоле, разработана математическая компьютерная модель детального механизма этого хемилюминесцентного процесса. Модель, включающая 16 элементарных стадий, позволяет оценить константы скорости этих реакций и проиллюстрировать взаимодействие элементарных процессов.

Ключевые слова: 2,2'-азодиизобутиронитрил, кинетика, термическое разложение, хемилюминесценция, математическая модель.

DOI: 10.31857/S0207401X21020126

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее значимые направления использования хемилюминесценции, сопровождающей процессы окисления, относятся к изучению действия активных форм кислорода в разнообразных химических и биологических процессах и системах, а также к исследованию влияния антиоксидантов различной природы на окислительные взаимодействия [1–13]. Часто хемилюминесцентные окислительные процессы легко и удобно инициировать с помощью термического распада инициаторов цепных реакций окисления, среди которых наиболее часто используется 2,2'-азодиизобутиронитрил (АИБН). Необходимо отметить, что АИБН вообще широко применяется в науке и технике как источник свободных радикалов — в процессах радикальной полимеризации, цепного свободнорадикального окисления различных органических субстратов и при тестировании разнообразных химических и биохимических систем. Свободные радикалы, образующиеся при термическом распаде молекулы АИБН, способны участвовать в дальнейших цепных окислительных превращениях, включающих стадии диспропорционирования свободных радикалов, сопровождающиеся образованием электронно-возбужденных продуктов — эмиттеров хемилюминесценции [1–4, 6, 8–10, 12, 13].

В настоящей работе проанализирована возможность применения хемилюминесцентного метода совместно с компьютерным моделированием для детального анализа возможного механизма термического распада АИБН и оценки вкладов в кинетику процесса элементарных реакций с участием свободных радикалов, образующихся из АИБН в жидкой кислородсодержащей среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали кинетику хемилюминесценции бензольных растворов АИБН [3, 14, 15] в концентрации $4 \cdot 10^{-4}$ М при температуре 60 °С. Смесь насыщали кислородом путем барботирования воздуха, поступающего через капилляр. Слабое первичное свечение усиливали за счет переноса энергии на специально вводимый люминофор — 1,10-фенантролин-трис(теноилтрифторацетонат) трехвалентного европия (хелат европия) в концентрации $2 \cdot 10^4$ моль/л [13], испускающий свет в узкой спектральной полосе 613 нм (90% всех квантов люминесценции) [16]. Специальными опытами было установлено, что присутствие хелата европия в использованных концентрациях не влияет на форму кинетических кривых хемилюминесценции. Методика измерения хемилюминесцен-

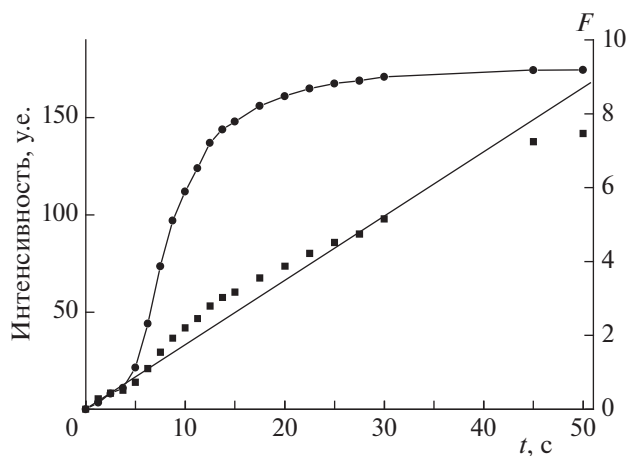


Рис. 1. Кинетическая кривая хемилюминесценции при введении инициатора АИБН в бензол, логарифмическая анаморфоза в координатах $F(t)$ и ее линейная аппроксимация.

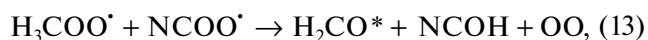
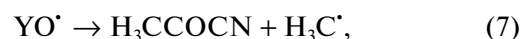
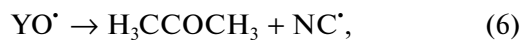
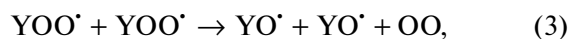
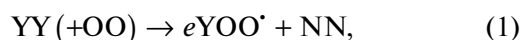
ции и экспериментальная установка описаны в работах [8–10]. Концентрированный бензольный раствор АИБН при помощи микрошприца резко вводили в реакционную ячейку хемилюминесцентной установки, содержащую бензол, с таким расчетом, чтобы конечный объем реакционной смеси составлял 5 мл. Скорость зарождения свободных радикалов ($5.2 \cdot 10^{-9} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$) была рассчитана, исходя из концентрации АИБН [14] и температуры реакционной смеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При резком вводе концентрированного раствора АИБН в реакционную ячейку с бензолом возникало свечение с быстро возрастающей интенсивностью. Типичная кинетическая кривая хемилюминесценции приведена на рис. 1, из которого видно, что в течение 1 мин устанавливается стационарный уровень свечения, тогда как основные изменения интенсивности происходят уже в первые 10 с после ввода АИБН. На том же графике приведена анаморфоза этой кривой, $F(t)$, где $F = \ln\{(J_{st}^{1/2} + J^{1/2})/(J_{st}^{1/2} - J^{1/2})\}$, t — время, J — интенсивность свечения, а J_{st} — ее стационарный уровень, достигаемый при выравнивании скоростей зарождения и расхождения свободных радикалов. Такая форма зависимости интенсивности от времени используется для определения константы скорости (k_t) хемилюминесцентной реакции диспропорционирования перекисных радикалов: $\text{ROO}^\bullet + \text{ROO}^\bullet \rightarrow \text{RO}^* + \text{ROH} + \text{OO}$, где RO^* — продукт реакции в электронно-возбужденном состоянии, впоследствии испускающий фотон. При этом было показано [17], что выполняется соотношение $k_t = A^2/8W$, в котором A — уг-

ловой коэффициент наклона зависимости $F(t)$, а W — скорость образования радикалов $\text{ROO}^\bullet$ (скорость иницирования). Приняв условно линейной зависимость F от t , представленную на рис. 1, можно получить значение $k_t = 7.3 \cdot 10^5 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Однако такой подход правомерен лишь в случае, когда радикалы $\text{ROO}^\bullet$ присутствуют в хемилюминесцентной системе в преобладающем количестве и не участвуют в побочных реакциях. В случае же распада АИБН ситуация выглядит более сложной, поскольку литературные данные указывают на присутствие в реакционной системе целого ряда побочных реакций и нескольких элементарных процессов, приводящих к образованию эмиттеров хемилюминесценции [15].

На основе литературных данных по термическому разложению АИБН [3, 14, 15] нами была принята следующая кинетическая схема возможного механизма процесса:



В данной схеме символом Y обозначен фрагмент $\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{C}$ молекулы АИБН, e — коэффициент выхода свободных радикалов из клетки растворителя, символ $*$ обозначает электронно-возбужденный продукт, способный излучать свет.

Схема реакций (1)–(16) была положена в основу математического компьютерного моделирования [18–21] кинетики хемилюминесцентного процесса при резком вводе концентрированного

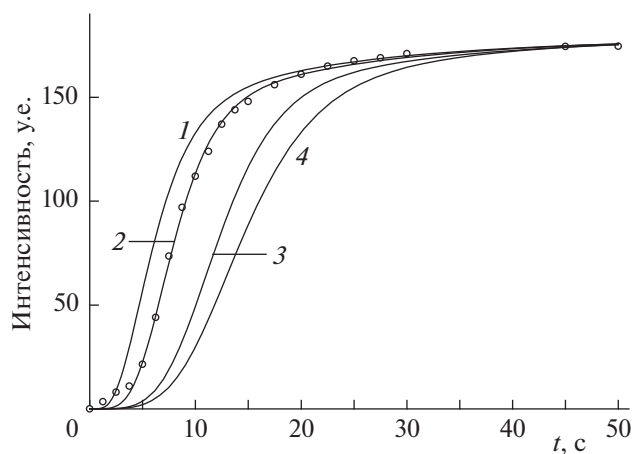


Рис. 2. Кинетические кривые хемилюминесценции при различных значениях константы k_3 : $5 \cdot 10^7$ (1), $7 \cdot 10^6$ (2), $1 \cdot 10^6$ (3), $5 \cdot 10^5 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (4). Остальные значения констант скорости реакций соответствуют базовой модели процесса. Точками показаны экспериментальные данные.

раствора АИБН в бензол. В схему включены реакции радикалов $\text{H}_3\text{C}^\bullet$ и $\text{NC}^\bullet$ только с кислородом, поскольку в присутствии кислорода при атмосферном давлении, когда $[\text{H}_3\text{C}^\bullet] \ll [\text{H}_3\text{COO}^\bullet]$ и $[\text{NC}^\bullet] \ll [\text{NCOO}^\bullet]$, так как константы скорости k_8 и k_9 близки к диффузионным [3, 15, 22], побочные реакции имеют минимальное значение [2, 22, 23]. Значения констант скорости приведенных реакций, взятые из литературных источников [3, 15, 22, 23], были пересчитаны к температуре опыта (60°C). В

случае отсутствия литературных данных использовали значения констант скорости аналогичных процессов или сравнительные данные по реакционной способности [22, 23]. Термодимические оценки [15, 24] позволили сделать предположение о возможности образования электронно-возбужденных продуктов в реакциях (10), (12) и (13). Значения констант скорости элементарных реакций варьировали на 1–2 порядка в ходе сопоставления модельных и экспериментальных кинетических кривых хемилюминесценции. Поскольку кинетическая схема предполагает образование электронно-возбужденного продукта в трех элементарных процессах, корректировали также соотношения квантовых выходов хемилюминесценции в этих реакциях.

Набор констант скорости элементарных реакций и квантовых выходов хемилюминесценции, при котором наблюдалось оптимальное совпадение экспериментальной и модельной кинетических кривых хемилюминесценции, мы обозначим как *базовую кинетическую модель*. Значения констант скорости элементарных реакций в *базовой модели* составляли: $k_2 = 4 \cdot 10^4$, $k_3 = 7 \cdot 10^6$, $k_4 = 1 \cdot 10^7$, $k_5 = 1 \cdot 10^6$, $k_6 = 1.2 \cdot 10^4$, $k_7 = 6.4 \cdot 10^4$, $k_8 = 1 \cdot 10^9$, $k_9 = 1 \cdot 10^9$, $k_{10} = 2.5 \cdot 10^6$, $k_{11} = 5 \cdot 10^5$, $k_{12} = 4 \cdot 10^6$, $k_{13} = 3 \cdot 10^6$, $k_{14} = 5 \cdot 10^4$, $k_{15} = 1 \cdot 10^6$, $k_{16} = 1 \cdot 10^7 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, соотношение квантовых выходов реакций (10), (12) и (13) равнялось 3 : 14 : 26 соответственно. Влияние изменений констант скорости отдельных элементарных реакций на кинетику хемилюминесценции проиллюстрировано на рис. 2 и 3, а квантовых выходов — на рис. 4.

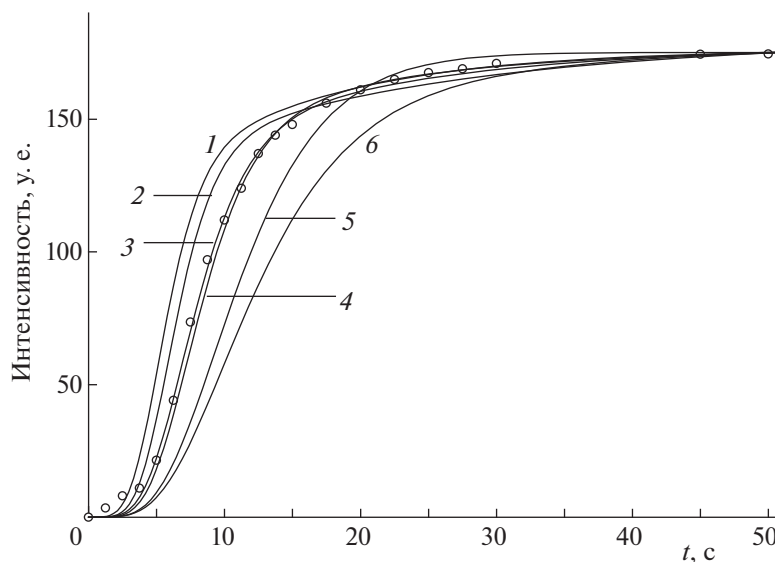


Рис. 3. Кинетические кривые хемилюминесценции при различных значениях констант k_{10} , k_{12} , k_{13} : $k_{10} = k_{12} = k_{13} = 1 \cdot 10^7$ (1), $k_{12} = 1 \cdot 10^7$ (2), базовая модель (3), $k_{10} = 1 \cdot 10^6$ (4), $k_{10} = k_{12} = 1 \cdot 10^6$ (5), $k_{10} = k_{12} = k_{13} = 1 \cdot 10^6 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (6). Остальные значения констант скорости реакций соответствуют базовой модели процесса. Точками показаны экспериментальные данные.

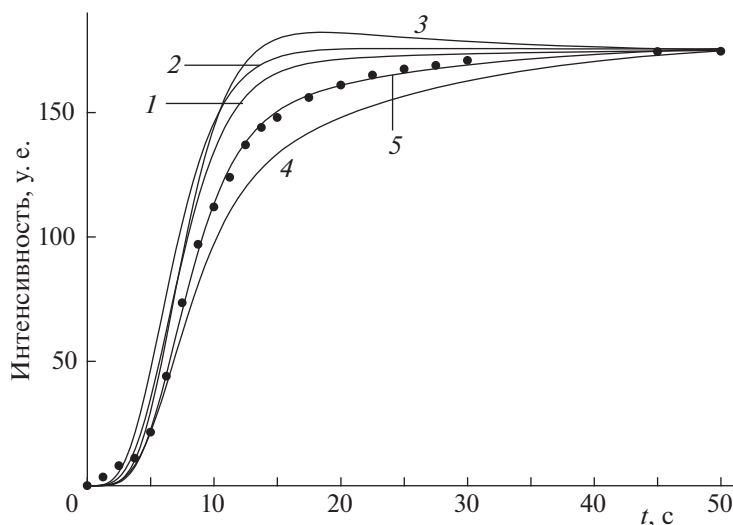


Рис. 4. Сопоставление модельных кинетических кривых хемилюминесценции с экспериментальными данными (показаны точками) при различных предполагаемых соотношениях квантовых выходов хемилюминесценции реакций (10), (12) и (13), соответственно: 1 : 1 : 1 (1), 3 : 1 : 1 (2), 1 : 6 : 1 (3), 1 : 1 : 6 (4), 3 : 14 : 26 (5). Значения констант скорости реакций соответствуют базовой модели.

Компьютерное математическое моделирование показало, что в присутствии кислорода воздуха свободнорадикальные компоненты системы представлены в основном радикалами перекисного типа: $\text{YOO}^\bullet$, $\text{H}_3\text{COO}^\bullet$ и $\text{NCOO}^\bullet$. Остальные свободные радикалы присутствовали в незначительных количествах (рис. 5). Максимальная концентрация как цианизопропилперекисных, так и метилперекисных радикалов составляла $(1.6\text{--}1.7) \cdot 10^8 \text{ M}$ и была достигнута уже на 8-й и 16-й секундах опыта, соответственно, тогда как концентрация радикалов $\text{NCOO}^\bullet$ нарастала постепенно в течение всего опыта (рис. 5).

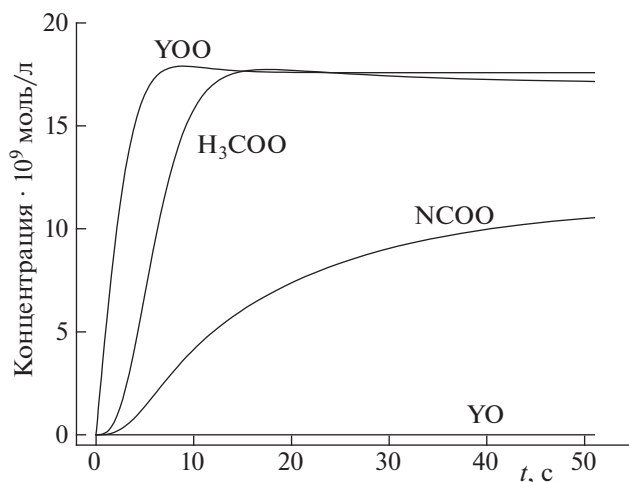


Рис. 5. Изменение во времени концентраций свободных радикалов в базовой модели процесса.

Изменение константы скорости k_2 в пределах одного порядка и констант k_4 , k_{15} , k_{16} в пределах $(1\text{--}100) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ практически не влияло на форму кинетических кривых хемилюминесценции. Ключевую роль в развитии процесса, как показывает рис. 2, играет реакция (3) рекомбинации цианизопропилперекисных радикалов с образованием цианизопропилоксирадикалов, определяющая форму и положение кинетической кривой хемилюминесценции. Как видно из рис. 3, константы скорости k_{10} , k_{12} , k_{13} хемилюминесцентных реакций определяют в основном наклон кинетических кривых. Наиболее соответствующими эксперименту следует принять значения констант скорости этих реакций, находящиеся в диапазоне $(2\text{--}4) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Они вдвое превышают значение константы скорости гибели свободных радикалов (k_t), определенное по методике из работы [17] без учета побочных реакций. Квантовый выход в реакции (13), по-видимому, превышает соответствующие выходы в реакциях (10) и (12), что иллюстрирует более плавный выход кинетических кривых хемилюминесценции на стационарный уровень (рис. 4), наилучшим образом соответствующий эксперименту. На это указывает и кинетика изменений концентраций свободных радикалов (рис. 5), показывающая гораздо более медленное нарастание концентраций цианперекисных радикалов по сравнению с ростом концентраций радикалов $\text{YOO}^\bullet$ и $\text{H}_3\text{COO}^\bullet$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе кинетических данных по нестационарной хемилюминесценции, сопровождающей термический распад АИБН, разработана математическая компьютерная модель для детального описания механизма этого процесса. Модель включает 16 элементарных стадий, позволяет оценить константы скорости реакций и проиллюстрировать взаимодействие элементарных процессов.

Полученная информация важна для понимания механизмов взаимопревращений свободных радикалов — продуктов термического распада АИБН. Разработанная модель является удобным инструментом для изучения особенностей действия АИБН в качестве инициатора цепных свободнорадикальных процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 19-53-18019 Болг_а) и Национальным научным фондом Болгарии (грант № КП-06-Русия-28).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vassil'ev R.F.* // Nature. 1962. V. 196. № 4855. P. 668.
2. *Vassil'ev R.F.* // Progr. React. Kinet. 1967. V. 4. P. 305.
3. *Шляпинтох В.Я., Карпунин О.Н., Постников Л.М. и др.* Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М.: Наука, 1966.
4. *Беляков В.А., Васильев Р.Ф., Трофимов А.В.* // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 11. С. 74.
5. *Цаплев Ю.Б., Васильев Р.Ф., Кънчева В.Д. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 7.
6. *Васильев Р.Ф., Кънчева В.Д., Наумов В.В. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 36.
7. *Жигачева И.В., Русина И.Ф., Генерозова и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 11. С. 68.
8. *Fedorova G.F., Menshov V.A., Trofimov A.V. et al.* // Analyst. 2009. V. 134. № 10. P. 2128.
9. *Васильев Р.Ф., Венринцев Т.Л., Долматова Л.С. и др.* // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 2. С. 157.
10. *Slavova-Kazakova A.K., Angelova S.E., Denev P. et al.* // Beilstein J. Org. Chem. 2015. V. 11. P. 1398.
11. *Fedorova G.F., Menshov V.A., Trofimov A.V. et al.* // Photochem. Photobiol. 2017. V. 93. № 2. С. 579.
12. *Fedorova G.F., Menshov V.A., Naumov V.V. et al.* // Photochem. Photobiol. 2019. V. 95. № 3. P. 780.
13. *Fedorova G.F., Trofimov A.V., Vasil'ev R.F. et al.* // ARKIVOC. 2007. № 8. P. 163.
14. *Van Hook J.P., Tobolsky A.V.* // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 4. P. 779.
15. *Vasvary G., Kuramshin E.M., Holly S. et al.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 13. P. 3810.
16. *Wildes P.D., White E.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 23. P. 6286.
17. *Vichutinskii A.A.* // Nature. 1965. V. 206. № 4981. P. 292.
18. *Mendes P.* // Comput. Appl. Biosci. 1993. V. 9. № 5. P. 563.
19. *Mendes P.* // Trends Biochem. Sci. 1997. V. 22. № 9. P. 361.
20. *Mendes P., Kell D.B.* // Bioinformatics. 1998. V. 14. № 10. P. 869.
21. *Hoops S., Sahle S., Gauges R. et al.* // Ibid. 2006. V. 22. № 24. P. 3067.
22. *Denisov E.T.* Liquid-Phase Reaction Rate Constants. London: Springer, 1974.
23. *Denisov E.T., Afanas'ev I.B.* Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton: CRC Press, 2005.
24. *Benson S.W.* Thermochemical Kinetics. N. Y.: Wiley & Sons, 1976.