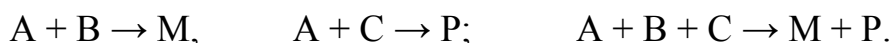


## Лекция № 5

### Сопряженные реакции

Особую группу представляют собой сопряженные реакции. *Химической индукцией* называют явление, когда самопроизвольно идущая в системе реакция вызывает протекание другой реакции, не осуществимой в отсутствие первой. *Сопряженными* реакциями называют две реакции, одна из которых индуцирует протекание другой. Сопряженные реакции были изучены Н.А. Шиловым.

Сопряженную реакцию можно представить в виде схемы:



Вещество А реагирует с веществом В с образованием вещества М. Вещество А в отсутствие вещества В не взаимодействует с веществом С, но при взаимодействии веществ А, В, С образуются вещества М и Р. Таким образом, вещество В, реагируя с веществом А, вызывает реакцию между веществами А и С. Вещество А, участвующее в обеих реакциях, называется актором; вещество В, реагирующее с актором и индуцирующее реакцию А с С, называют индуктором. Вещество С, взаимодействие которого в системе с актором возможно только при наличии химической индукции, называется акцептором.

Количественная характеристика эффективности химической индукции, называемой фактором индукции  $\Phi$ , равна отношению скорости расходования акцептора  $v^{(a)}$  к скорости расходования индуктора  $v^{(и)}$ :

$$\Phi = \frac{v^a}{v^и}. \quad (1)$$

По величине  $\Phi$  реакции делятся на каталитические и цепные неразветвленные ( $\Phi > 1$ ), собственно сопряженные ( $0 < \Phi < 1$ ) и цепные реакции с разветвлениями ( $\Phi < 0$ ).

Сопряженные реакции осуществляются в том случае, если промежуточные вещества первой стадии служат исходными для последующей стадии, вступая во взаимодействие с акцептором.

Примером таких реакций служит окисление сульфата железа и иодоводорода пероксидом водорода. Сульфат железа окисляется пероксидом водорода независимо от присутствия иодоводорода, однако при одновременном окислении сульфата железа он окисляется вместе с ним. В этой реакции  $H_2O_2$  – актор,  $FeSO_4$  – индуктор,  $IJ$  – акцептор.

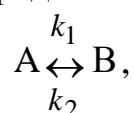
Во многих сопряженных реакциях индуктор выступает как катализатор, и процесс протекает с образованием нестойких химических соединений.

Сопряженные реакции играют большую роль в биологических системах. Эти реакции лежат в основе окисления продуктов питания в процессе переваривания пищи. Выделяемая в этих реакциях энергия используется для синтеза в организме различных жизненно важных веществ, в том числе белков и нуклеиновых кислот. Большинство биохимических превращений в организмах осуществляется в результате сопряжения с процессом метаболического окисления глюкозы, таким образом, глюкоза является источником энергии, обеспечивающим жизнедеятельность организма.

### Обратимые реакции

*Обратимые* реакции – реакции, в которых наряду с превращением исходных веществ в продукты протекает с заметной скоростью противоположно направленная реакция (превращение продуктов в исходные вещества). Такие реакции идут до достижения равновесия. Большинство реакций обратимы. К ним относятся, например, изомерные превращения различных органических соединений.

Двусторонние реакции первого порядка состоят из прямой и обратной элементарных реакций первого порядка:



где  $k_1, k_2$  – константы скорости прямой и обратной реакций соответственно.

Пусть в исходном состоянии ( $t = 0$ ) концентрации вещества А и В равны  $a$  и  $b$ , соответственно,  $x$  – концентрация вещества А, прореагировавшего к моменту времени  $t$ . Тогда скорость прямой реакции записывается в виде

$$v_1 = k_1(a - x),$$

а скорость обратной –

$$v_2 = k_2(b + x).$$

Общая скорость обратной реакции равна:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2(b + x). \quad (2)$$

Преобразуя уравнение (29), получим:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) \left( \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x \right). \quad (3)$$

При равновесии  $\frac{dx}{dt} = 0$ . Тогда  $\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} = x_\infty$ ,

где  $x_{\infty}$  – изменение концентрации А или В при переходе от исходного состояния к равновесному.

Интегрируя уравнение (30) при условии  $x = 0$  при  $t = 0$ , получим формулу:

$$\ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} = (k_1 + k_2)t \quad (4)$$

Для расчета  $k_1$  и  $k_2$  при равновесии можно воспользоваться соотношением

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{b + x_{\infty}}{a - x_{\infty}} = K,$$

где  $K$  – константа равновесия.

Кинетические кривые для обратимой реакции приведены на рис. 1, 2.

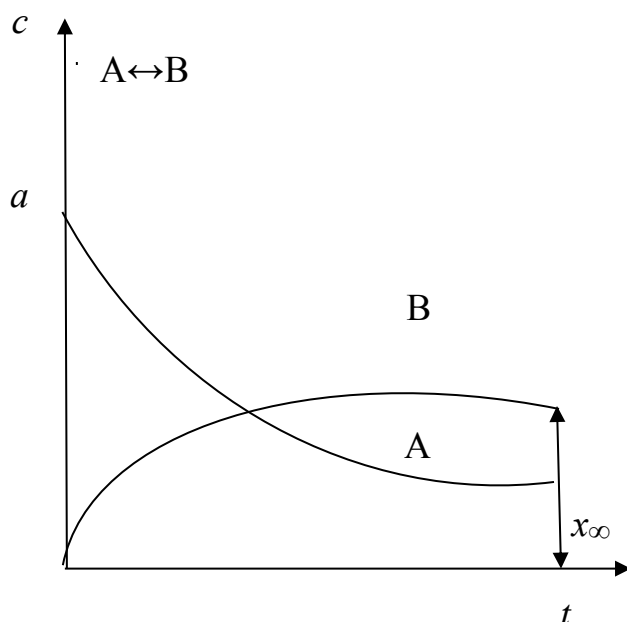


Рис. 1. Кинетические кривые обратимой реакции первого порядка,  $K > 1$ .

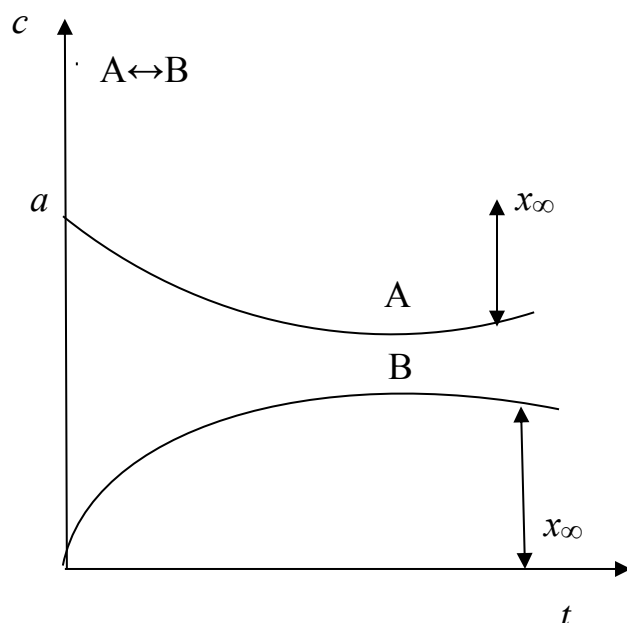
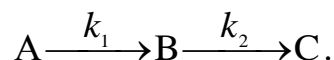


Рис. 2. Кинетические кривые обратимой реакции первого порядка,  $K < 1$ .

### Последовательные (консекутивные) реакции

*Последовательные* реакции протекают через ряд стадий, в каждой из которых претерпевает превращение продукт, образовавшийся в предыдущей стадии:



К последовательным реакциям относятся, например, реакции гидролиза сложных эфиров и трисахаридов (в первой стадии образуются дисахарид и моносахарид, во второй – дисахарид расщепляется до моносахарида); омыление диэтилоксалата гидроксидом натрия, термический крекинг углеводов. Практически все реакции метаболизма являются последовательными реакциями.

Кинетика последовательных реакций описывается системой дифференциальных уравнений. Точное математическое решение этих уравнений возможно только в простых случаях. Если одна из стадий протекает значительно медленнее других, то скорость всего процесса определяется скоростью этой стадии.

На рис. 3 показано изменение количеств веществ А (кривая 1), В (кривая 2) и С (кривая 3) по мере протекания реакции. Прохождение кривой 2 через максимум означает, что вещество В сначала накапливается, а потом исчезает. Высота максимума и время его достижения могут быть самыми разными. Кривая 3, характеризующая накопление продукта, имеет точку перегиба, соответствующую максимуму на кривой 2. Начальная часть кривой 3 практически совпадает с осью абсцисс (концентрация вещества С так мала, что ее нельзя обнаружить в системе). Время, в течение которого продукт практически отсутствует в системе, называют индукционным периодом.

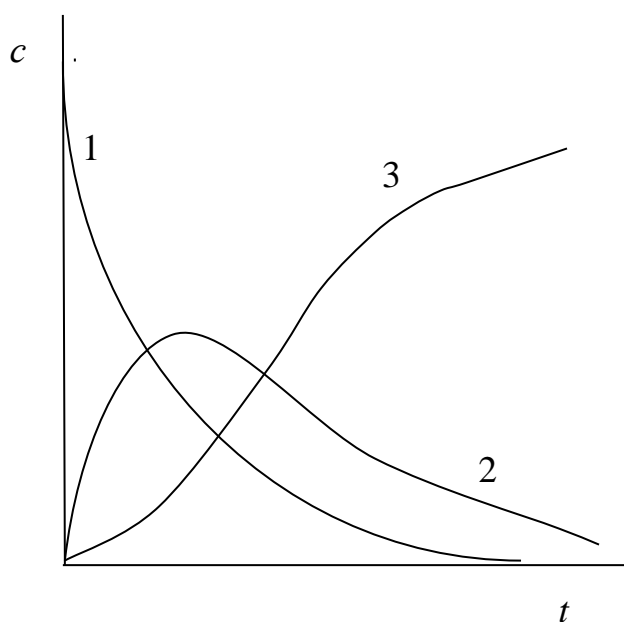


Рис. 3. Кинетические кривые двух последовательных реакций первого порядка

Для упрощения решения системы дифференциальных уравнений для последовательных реакций применяют приближенные методы, например метод стационарных концентраций, предложенный М. Боденштейном, пригодный для рассмотрения стационарного течения процессов, в которых образуются промежуточные вещества, вступающие в дальнейшее взаимодействие так быстро, что их концентрации в ходе процесса остаются практически постоянными. Это приближение хорошо выполняется для реакций с участием промежуточных продуктов, обладающих высокой реакционной способностью (в каталитических, ферментативных и цепных реакциях).

## Цепные реакции

*Цепные реакции* характеризуются возникновением в каждом элементарном акте активной частицы, в результате возникает целая цепь последовательно повторяющихся реакций, каждая из которых приводит к превращению исходных веществ в продукты реакции.

Цепной механизм открыт Н.А. Шиловым, а затем подробно изучен М. Боденштейном, Н.Н. Семеновым, С. Гиншельвудом.

По цепному механизму протекает ряд важных химических реакций: горение топлива, хлорирование и бромирование многих неорганических и органических соединений, крекинг, полимеризация и др.

Активными частицами являются атомы, обладающие неспаренными электронами, свободные радикалы, несольватированные ионы и т.д.

Любая цепная реакция включает в себя три стадии: зарождение (инициирование, возникновение) цепи; рост (развитие) цепи; обрыв цепи.

Зарождение цепи является первичной реакцией. Она связана с получением в системе или введением в нее химически активных частиц (активных центров). Инициирование цепи может происходить под действием света, радиоактивного излучения, высокой температуры. Стадия развития включает в себя совокупность реакций с участием свободных радикалов и образованием продукта. Рост цепи характеризуется такими понятиями, как звено и длина цепи.

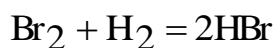
*Звеном цепи* называют повторяющуюся совокупность элементарных реакций, которые начинаются образованием активной частицы и заканчиваются ее регенерацией.

*Длина цепи* – число звеньев на стадии продолжения.

Обрыв цепи – стадия, приводящая к исчезновению свободного радикала, обусловленная взаимодействием активных частиц между собой (рекомбинация), со стенками реакционного сосуда или с ингибитором (вещество, замедляющее процесс).

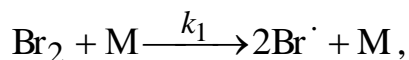
Если в элементарном акте одна активная частица воспроизводит одну новую активную частицу, то такую реакцию называют неразветвленной. В разветвленных реакциях одна активная частица вызывает появление двух и более активных частиц, в результате чего их число по мере протекания реакции возрастает в геометрической прогрессии.

Примером цепной реакции может служить взаимодействие брома с водородом:



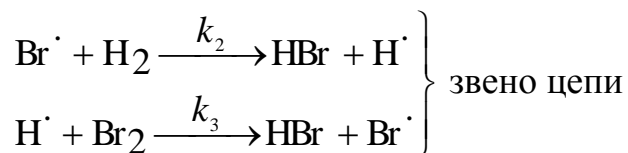
Механизм этой реакции можно представить следующим образом:

1. Инициирование цепи:

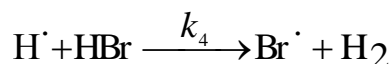


где М – молекула.

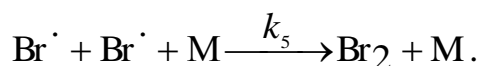
2. Развитие цепи:



По мере протекания этих реакций также возможно взаимодействие активного радикала  $\text{H}\cdot$  с молекулой бромид водорода:



3. Обрыв цепи:



Реакция обрыва произошла вследствие рекомбинации свободных радикалов с участием третьей частицы (М), которая поглощает избыточную энергию, выделяющуюся при столкновении. Согласно принципу стационарных концентраций, в стационарном состоянии промежуточные активные вещества (радикалы водорода и хлора) образуются и расходуются с

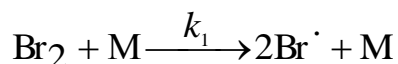
одинаковыми скоростями, поэтому  $\frac{dc_{\text{H}\cdot}}{dt} = \frac{dc_{\text{Br}\cdot}}{dt} = 0$ . Следовательно,

$$k_1 c_{\text{Br}_2} c_{\text{M}} = k_5 c_{\text{Br}\cdot}^2 c_{\text{M}},$$

т.е. в стационарном состоянии скорость инициирования равна скорости обрыва цепей:

$$\frac{c_{\text{Br}\cdot}^2}{c_{\text{Br}_2}} = \frac{k_1}{k_5} = K,$$

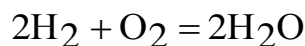
где  $K$  – константа равновесия реакции



Скорость всей реакции выражается следующим образом:

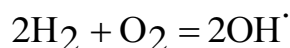
$$v = \frac{dc_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{2k_2c_{\text{H}_2}(Kc_{\text{Br}_2})^{1/2}}{1 + \frac{k_4c_{\text{HBr}}}{k_3c_{\text{Br}_2}}}. \quad (5)$$

Примером разветвленной цепной реакции является горение водорода:



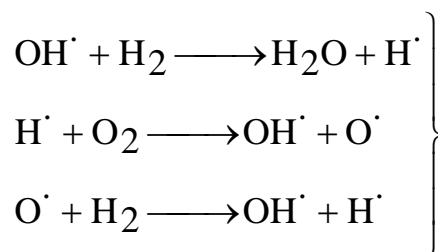
Механизм этой реакции можно представить следующим образом:

1. Зарождение цепи:



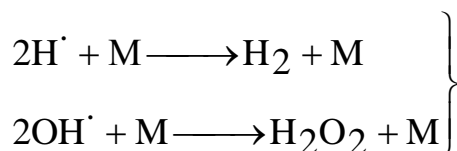
Для зарождения этой цепи при высокой температуре достаточно прямого взаимодействия водорода с кислородом.

2. Развитие цепи:



Особенностью развития цепи является то, что поглощение одного радикала  $\text{OH}^\cdot$ , необходимого для осуществления этой группы реакций, приводит к образованию новых радикалов.

3. Обрыв цепи:



Если скорость обрыва невелика, то один или несколько возникших радикалов в результате лавинообразно нарастающего разветвления процесса вызывает реакцию большой массы вещества. Происходит взрыв. Если же более 2/3 образующихся радикалов успевают дезактивироваться, то взрыва не происходит, а достигается некоторое стационарное состояние, при котором концентрации различных радикалов остаются постоянными и процесс идет медленно.



## Фотохимические реакции

*Фотохимическими реакциями* называются реакции, протекающие под действием света. Примерами фотохимических реакций являются фотосинтез углеводов, выцветание красок, реакции разложения, лежащие в основе фотографического процесса, образование витамина D и др. Фотохимические реакции могут протекать в газах, жидкостях и твердых телах.

В основе фотохимии лежат два закона.

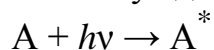
*Первый закон фотохимии (Гротгуса–Дрепера)* гласит, что только поглощаемое средой излучение может произвести ее химическое превращение.

Согласно *второму закону фотохимии (Эйнштейна–Штарка)* каждый поглощенный квант света в первичном акте способен активировать только одну молекулу. Количество световой энергии ( $E$ ), поглощаемое одним молем вещества, определяется по уравнению

$$E = N_A h\nu = \frac{N_A hc}{\lambda}, \quad (6)$$

где  $N_A$  – постоянная Авогадро (табл. П. 2),  $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – частота,  $c$  – скорость света,  $\lambda$  – длина волны.

При поглощении света происходит первичная реакция (фотохимическая активация) и молекула переходит в возбужденное состояние:

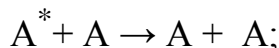


Возбужденная молекула может испытывать следующие превращения (вторичные реакции):

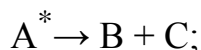
1) флуоресценция:



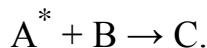
2) дезактивация при соударении:



3) диссоциация:



4) реакции с другими молекулами:



Количественной характеристикой фотохимической реакции является квантовый выход реакции  $\gamma$ , который равен отношению числа прореагировавших молекул к числу поглощенных к фотонов:

$$\gamma = \frac{N(\text{молекул})}{N(h\nu)}. \quad (7)$$

В соответствии с законом эквивалентности Эйнштейна-Штарка, каждый поглощенный фотон вызывает фотохимическое возбуждение одной молекулы, т.е. теоретический первичный квантовый выход равен 1. Экспериментальные значения квантового выхода отличаются от единицы за счет вторичных процессов. Если  $\gamma < 1$ , то значительная часть активных молекул успевает дезактивироваться, а если  $\gamma > 1$ , то вторичные процессы идут по цепному механизму. Поглощение световой энергии веществом описывается законом Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha cl}, \quad (8)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего света,  $I$  – интенсивность света на расстоянии  $l$  см от поверхности плоского образца,  $c$  – концентрация вещества,  $\alpha$  – коэффициент поглощения.

Из законов Ламберта–Бера и Вант–Гоффа следует выражение для скорости первичной фотохимической реакции:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot I_0 \cdot (1 - e^{-\alpha cl}). \quad (9)$$

Если толщина поглощающего слоя мала, ( $\alpha cl \ll 1$ ), то фотохимическая реакция имеет первый порядок по реагенту:

$$v = kI_0\alpha lc \quad . \quad (10)$$

Если толщина поглощающего слоя велика, ( $\alpha cl \gg 1$ ), то весь свет поглощается и скорость определяется только величиной  $I_0$ , т.е. реакция имеет нулевой порядок по реагенту:

$$v = kI_0. \quad (11)$$

В некоторых случаях реакции могут протекать при поглощении света посторонними веществами, не участвующими в реакции. Они называются сенсibilизаторами, а реакции сенсibilизированными. Примером сенсibilизированной фотохимической реакции является диссоциация молекул водорода на атомы. Сенсibilизаторы повышают чувствительность фотоэмульсии на фотопленках. Важную роль играет сенсibilизация в фотосинтезе, где в качестве сенсibilизатора выступает хлорофилл.

### Вопросы для самоконтроля

1. Какие реакции называются сложными?
2. Как определяют скорость сложной химической реакции?
3. В каком случае реакция является кинетически обратимой?

4. Приведите кинетические кривые для обратимой реакции первого порядка.

5. Какие реакции называются последовательными? Какова кинетическая форма кривой последовательных реакций первого порядка?

6. Какие реакции называют параллельными? Приведите примеры.

7. Какие реакции называются цепными, в чем заключаются их особенности. Приведите пример цепной реакции, укажите ее основные стадии.

8. Каковы особенности кинетики цепных процессов?

9. Какие реакции называются фотохимическими? Приведите примеры фотохимических реакций.

10. Чем различаются реакции фотосинтеза, люминесценции, флюоресценции, фосфоресценции, хемилюминесценции?