

ПРОСТАЯ ДИФфуЗИОННАЯ МОДЕЛЬ КЛЕТОЧНОГО ЭФФЕКТА

Е.И. Финкельштейн, профессор

*кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
Автор для переписки, e-mail: evgfink@yandex.ru*

В представлении о гауссовом распределении начальных расстояний между партнёрами радикальных пар получена зависимость вероятности рекомбинации радикалов в клетке растворителя от вязкости и температуры, правильно описывающая опубликованные данные и позволяющая оценить начальные расстояния в различных радикальных парах.

Ключевые слова: клеточный эффект, вязкость, рекомбинация, междирадикальные расстояния.

Прошло уже 80 лет после опубликования работы [1], в которой впервые было сформулировано представление о явлении, получившем впоследствии название «клеточный эффект». Результаты многочисленных опубликованных с тех пор исследований клеточного эффекта подробно рассмотрены в обзорах [2–9]. Суть этого явления заключается в том, что образующиеся при распаде в растворе какой-либо молекулы (обычно молекулы инициатора) два радикала («пара») остаются ближайшими соседями в течение времени, достаточного для того, чтобы эти реакционноспособные частицы прореагировали друг с другом. Вероятность этой реакции тем больше, чем выше вязкость окружающей среды, т.е. чем дольше эти частицы находятся рядом друг с другом, окруженные молекулами растворителя, – в «клетке» растворителя. Поскольку время жизни радикалов в клетке в значительной степени определяется подвижностью молекул растворителя, многочисленные работы по клеточному эффекту были посвящены и продолжают посвящаться связи между величиной клеточного эффекта, т.е. вероятностью рекомбинации радикалов до их выхода из клетки в объём раствора, и макроскопическими свойствами растворителя, главным образом его вязкостью. Эта проблема в той или иной степени рассматривается во всех упомянутых обзорах [2–9], однако, наиболее полно – в работе [4]. По мере расширения исследований накапливались сведения о влиянии на клеточный эффект самых различных факторов – температуры, давления, вязкости, спинного состояния радикалов пары и т.д. В последнее время опубликованы результаты исследований динамики клеточной рекомбинации [10, 11].

В значительном числе опубликованных работ существенное внимание уделялось и уделяется нахождению зависимости клеточного эффекта от вязкости, как важного макроскопического параметра, легко поддающегося изменению. Тем не менее, до сих пор не предложена функция, позволяющая правильно описать изменение клеточного эффекта с вязкостью (η) во

всём интервале изменений этого параметра, хотя для описания экспериментальных данных были предложены различные уравнения, связывающие клеточный эффект или какую-либо его функцию с η , $1/\eta$, $(1/\eta)^{1/2}$ и др. [4–9]. В [4] сделан вывод, что возможность описания экспериментальных данных с помощью той или иной функции зависит от конкретной системы и, в частности, от интервала изменения вязкости. Это мнение как будто бы подтверждается и материалами, приведенными в других обзорах [5–7].

Однако во всех работах по исследованию клеточного эффекта (за единственным исключением [12]) начальное расстояние между партнёрами радикальной пары в явной или неявной форме принимается одним и тем же для всех пар данной системы [2–9], причём иногда это специально указывается [13]. Между тем, логично полагать, что во множестве образующихся в данный момент пар существует некоторое распределение расстояний между партнёрами пары. Впервые предположение о распределении расстояний между образующимися активными частицами было использовано в [14] при рассмотрении радиолиза воды. В настоящей работе на основе этого представления найдено соотношение между величиной клеточного эффекта и вязкостью среды, которому удовлетворяют практически все опубликованные экспериментальные данные.

Модель

Рассмотрим систему из двух сферических радикалов, расстояние между поверхностями которых в момент $t = 0$ равно $2r_0$. Принимаем, что при $t = 0$ плотность вероятности нахождения радикала на расстоянии r от центра системы описывается сферически симметричной гауссовой функцией:

$$q = N_0 e^{-r^2/2r_0^2} / (\sqrt{2\pi})^{3/2} r_0^3, \quad (1)$$

где N_0 – начальное число радикалов в системе ($N_0 = 2$ [10]) и r_0 – эффективный начальный радиус системы.

Изменение во времени плотности вероятности нахождения радикалов в сферической оболочке $r + dr$ определяется уравнением:

$$\partial q / \partial t = D \nabla^2 q - \alpha k q^2, \quad (2)$$

где D – сумма коэффициентов диффузии радикалов пары, k – константа скорости встреч двух радикалов и α – вероятность их рекомбинации при встрече.

Точное решение этого нелинейного уравнения в частных производных в аналитической форме невозможно. Приближённое решение в предположении, что распределение (1) не изменяется в результате реакции рекомбинации, имеет вид [15]:

$$\frac{N}{N_0} = \frac{1}{\left[1 + \frac{\alpha k N_0}{2\sqrt{2}(\pi)^{3/2} D r_0} \left(1 - \frac{r_0}{(2Dt + r_0^2)^{1/2}} \right) \right]} \quad (3)$$

При $t \rightarrow \infty$ получаем долю числа радикалов, избежавших рекомбинации со своими первоначальными партнёрами:

$$N_{\infty}/N_0 = 1/[1 + \alpha k/4\pi(\pi)^{1/2} D r_0]. \quad (4)$$

Доля рекомбинирующих в клетке радикалов – клеточный эффект:

$$\varphi = 1 - N_{\infty}/N_0. \quad (5)$$

Подставляя в (5) соотношение (4), получаем после преобразования

$$1/(1 - \varphi) = 1 + \alpha k / 4\pi(\pi)^{1/2} D r_0 \quad (6)$$

Полагая $k = 2\pi D \rho$, где ρ – сумма радиусов реагирующих одинаковых радикалов [2], находим при $\alpha = 1$:

$$1/(1 - \varphi) = 1 + (\pi)^{-1/2} \rho / 2 r_0 \quad (7)$$

Уравнение (7) позволяет по данным о клеточном эффекте рассчитать $2r_0$ по формуле:

$$2r_0 = \frac{(1 - \varphi)\rho}{(\pi)^{1/2} \times \varphi} \quad (8)$$

Величина $2r_0$ равна, по определению, расстоянию между поверхностями реагирующих радикалов вдоль прямой, соединяющей их центры.

В работе [16] распад молекулы на два осколка был рассмотрен в предположении, что их движение можно считать равнозамедленным, а среду бесструктурной. Это приближение, по-видимому, справедливо, когда избыточная кинетическая энергия, приобретённая частицами при распаде молекулы, много больше энергии активации диффузии. В противном случае удаление частиц друг от друга можно считать диффузионным процессом и расстояние Δ между

молекулами через время τ определяется коэффициентом диффузии: $\Delta = (2D\tau)^{1/2}$. Выражая коэффициент диффузии через вязкость (η) в соответствии с уравнением Стокса-Эйнштейна, находим расстояние, на которое разойдутся радикалы за время полной потери избыточной кинетической энергии:

$$\Delta = (k_B \tau T / \pi \eta \rho)^{1/2}, \quad (9)$$

где k_B – постоянная Больцмана, τ – время и γ – коэффициент (4÷6). Поскольку $\Delta = 2r_0$, то:

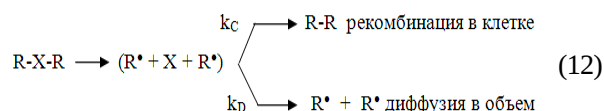
$$1/(1 - \varphi) = 1 + (\gamma \rho^3 / k_B T \tau)^{1/2}, \quad (10)$$

или:

$$1/(1 - \varphi) = A + B(\eta/T)^{1/2}, \quad (11)$$

где A близко к 1 и $B = (\gamma \rho^3 / k_B \tau)^{1/2}$.

Величина клеточного эффекта непосредственно связана с константами скорости реакций рекомбинации радикалов в клетке и выхода их в объём. Схема процесса (например, распада инициатора) имеет вид:



Здесь k_C и k_D – константы скорости соответствующих процессов.

Отсюда:

$$\varphi = k_C / (k_C + k_D) \text{ и:}$$

$$1/(1 - \varphi) = 1 + k_C / k_D. \quad (13)$$

Из уравнений (10), (11) и (13) следует:

$$k_C / k_D = B(\eta/T)^{1/2} \quad (14)$$

Результаты и обсуждение

Классическими примерами, приводимыми для иллюстрации степени выполнения различных зависимостей φ от η [4–7], являются результаты работ [17–19], посвящённых, клеточной рекомбинации трифторметильных (фото-распад гексафторазометана [17]) и трет-бутоксильных (термораспад ди-трет-бутил-перекиси, -гипонитрита и -пероксиоксалата [18, 19]). Согласно представлениям, вытекающим из модели, предложенной в [15], $1/\varphi$ есть линейная функция отношения $T^{1/2}/\eta$, или при $T = \text{const}$ $1/\varphi \sim 1/\eta$ в соответствии с уравнением (15) [17–19],

$$1/\varphi = C[1 + A(T^{1/2}/\eta)]. \quad (15)$$

Однако из рис. 1 видно, что экспериментальные данные, полученные разными авторами для различных радикалов, удовлетворяют уравнению (15) только в области достаточно высоких значений вязкости, но полностью согласуются с уравнением (11).

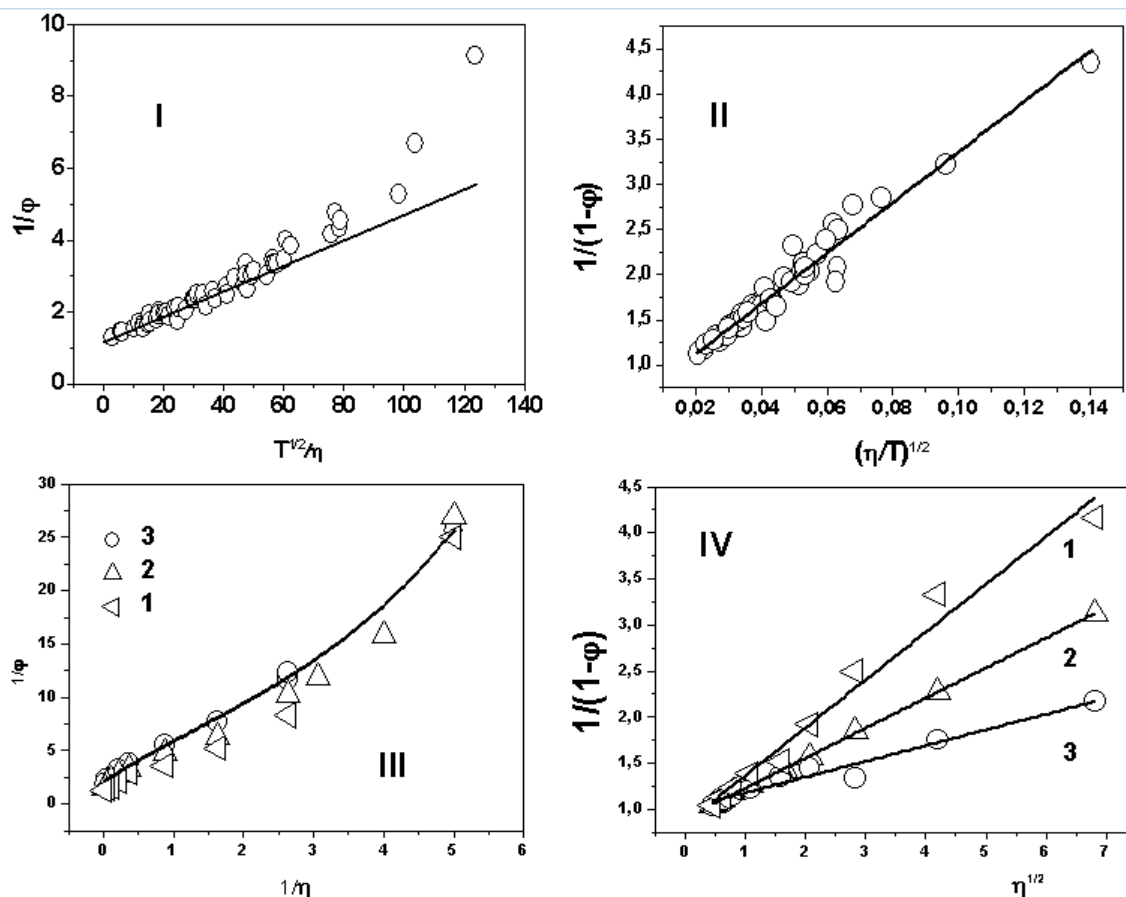


Рис. 1. Зависимости клеточного эффекта от вязкости в соответствии с уравнениями (11) и (15). I и II – радикалы $\text{CF}_3^\bullet$ в различных растворителях [17]; III и IV – радикалы $t\text{-BuO}^\bullet$, полученные термолизом различных инициаторов при постоянной температуре [19] (1 – ди-трет-бутилперекись; 2 – ди-трет-бутилпероксиоксалат; 3 – ди-трет-бутилгипонитрит).

Линейная зависимость, приведенная на рис. 2, служит подтверждением правомерности соотношения (14).

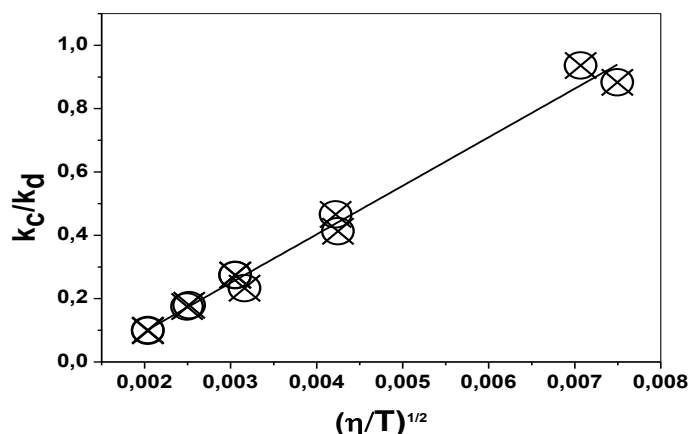


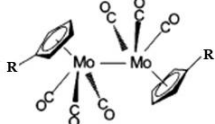
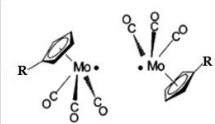
Рис. 2. Изменение отношения k_C/k_d с вязкостью и температурой по данным [20] в соответствии с (14).

В табл. 1 для иллюстрации применимости уравнения (11) приведены результаты использования этого уравнения для обработки данных о зависимости клеточного эффекта от вязкости и температуры, полученных разными авторами в течение длительного периода, начиная с 60-х годов прошлого века и по настоящее время.

Эти результаты, так же как и зависимости на рис. 1 и 2, показывают, что соотношения,

полученные на основе представления о гауссовом распределении расстояний между партнерами образующихся радикальных пар правильно описывают экспериментальные данные. Ранее предложенные модели (см. [4]) выполняются лишь в ограниченных интервалах изменения вязкости (рис. 1 и 2). Таким образом, можно полагать, что такое распределение действительно существует.

Таблица 1. Зависимость клеточного эффекта от вязкости (уравнение 11) при термо- и фотогенерировании радикальных пар

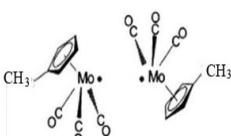
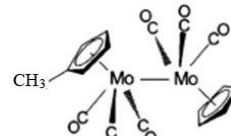
Источник радикалов	Радикальная пара	t, °C	Параметры уравнения (11)		r*	Литература
			A	B		
ТЕРМОГЕНЕРИРОВАНИЕ						
t-Bu-ON=NO-t-Bu	2t-BuCO [•]	45	0.91±0.01	0.33 ± 0.002	0.9997	[19]
t-Bu-OO-t-Bu			0.85±0.09	0.52 ± 0.03	0.9892	
t-Bu-O ₂ (O)CC(O)O ₂ -t-Bu			1.01±0.04	0.17 ± 0.01	0.9799	
Ph ₃ CC(O)-O-O-t-Bu	Ph ₃ C [•] + t-BuCO [•]	26	0.96±0.02	0.18 ± 0.005	0.9982	[21]
Ph ₂ C(t-Bu)-C(O)O ₂ -t-Bu	Ph ₂ C(t-Bu) [•] + t-BuCO [•]		0.90±0.04	0.13 ± 0.01	0.9519	
ФОТОГЕНЕРИРОВАНИЕ						
Азозетан	2CH ₃ [•]	0 – 90	0.46±0.16	93.23 ± 3.74	0.9897	[22]
		0	0.37±0.08	90.89 ± 1.57	0.9996	[23]
		25	0.35±0.37	89.41 ± 8.40	0.9728	
		-75 – 50	0.34±0.09	98.58 ± 1.95	0.9984	[24]
		-78 – 98	0.27±0.07	93.50 ± 1.03	0.9988	[25]
		-73 – 78	2.94±0.35	28.88 ± 2.16	0.9783	
Азоэтан	2C ₂ H ₅ [•]	-75 – 99	0.74± 0.06	57.52 ± 1.16	0.9964	[26]
Перфторазозетан	2CF ₃ [•]	0 - 90	0.57±0.03	28.09 ± 0.64	0.9894	[17]
		–	1.24 ± 0.06	0.45 ± 0.03	0.9891 (1-1)	[27]
		23 ± 1	0.54±0.07	0.84 ± 0.06	0.9933 (1-1)	[28, 29]
			0.47±0.08	0.95 ± 0.06	0.9937 (2-2)	
			0.46±0.08	0.98 ± 0.07	0.9934 (3-3)	
			0.33±0.12	1.17 ± 0.09	0.9905 (4-4)	

* Коэффициент корреляции. **R = CH₃ (1-1), i-C₃H₇ (2-2), n-C₃H₇ (3-3), n-C₆H₁₃ (4-4).

Продemonстрированная выше справедливость уравнений (11) и (14), свидетельствующая о реальности использованной модели клеточного эффекта, может служить основанием для проведения оценки расстояний между партнёрами

радикальных пар с помощью соотношения (8). Соответствующие результаты при сравнимых значениях вязкости растворителя приведены в табл. 2 для ряда радикальных пар, образующихся при термо- и фотогенерировании.

Таблица 2. Расстояния между партнёрами радикальных пар в зависимости от вязкости

Радикальная пара	ρ , Å	Источник радикалов	η , сП	$2r_0$, Å	Литература
ТЕРМОГЕНЕРИРОВАНИЕ					
$2 \text{ t-BuCO}^\bullet$	6.72	t-Bu-O-O-t-Bu	0.379	13.90	[19]
			0.613	8.09	
			21.7	0.81	
		t-Bu-ON=NO-t-Bu	0.379	17.45	
			0.613	9.95	
			21.7	1.48	
		t-Bu-O ₂ (O)CC(O)O ₂ -t-Bu	0.379	20.15	
			0.613	12.68	
			21.7	2.517	
ФОТОГЕНЕРИРОВАНИЕ					
$2 \text{ CH}_3^\bullet$	4.50	$\text{CH}_3\text{-N=N-CH}_3$	0.308	0.96	[23]
			0.769	0.48	
			1.25	0.35	
$2 \text{ C}_2\text{H}_5^\bullet$	5.46	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-N=N-C}_2\text{H}_5$	0.306	2.05	[26]
			0.850	0.92	
			1.309	0.71	
$2 \text{ CF}_3^\bullet$	5.48	$\text{CF}_3\text{-N=N-CF}_3$	0.292	7.21	[17]
			1.605	1.67	
			5.378	0.92	
	10.80		0.47	37.43	[27]
			0.90	20.40	
			3.62	5.19	

Хотя исследованию клеточного эффекта посвящено огромное число работ, в литературе отсутствуют сведения о расстояниях между партнёрами радикальных пар и их изменениях во времени. Приведенные в табл. 2 результаты показывают, что среднее начальное расстояние между радикалами зависит от вязкости, уменьшаясь с её ростом и возрастая с размером и массой радикала и расстоянием между радикалами в исходной молекуле. Это согласуется с известными зависимостями [2], согласно которым

это расстояние, как при термическом, так и при фотогенерировании пропорционально корню квадратному из массы частицы и обратно пропорционально вязкости.

Таким образом, представление о гауссовом распределении начальных расстояний между образующимися в клетке растворителя радикалами приводит к соотношениям, впервые правильно описывающим опубликованные данные о клеточном эффекте и позволяющим оценить значения этих расстояний.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Franck J., Rabinowitsch E.. Some remarks about free radicals and the photochemistry of solutions // Trans. Faraday Soc. 1934. V. 30. P. 120–130.
2. North A.M. The collision theory of chemical reactions in liquids. London: Methuen, 1964. 145 p.
3. Koenig T., Fischer H. «Cage» Effects // Free radicals / Ed. J.K. Kochi. N Y: J. Wiley & Sons, Inc. 1973. V. 1. P. 157–189.
4. Lorand J.P. The Cage Effect // Progress in Inorganic Chemistry. V. 17. / Ed. J.O. Edwards. N Y: J. Wiley & Sons, 1972. P. 208–325.
5. Денисов Е.Т. Механизмы гомолитического распада молекул в жидкой фазе // Итоги науки и техники. Серия: Кинетика и катализ. 1981. Т. 9. С. 49–82.
6. Багдасарьян Х.С. Кинетика рекомбинации радикалов и ион-радикалов в жидкой фазе // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 7. С. 1073–1100.
7. Багдасарьян Х.С. Кинетика рекомбинаций в жидкой среде. М.: Наука, 1989. 95 с.
8. Denisov E.T., Denisova T.G., Pokidova T.S. Handbook of free radical initiators. Hoboken: Wiley-Interscience, 2003. 879 p.
9. Denisov E.T., Afanas'ev I.B. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology. Boca Raton, London, New York: Taylor & Francis Group, 2005. 981 p.
10. Khudyakov I.V., Zharikov A.A., Burshtein A.I. Cage effect dynamics // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. № 1. P. 014104-1–014104-6.
11. Khudyakov I.V., Turro N.J. Cage effect dynamics under photolysis of photoinitiators // Designed Monomers and Polymers. 2010. V. 13. P. 487–496.
12. Lyon R.K. The cage effect in solution and gas phase with application to the determination of rate constants // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 85. № 10. P. 1907–1913.
13. Khudyakov I.V., Kiryukhin Yu.I., Yasmenko A.I. Kinetics of geminate recombination of aromatic free radicals // Chem. Phys. Letters. 1980. V. 74. № 3. P. 462–466.
14. Fricke H. Track effect in radiochemistry of aqueous solutions // Ann. New York Acad. Sci. 1955. V. 59. P. 567–573.
15. Франк-Каменецкий Л.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 490 с.
16. Noyes R.M. Effects of diffusion rates on chemical kinetics // Progress in Reaction Kinetics / Ed. G. Porter. N Y: Pergamon Press, 1961. V. 1. P. 129–157.
17. Dobis O., Pearson J. M., Szwarc M. Studies of cage reactions. I. The need for refined models. Combination of CF₃ radicals // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 2. P. 278–282.
18. Niki E., Kamiya Y. Cage reactions of tert-butoxy radicals. Effects of solvent and viscosity // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 7. P. 2129–2133.
19. Kiefer H., Traylor T.G. Cage reactions of t-butoxy radicals. Effects of viscosity and of intervening molecules // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 25. P. 6667–6671.
20. Neuman R.C., Jr., Bussey R.J. High pressure studies. V. Activation volumes for activation and diffusion of geminate t-butoxy radicals // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 8. P. 2440–2444.
21. Lorand J.P., Wallace R.W. Radicals and scavengers. IV. Cage effects in the decomposition of tert-butyl peresters which generate the stable radicals triphenylmethyl and 1,1-diphenylneopentyl // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 5. P. 1402–1407.
22. Chakravorty K., Pearson J. M., Szwarc M. Studies of cage reactions. II. Combination of CH₃ radicals and of CH₃ and CF₃ into CF₃CH₃ // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 2. P. 283–285.
23. Kodama S. Studies of the cage effect of solvent. IV. Dependence of the cage combination of methyl radicals on solvent and on temperature // Bull. Chem. Soc. Japan. 1962. V. 35. № 5. P. 827–832.
24. Kodama S. Studies of the cage effect of solvent. I. Photolysis of azomethane in n-hexane // Bull. Chem. Soc. Japan. 1962. V. 35. № 4. P. 652–657.

25. Kodama S. Studies of the cage effect of solvent. II. Photolysis of azoethane in various solvents // Bull. Chem. Soc. Japan. 1962. V. 35. № 4. P. 658–662.
26. Stefani A.P., Thrower G.F., Jordan C.F. Solvent effects in electroneutral reactions. 11. diffusion-controlled reactions of ethyl and trifluoromethyl radicals // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. № 5. P. 1257–1261.
27. Oelkers A.B., Scatena L.F., Tyler D.R. Femtosecond pump-probe transient absorption study of the photolysis of $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$): Role of translational and rotational diffusion in the radical cage effect // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 25. P. 5353–5360.
28. Male J.L., Lindfors B.E., Covert K.J., Tyler D.R. The Effect of Radical Size and Mass on the Cage Recombination Efficiency of Photochemically Generated Radical Cage Pairs // J. Amer. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 50. P. 13176–13186.
29. Braden D.A., Parrack E.E., Tyler D.R. Solvent cage effects. I. Effect of radical mass and size on radical cage pair recombination efficiency. II. Is geminate recombination of polar radicals sensitive to solvent polarity? // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 211. P. 279–294.

SIMPLE DIFFUSION MODEL OF CAGE EFFECT

E.I. Finkelshteyn[@]

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: evgfink@yandex.ru

On the assumption of the initial Gaussian distribution of the inter-radical distances the dependence of the radical combination probability in a solvent cage on the viscosity and temperature was derived. The dependence describes the published data correctly and may be used for the initial inter-radical distances estimation in different radical pairs.

Keywords: cage effect, viscosity, radical recombination, inter-radical distances in cage.