

УДК 541.128+546.57+546.174

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. Мурадян, Т. А. Гарибян, Р. С. Асатрян

Вытеснение свободными аллильными радикалами
фрагмента NO_2 с поверхности нанесенного на пемзу AgNO_3

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР И. А. Варданян 26/X 1988)

Вопрос о стабилизации комплексов ионов металла с радикалом может быть решен, если такая стабилизация сопровождается выбросом парамагнитного продукта при замещении лиганда. В данной работе это явление обнаружено при взаимодействии свободных аллильных радикалов с нанесенным на пемзу нитратом серебра.

Эксперименты проводили в потоке при $P=0.05$ торр с использованием кинетического метода вымораживания радикалов с ЭПР (¹). Катализатор 40%-ный AgNO_3 /пемза (предшественник промышленного катализатора Ag /пемза) прокачивали в реакторе при 500°C под вакуумом до тех пор, пока не переставал регистрироваться в узле вымораживания при -196°C радикал NO_2 в матрице H_2O (²), десорбирующийся с поверхности катализатора в ходе термообработки.

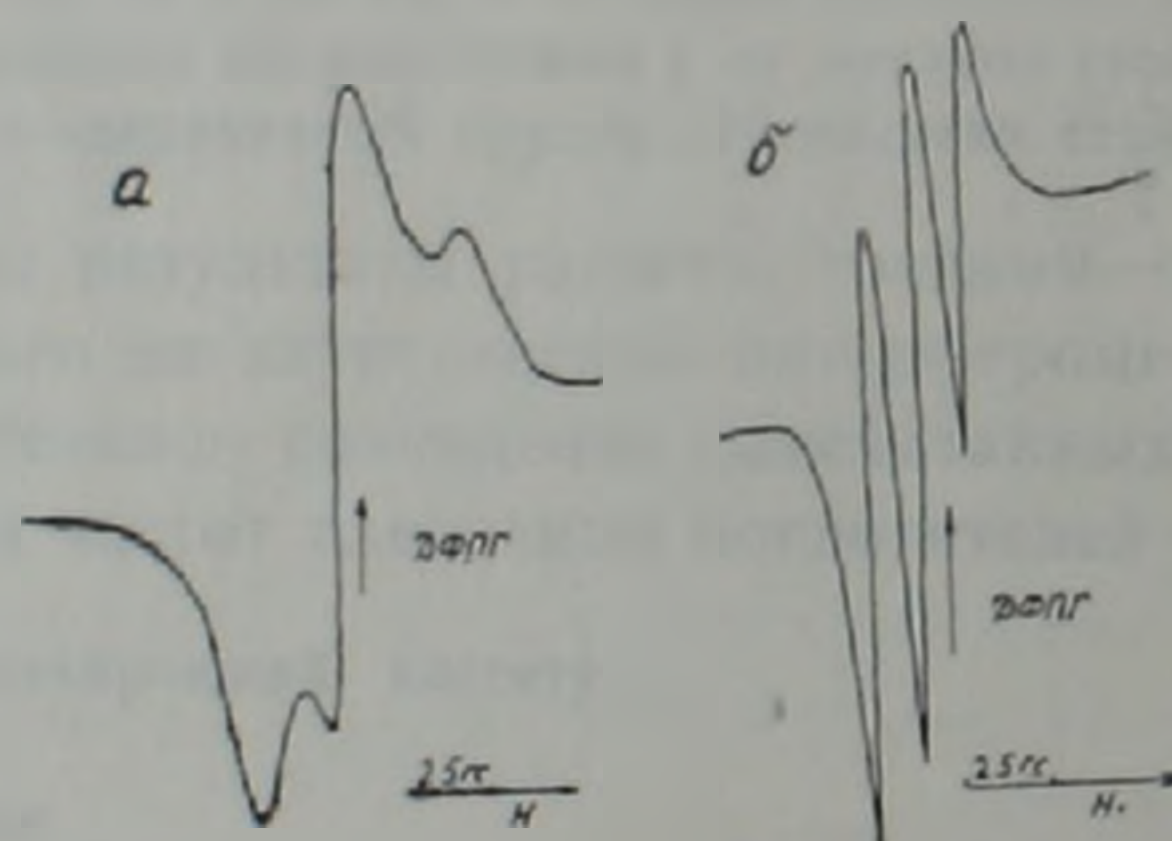


Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов NO_2 , полученных при взаимодействии аллильных радикалов с поверхностью 40% AgNO_3 /пемзе, при $P=0.05$ торр и $T=83^\circ\text{C}$: а—записанный при -196°C в узле вымораживания; б—при -173°C

Катализатор частично восстанавливался. Затем температуру реактора снижали до 83°C и изучали взаимодействие аллильных радикалов и непрореагировавшего диаллила, поступающих из пиролизера, где поддерживалась температура 620°C , с катализатором. Диаллил предварительно глубоко очищали от кислорода (³). Все аллильные радикалы захватывались катализатором при 83°C , а в узле вымораживания снова регистрировался спектр ЭПР радикалов NO_2 (рис. 1, а) ромбическую

анизотропию которого удалось разрешить повышением температуры в узле вымораживания до $T = -173^\circ\text{C}$. При этом был записан спектр ЭПР с характерной константой СТС на N^{14} , $a = 14,5$ Гс (рис. 1,б). Количество обнаруженных NO_2 соизмеримо с количеством поступающих из пиролизера радикалов. Снижение температуры реактора с катализатором до комнатной приводило к отсутствию взаимодействия аллильных радикалов с восстановленным катализатором. В узле вымораживания записывался спектр ЭПР аллильных радикалов, поступающих из пиролизера.

При увеличении температуры катализатора до 300°C без подачи аллильных радикалов и диаллила десорбции NO_2 не наблюдалось. Последние сразу обнаруживались в узле вымораживания при взаимодействии аллильных радикалов и диаллила с катализатором. При температуре 300°C количество накопленных радикалов NO_2 , вытесненных аллильными радикалами, через некоторое время накопления достигало постоянного значения, после чего в узле вымораживания начинали регистрироваться аллильные радикалы.

Реокисление катализатора при $T = 400^\circ\text{C}$ кислородом, с откачкой при $T = 150^\circ\text{C}$, приводило к захвату аллильных радикалов катализатором при этой температуре. По мере восстановления катализатора при $T = 150^\circ\text{C}$ в токе аллильных радикалов захват радикалов прекращался и в узле вымораживания регистрировался их спектр ЭПР. Позторно реокисленный катализатор при $T = 400^\circ\text{C}$ при отключенном пиролизере, начиная с 30-ой минуты взаимодействия катализатора с диаллилом, сам генерировал аллильные радикалы при этой температуре (рис. 2). Подобное явление было обнаружено при взаимодействии аллильных радикалов и диаллила с восстановленными ZnO и Bi_2O_3 (4).

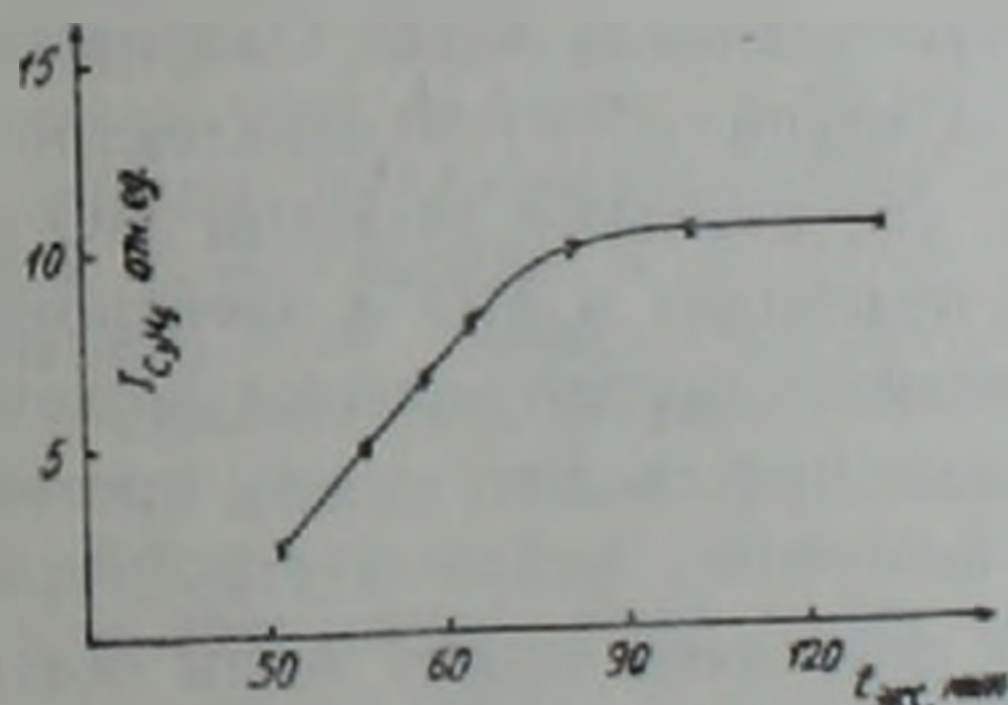


Рис. 2. Изменение количества радикалов при распаде диаллила при 400°C со временем эксперимента. Каждая точка кривой—количество радикалов за 10 мин накопления в узле вымораживания

Факт, что при 500°C , когда происходит активное термическое разложение AgNO_3 , дополнительное введение в систему радикалов C_3H_5 сильно ускоряет процесс, позволяет предположить, что промежуточная хемосорбция NO_2 на других центрах подложки и их дальнейшее вытеснение не является доминирующей стадией реакции.

Соизмеримость количества обнаруженных NO_2 и поступающих ал-

лильных радикалов при более низких температурах также свидетельствует о синхронности процесса замещения. По-видимому, при термообработке увеличивается доступность связанного NO_2 и (или) формируется его определенное электронное и энергетическое состояние, способствующее вытеснению. С другой стороны, осуществление процесса замещения требует преодоления определенного активационного барьера или пороговой энергии реагентов (нагрев системы до 83°C). Первоначальное формирование адсорбированного радикального комплекса типа $\text{C}_3\text{H}_5\cdots[\text{S}]\cdots\text{NO}_2$, где $[\text{S}]$ —активный центр поверхности, может благоприятствовать (наряду с одноактным процессом) орбитальному резонансу с другим радикалом C_3H_5 . Последнее вытекает по аналогии с молекулярным адсорбционным замещением молекулы воды алифатическими спиртами (^{5–7}).

Для проверки некоторых из этих предположений проведены предварительные модельные расчеты в рамках неограниченного метода Хартри—Фока в базисе STO—3G. Анализ орбитального состава показал, что, как и следовало ожидать, при переходе от радикала C_3H_5 к NO_2 вследствие увеличения кулоновских интегралов скелетных атомов уменьшаются энергии молекулярных орбиталей (МО). С другой стороны, оказалось, что группа из четырех орбиталей радикала C_3H_5 имеет близкое значение энергии с четверкой орбиталей MeNO_3 . Хотя и атом Ag^0 имеет d-электронный уровень, но за связывание практически отвечают S^1 -электроны (см., например, (⁸)). Исходя из этого, на первом этапе центр $[\text{S}]$ смоделирован радикалом LiO . Характерно, что именно последний отвечает за связывание разрывающейся в процессе вытеснения MeO—NO_2 .

Обращает на себя внимание топологическое сходство вытесняемого NO_2 и налетающего радикала C_3H_5 . Они изосимметричны (оба принадлежат к точечной группе C_{2v}) и изоэлектронны. При мысленном слиянии атомов Н с углеродными атомами МО и электронные состояния радикала C_3H_5 переходят в МО и электронные состояния NO_2 . С другой стороны, вышеупомянутый процесс молекулярного адсорбционного замещения также происходит между системами (во всяком случае реакционными центрами) угловой структуры. Следовательно, наличие орбитального резонанса может быть общим явлением как для систем с закрытой оболочкой (⁷), так и для парамагнитных частиц.

Из детальных теоретических расчетов поверхности потенциальной энергии модельных радикальных реакций известно (см., например, обзор (¹⁰)), что в газовой фазе вытеснение функциональных групп может протекать лишь при больших трансляционных энергиях реагентов. В то же время из данных настоящей работы следует, что оно может легко протекать и в конденсированной фазе. Наряду с резонансным механизмом процессу может содействовать дополнительная поляризация нитрата подложкой* (в частности поверхностными кислородными и ОН-центром) с переносом электронной плотности на фрагмент NO_2 с образованием биполярного активного центра. Атака радикалом, по

* Возмущение МО субстрата может уменьшить дефект резонанса и увеличить сечение реакции. Численную оценку такого явления предстоит провести.

аналогии с процессами радикального дезаминирования и декарбоксилирования цвиттерионного субстрата ⁽¹¹⁾, может приводить к переносу электрона на НВМО радикала и денитрированию поверхности.

Авторы благодарят А. Я. Розовского и Р. Ф. Ануфриенко за полезные обсуждения.

Институт химической физики
Академии наук Армянской ССР

Ա. Ա. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ, Թ. Ա. ԳԱՐԻԲՅԱՆ, Բ. Ս. ԱՍԱՏՐՅԱՆ

Արժաթի նիտրատով ներծծված պեմզայի մակերևույթից NO₂ ֆրագմենտների դուրս մղումը ազատ ալիլային ռադիկալներով

Ռադիկալների և մետաղների իոնների առաջացրած կոմպլեքսային միացությունների կայունացման հարցը կարելի է լուծել, եթե լիգանդի փոխանակումը ուղեկցվում է պարամագնետիկ վերջնանյութի արտանետումով: Ներկայացված աշխատանքում այդ երևույթը նկատվել է մակերեսի վրա նստեցրած արժաթի նիտրատի և ալիլային ռադիկալների փոխազդեցության ժամանակ: Մոդելային քվանտա-քիմիական հաշվարկների միջոցով առաջարկվել է օրրիտալային ռեզոնանսի մեխանիզմը: Հետևություններ է արվել նման պրոցեսներում փոխազդող C₃H₅ և դուրս մղվող NO₂ ռադիկալների տոպոլոգիական նմանության կարևորության մասին:

ЛИТЕРАТУРА—ԴՐԱՇԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ А. Б. Налбандян, А. А. Манташян. Элементарные процессы в медленных газо-фазных реакциях, Изд-во АН АрмССР, Ереван, 1975. ² А. А. Muradyan, К. Г. Gagaryan, Т. А. Garibyan е. а., Oxid. commun., v. 5, № 3, 4, p. 463 (1983). ³ П. Эткинс, М. Саймонс, Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов, Мир, М., 1970. ⁴ А. А. Мурадян, Т. А. Гарибян, А. Б. Налбандян, Кинетика и катализ № 5, 1988. ⁵ В. В. Садовников, А. М. Гефтер, Изв. АН СССР. Сер. хим., № 6, с. 1220—1227 (1976). ⁶ А. Я. Розовский, Л. А. Виткова, В. Ф. Третьякова и др., Кин. и кат. т. 23, № 6, с. 1407—1412 (1982). ⁷ Ю. А. Колбановский, С. Г. Гагарин, ДАН СССР, т. 278, № 3, с. 669—672 (1984). ⁸ G. A. Oxlin, H. Huber, D. McIntosh е. а., J. Amer. Chem. Soc., v. 101, p. 3504 (1979). ⁹ Ю. А. Колбановский, С. Г. Гагарин, Кин. и кат., т. 29, вып. 1, с. 88—93 (1988). ¹⁰ Р. С. Асатрян, Реакционные способности органических соединений, Тарту, 1987. ¹¹ Р. С. Асатрян, Тезисы докл. IX Всесоюзн. совещ. по квантовой химии, Ивано, ч. 2, с. 121—122, 1985.