

УДК 541.128.24 : 547.319.1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. С. РУДАКОВ, В. М. МАСТИХИН, Р. И. РУДАКОВА, С. Г. ПОПОВ

ХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ДИМЕТИЛСУЛЬФИДА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 26 X 1971)

В статье (1) сообщалось о наблюдении необычного для растворов явления фронтальной реакции: в хорошо перемешанном растворе $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ — диоксан — $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ окисление $(\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{SO} + \text{HNO}_2$ начинается на границе с паровой фазой и далее фронтом распространяется на весь объем. Неожиданным было и то, что процесс сопровождается химической поляризацией ядер водорода (х.п.я.), положительной в $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ и отрицательной в $(\text{CH}_3)_2\text{S}$. Эффекты х.п.я. (2-6) для реакций этого класса ранее не отмечались. Для дальнейшего изучения х.п.я. и механизма реакции необходимо было найти условия перехода фронтального процесса в объемный.

Удалось выяснить, что при одном составе раствора реакция может идти двумя путями в зависимости от времени индукции объемной реакции ($\tau_{об}$) и процессов зарождения фронта ($\tau_{фр}$). При $\tau_{фр} < \tau_{об}$ реализуется фронтальный процесс, при $\tau_{фр} > \tau_{об}$ — объемный. Так, смешение раствора с затравкой (NO_2 или раствор после опыта (1)) ведет к объемной реакции, локальное введение затравки — к фронтальной. Реакция без затравки часто начинается в парах (иногда на шлифе или дефектах стекла), образующиеся окислы азота затем атакуют поверхность раствора, вызывая фронт. Роль затравки состоит в подавлении (окислении) примесных ингибиторов, в частности — метилмеркаптана. Реакция ингибируется также H_2O_2 . Эти вопросы требуют специального исследования. Существенно, однако, что х.п.я. в объемной реакции сохраняется, и форма сигналов почти не зависит от образца сульфида и использования затравки. Рассмотрим кинетику объемной реакции.

Х.п.я. На рис. 1а показаны изменения сигналов я.м.р. (частота 100 МГц) в ходе реакции: X для $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ и Y для $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$. Линия $X(\tau)$ имеет два экстремума, а линия $Y(\tau)$ — один, который обычно на $\Delta t = 2-3$ сек. опережает минимум X . Примем, что X и Y состоят из двух вкладов

$$X = x + X^*, \quad Y = y + Y^*, \quad (1)$$

где x и $y = x_0 - x$ — сигналы неполяризованных молекул $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, X^* и Y^* — сигналы поляризации. Наблюдаемая кинетика свидетельствует о том, что $X^* < 0$, $Y^* > 0$ и что поляризация затухает во времени быстрее, чем реакция. При снижении скорости реакции выход х.п.я. уменьшается (кривые а — г). Интересен случай «скрытой отрицательной х.п.я.» (кривая в), когда формально эмиссии уже нет, но х.п.я. сохраняется. В табл. 1 приведены усредненные по нескольким опытам данные: время τ_{\max} первого экстремума X , сдвиг Δt и значения X^*_{\max} и Y^*_{\max} в первом экстремуме, найденные при условии, что в этот момент $x = \frac{2}{3}x_0$. Измерения проведены при комнатной температуре. Объемная доля затравки (раствор состава 1 после реакции) во всех опытах — $\delta = 0,07$. Растворитель — диоксан.

С ростом x_0 или $[\text{HNO}_3]_0$ выход х.п.я. растет, а τ_{\max} — снижается, что передается для исследованной области уравнениями

$$-X_{\max}^* \simeq c_1 x_0^2, \quad -X_{\max}^* \simeq c_2 [\text{HNO}_3]_0^4, \quad \tau_{\max} \simeq c_3 [\text{HNO}_3]_0^{-4}, \quad (2)$$

где c_i — константы. Зависимость τ_{\max} от δ имеет вид $\tau_{\max} \simeq c_4 - c_5 \lg \delta$, типичный для автокатализа. Добавки $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ до 1 M снижают скорость реакции, но не влияют на выход х.п.я.

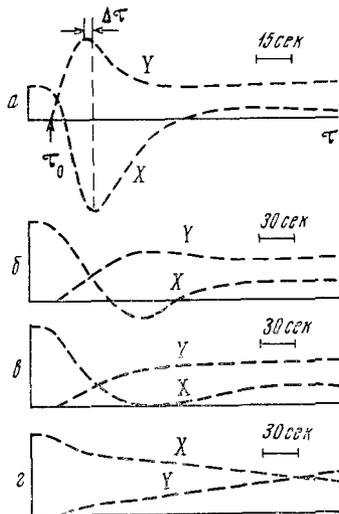


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые х.п.я. в зависимости от концентрации HNO_3 . Составы растворов (см. табл. 1): X для $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, Y для $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$. а — № 6, б — № 9, в — № 10, г — № 11; $\delta = 0,07$. τ_0 — начало реакции (смещение с заправкой)

Кинетика реакции. Вследствие х.п.я. прямое измерение x в ходе реакции по спектрам я.м.р. невозможно. Простой путь подавления х.п.я. — разбавление реагирую-

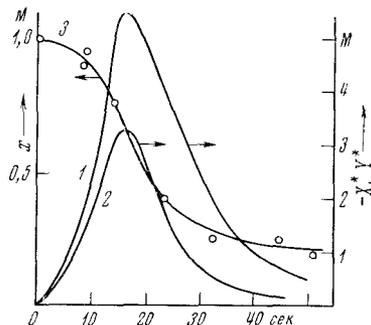


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые $X^*(\tau)$ (1), $Y^*(\tau)$ (2) и $x(\tau)$ (3). Состав раствора — № 1, $\delta = 0,02$ (см. табл. 1)

щего раствора диоксаном в 2 раза; при этом, согласно (2), выход х.п.я. снижается в 2^6 раз. Реализация этой идеи позволила изучить кинетику реакции в тех же условиях, в которых изучена кинетика х.п.я. (рис. 2). Кривые $x = x(\tau)$ имеют характерную для автокатализа форму; точка перегиба ($x_{\text{пер}}$) совпадает по времени с Y_{\max}^* , а значение $x_{\text{пер}} \simeq 2/3 x_0$. Спектрофотометрически изучена кинетика (рис. 3) образования в реакции проме-

Таблица 1

Состав	Концентрации, M			τ_{\max} , сек	$\Delta\tau$	$-X_{\max}^*$	Y_{\max}^*
	HNO_3	H_2O	$(\text{CH}_3)_2\text{S} (x_0)$				

Влияние концентрации $(\text{CH}_3)_2\text{S}$

1	3,0	4,2	1,0	14,6	2,3	5,3	4,1
2	3,0	4,2	0,8	16,1	2,7	4,4	2,7
3	3,0	4,2	0,6	19,4	3,0	2,6	1,5
4	3,0	4,2	0,4	46,6	3,4	1,2	0,6
5	3,0	4,2	0,3	60,8	—	0,6	0,3

Влияние концентрации HNO_3

1	3,0	4,2	1,0	14,6	2,3	5,3	4,1
6	2,7	3,8	1,0	20,9	2,5	3,3	2,1
7	2,4	3,3	1,0	31,8	3	2,7	1,2
8	2,1	2,9	1,0	52,0	—1	1,4	0,3
9	1,95	2,7	1,0	76,0	—8	0,9	0,2
10	1,8	2,5	1,0	86,0	—12	0,7	0,1
11	1,5	2,1	1,0				

Видимой х. п. я. нет

жutoчного «коричневого комплекса» предполагаемого состава $(\text{CH}_3)_2\text{S} \dots \dots \text{N}_2\text{O}_4$ (1). Максимумы кривых $D - \tau$ примерно совпадают по времени с максимумами х.п.я., а $D_{\text{max}} \approx -0,2 X^*_{\text{max}}$. Разогрев в объемной реакции $10-30^\circ$ в зависимости от состава раствора. Время подъема температуры близко к τ_{max} .

Кинетика реакции и поляризации Y^* . Скорость реакции $-dx/d\tau$, определенная из кривых $x - \tau$ (рис. 2), пропорциональна Y^* в широкой области составов исходного раствора и глубины превращения (рис. 4). Это указывает, что продукт реакции $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ получается только по одному маршруту, на стадии

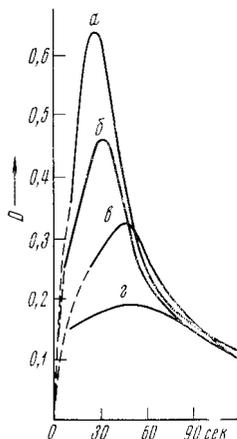


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика накопления — «выгорания» коричневого комплекса при $[\text{HNO}_3] = 3$ мол/л в зависимости от $x_0 (M)$: а — 0,7, б — 0,6, в — 0,5, г — 0,4. D — оптическая плотность при 510 мμ, кювета 1 см

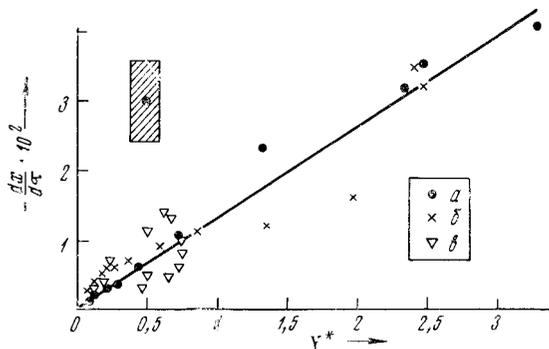


Рис. 4

Рис. 4. Пропорциональность между скоростью реакции $-dx/d\tau$ (м/мол·сек⁻¹) и поляризацией — $Y^* (M)$. Сверху — прямоугольник ошибок измерений. Составы растворов (см. табл. 1): а — № 1, $\delta = 0,02$; б — № 1, $\delta = 0,2$; в — № 7, $\delta = 0,2$

деполяризации $(\text{CH}_3)_2\text{SO}^* \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{SO}$. Кинетическое уравнение этой стадии

$$\frac{dy}{d\tau} = -\frac{dx}{d\tau} = \frac{1}{E_y T_{1y}} Y^* \quad (3)$$

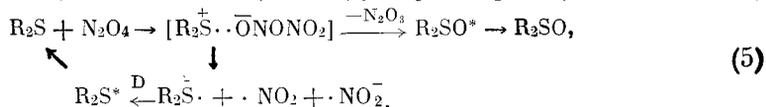
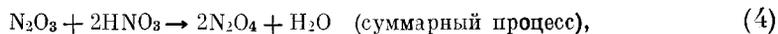
(где T_{1y} — время спин-решеточной релаксации $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, E_y — коэффициент усиления для поляризации Y^*) не зависит от других стадий процесса и перекидывает мост между кинетикой реакции и х.п.я. Прямым методом (7) были измерены времена релаксации $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ в дноксане: $T_{1x} = 3,1$ и $T_{1y} = 2,2$ сек⁻¹. Сравнивая (3) с опытными данными (рис. 4), находим $E_y = 35$.

Х.п.я. в реакциях высших сульфидов. Чтобы выяснить поведение мультиплетов в поляризациях X^* и Y^* , были изучены в сходных условиях реакции HNO_3 с диэтил-, ди-*n*-пропил- и ди-*n*-бутилсульфидами. В каждом случае обнаружены эффекты х.п.я. — положительный для R_2SO и отрицательный для R_2S , причем поляризованы только протоны $\alpha\text{-CH}_2$ -групп. Характер поляризации — интегральный. Согласно современным представлениям (4-6) это означает преобладание поляризации за счет разности g -факторов компонентов радикальной пары. Кроме того, эти факты указывают, что один из неспаренных электронов радикальной пары локализован на атоме серы и делокализацией спина на β -протоны по цепи алкильной группы можно пренебречь.

О механизме реакции. HNO_3 прямо не окисляет сульфид. Непосредственный окислитель и катализатор N_2O_4 (возможно, также NO_2^- или NO_2) образуется при автокаталитическом распаде HNO_3 в смеси с сульфид-

дом и гибнет за счет гидролиза реакций с ингибиторами и сульфидом. По-видимому, в ходе процесса возникает сверхравновесная концентрация N_2O_4 .

Рассмотрим теперь превращения сульфида. Согласно (⁴⁻⁶), х.п.я. происходит вследствие синглет-триплетных переходов в радикальных парах под влиянием зеемановского или сверхтонкого взаимодействий в компонентах пары. Следствие такого механизма — противоположные по знаку коэффициенты усиления для продуктов реакций рекомбинации (диспропорционирования) и переноса, что действительно имеет место в нашем случае. На основании этих представлений и рассмотренных выше результатов можно считать вероятным механизм (вместо N_2O_4 может выступать NO_2^+)



Перенос электрона в комплексе $R_2S \cdots N_2O_4$ ведет к радикальной паре, которая имеет определенную вероятность диспропорционировать с образованием R_2SO или подвергнуться распаду. Катион-радикал с донором электрона D дает поляризованный сульфид R_2S^* . Ранее скрыто-радикальный механизм предполагали в реакциях окисления аминов, фосфинов и сульфидов перекисными соединениями (⁸). Схема (4) отображает суммарный процесс регенерации и накопления N_2O_4 .

Кинетика реакций превращения сульфидов и N_2O_4 , ведущая к х.п.я., мощному автокатализу, а в специальных условиях — к появлению фронта, требует дополнительных исследований. Однако уже сейчас ясно, что эффекты х.п.я. (в структурном и кинетическом аспектах) позволяют получить уникальную информацию о механизме этого необычно сложного процесса.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
20 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. С. Рудаков, Л. Н. Арзамаскова и др., ДАН, **200**, 1144 (1971).
² I. Bargon, H. Fischer, H. Johnson, Zs. Naturforsch., **22a**, 1551 (1967).
³ I. Bargon, H. Fischer, Zs. Naturforsch., **22a**, 1556 (1967). ⁴ G. L. Closs, A. D. Trifunac, J. Am. Chem. Soc., **92**, 2183 (1970). ⁵ H. Fisher, Zs. Naturforsch., **25a**, 1957 (1970). ⁶ А. Л. Бучаченко, Г. М. Жидомиров, Усп. хим., **40**, в. 2, 1729 (1971). ⁷ В. Андерсон, Сборн. ЯМР и ЭПР спектроскопии, ИЛ, 1964, гл. 8.
⁸ Д. Г. Победимский, Усп. хим., **15**, в. 2, 254 (1971).