

В. В. СТРЕЛКО, Н. Т. КАРТЕЛЬ, Т. Н. БУРУШКИНА

О МЕХАНИЗМЕ СТАБИЛИЗАЦИИ МЕТИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ НА КРЕМНЕЗЕМНЫХ СОРБЕНТАХ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 21 XII 1973)

Стабилизированные на кремнеземных сорбентах радикалы CH_3 наблюдались авторами (¹⁻⁴) после фотоллиза и радиоллиза адсорбированных CH_3J , CH_3Cl , CH_3OH , CH_4 , радиоллиза метилкремнезёмов (¹⁰), а также после контакта с воздухом силикагеля, обработанного парами $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$. При этом в работах (^{6, 7, 10, 11}) отмечалось, что эти радикалы являются устойчивыми даже при комнатной температуре. Механизм стабилизации радикалов CH_3 специально не изучался. Следует, правда, отметить, что в работе (¹) предполагалось образование одноэлектронной связи между метильным радикалом и поверхностью силикагеля; авторы (⁴) высказывали предположение о диффузии радикалов в момент образования в глубь твердого тела и стабилизации их в дефектах поверхности.

В настоящей работе показано, что стабилизация метильных радикалов при повышенных температурах обеспечивается особенностями молекулярной структуры коллоидно-дисперсных частиц кремнеземных сорбентов — аэросилов и силикагелей. В самом деле, обнаруженное в работах (^{8, 9}) растворение инертных газов и водорода в кристаллическом и плавном SiO_2 , а также захват молекул J_2 в решетке дисперсных кремнезёмов — силикагеля и аэросила при повышенных температурах и давлениях (⁷), дают возможность предполагать наличие в кремнеземной решетке полостей молекулярных размеров диаметром в несколько ангстрем. Об этом также свидетельствуют данные исследований (^{8, 9}), где была установлена способность молекулы воды растворяться даже в компактном кремнеземе.

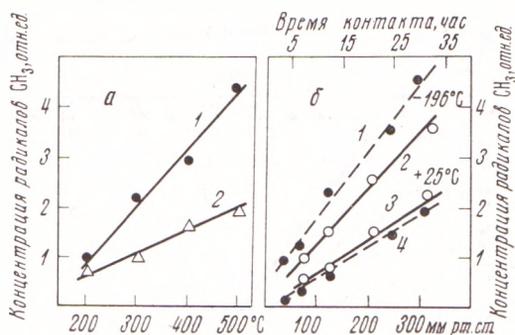
В соответствии с представлениями теории объемного заполнения (¹⁰), адсорбционный потенциал в ультрапорах молекулярных размеров должен быть весьма высоким *. Можно поэтому думать, что и отмечавшееся авторами (^{12, 13}) отсутствие возмущения полосы 3750 см^{-1} свободных гидроксильных после адсорбции небольших количеств паров воды на дисперсных кремнеземах, а также появление полосы 3680 см^{-1} связано не с присоединением молекул H_2O к координационно-ненасыщенным атомам кремния, а с предпочтительным поглощением (сорбцией) воды в полостях (каналах решетки) молекулярного размера, характеризующихся большим адсорбционным потенциалом. Поскольку метильный радикал соизмерим с молекулами H_2O , J_2 и атомами инертных газов, следует предполагать возможность его стабилизации в кремнеземной решетке вследствие прочной физической адсорбции в таких ультрапорах молекулярных размеров.

Чтобы проверить высказанное предположение, мы исследовали свойства метильных радикалов, образующихся при γ -радиоллизе метана, адсорбированного на силикагелях и аэросилах в различных условиях. Было установлено, что γ -облучение при -196° метана, адсорбированного на образцах,

* Расчеты, выполненные в (¹¹), показали, что глубина потенциальной ямы для молекулы, находящейся в поре, диаметр которой близок диаметру сорбированной молекулы, в 3-4 раза больше глубины ямы для молекулы, находящейся на плоской поверхности.

предварительно вакуумированных при невысоких температурах (150–250°), приводит к образованию характерного спектра э.п.р. метильных радикалов (1^{-4}); этот сигнал устойчив лишь при -196° . Если сорбенты откачать перед напуском метана в систему при температурах 300–600°, то после γ -облучения при -196° метильные радикалы частично сохраняются не только после нагревания до комнатной температуры, но даже и после контакта с воздухом. Полученный резульат, на наш взгляд, следует интерпретировать таким образом, что вакуумирование сорбентов при высокой температуре удаляет из микропор (полостей решетки) прочно сорбированную воду, после чего они становятся доступными для молекул метана. Это тем более вероятно, что количество сорбированных метильных радикалов возрастает

Рис. 1. Зависимость количества устойчивых при -196° радикалов CH_3 от температуры дегидратации силикагелей (а) и γ -облученных при -196°C с метаном, адсорбированном в течение 30 час. при давлении 200 мм. рт. ст. (1), и этих же образцов, вакуумированных перед γ -облучением до давления 10^{-4} мм рт. ст. при комнатной температуре (2). б – зависимость количества устойчивых при -196°C (1, 2) и 25°C (3, 4) метильных радикалов от давления (2, 3) и времени (1, 4) сорбции метана. Перед γ -облучением образцы вакуумировали при комнатной температуре до давления 10^{-4} мм рт. ст.



с увеличением температуры вакуумирования силикагеля и аэросила, предполагающим прогрессирующее удаление воды из ультрапор (рис. 1а).

Диффузия молекул в ультрапоры должна быть замедленной. С учетом этого обстоятельства, а также изложенных фактов, мы откачивали сорбенты при 500°, выдерживали их в атмосфере метана при комнатной температуре и давлениях от 20 до 400 мм рт. ст. в течение различного времени (до 2 суток), а затем откачивали образцы при комнатной температуре до давления 10^{-4} – 10^{-5} мм рт. ст. Важным результатом этого эксперимента оказалось, то, что у выдержанных в атмосфере метана, а затем вакуумированных сорбентов после γ -облучения при -196° все же обнаруживались стабильные при повышенной температуре (до 150°) метильные радикалы, количество которых линейно возрастало с увеличением давления метана в системе и времени контакта метана с сорбентом перед откачкой и γ -облучением (рис. 1б). Этот факт, очевидно, свидетельствует о прочной сорбции (захвате) части метана в ультрапорах хорошо вакуумированных образцов, поскольку металл имеет ничтожное сродство к сорбентам, лишенным ультрапор*.

Термическая устойчивость метильных радикалов, полученных таким способом, характеризуется их кинетическими кривыми отжига (рис. 2а), свидетельствующими о том, что процесс гибели радикалов носит ступенчатый характер. Данные рис. 2а, нанесенные в аррениусовских координатах и обработанные по методу наименьших квадратов, показывают, что средняя эффективная энергия активации процесса гибели радикалов составляет 12,2 ккал/моль. Этот факт, скорее всего, свидетельствует о диффузионном затруднении гибели радикалов, определяемом преодолением повышенных сил адсорбционного сродства в ультрапорах. Линейный характер накопления стабильных при повышенной температуре радикалов CH_3 в зависимости от давления и времени сорбции (рис. 1б), в свою очередь, подтверждает диффузионный механизм их накопления.

* Откачка при комнатной температуре перед γ -облучением удаляет лишь метан с поверхности кремнеземных частиц. Молекулы CH_4 , находящиеся во внутриглобулярных ультрапорах, остаются при этом захваченными и после γ -облучения частично превращаются в стабильные радикалы CH_3 .

Аморфный характер кремнеземных глобул предполагает наличие определенного распределения ультрапор по радиусам, а значит, и некоторого интервала значений энергий активации процесса рекомбинации радикалов

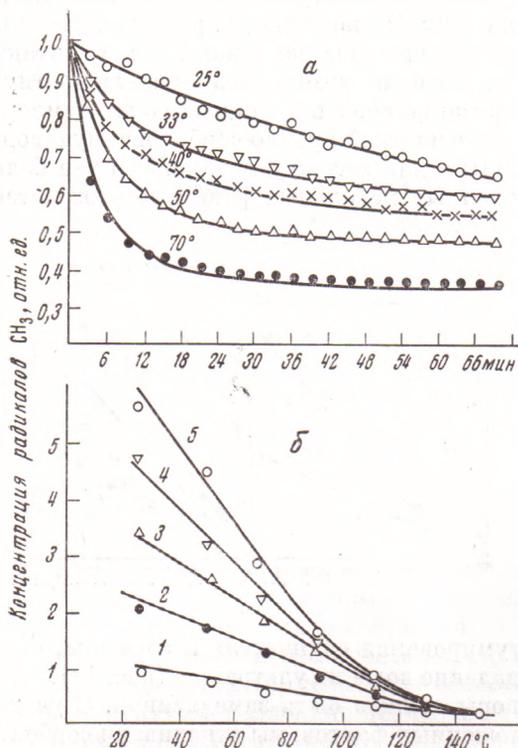


Рис. 2. Кинетические кривые гибели метильных радикалов (а) и зависимость относительного количества устойчивых радикалов CH_3 от температуры для образцов с различным временем контакта метана с адсорбентом (б): 1 — время контакта 6 час., 2 — 12; 3 — 18; 4 — 24, 5 — 30 час.

вуют о способности метана прочно сорбироваться в полостях молекулярных размеров кремнеземной решетки. Именно поэтому радикалы CH_3 , возникающие при облучении захваченного таким образом метана, и оказываются устойчивыми даже при температурах до 150° . Относительно структуры полостей следует сказать, что они скорее всего представляют собой окна, образованные сочленением пяти или шести тетраэдров SiO_4 , что, например, характерно для кристаллической решетки кристобалита.

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского
 Академии наук УССР
 Киев

Поступило
 21 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Б. Казанский, Г. Б. Парийский и др., ФТТ, т. 5, 649 (1963). ² J. Turkevich, Y. Fujita, Science, v. 152, 1619 (1966). ³ G. R. Jorpien, J. E. Willard, J. Phys. Chem., v. 76, 3158 (1972). ⁴ В. М. Огенько, В. А. Тертых, А. А. Чуйко, Сборн. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем, Киев, 1973, стр. 200. ⁵ R. M. Barrer, D. E. W. Vaughan, Trans. Farad. Soc., v. 63, 2275 (1967). ⁶ Г. С. Ходаков, ДАН, т. 168, 158 (1966). ⁷ З. З. Высоцкий, В. А. Капиболоцкий и др., Сборн. Адсорбция и адсорбенты, в. 1, Киев, 1972, стр. 63. ⁸ V. R. Deitz, N. H. Turner, J. Phys. Chem., v. 74, 3132 (1970). ⁹ R. H. Doremus, J. Phys. Chem., v. 75, 3147 (1971). ¹⁰ М. М. Дубинин, ЖФХ, т. 39, 1305 (1965). ¹¹ Н. С. Гурфейн, Д. П. Добычин, Л. С. Копляченко, ЖФХ, т. 46, 741 (1970). ¹² А. Н. Сидоров, ЖФХ, т. 30, 995 (1956); Оптика и спектроскопия, т. 7, 806 (1960). ¹³ Л. А. Игнатьева, В. Ф. Киселев, Г. Д. Чукин, ДАН, т. 181, 914 (1968). ¹⁴ С. Я. Пшежецкий и др., ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, М., 1972. ¹⁵ В. В. Стрелко, Б. М. Мицюк и др., ДАН, т. 179, 1392 (1968).