

УДК 541.117 : 539.191

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ МАГНИЯ С ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ УГЛЕРОДОМ

А.В. Рогов, С.П. Михалев, А.А. Грановский, В.Н. Соловьев, А.В. Немухин,
Г.Б. Сергеев

(кафедра физической химии, кафедра химической кинетики)

В работе изучены реакции полигалогенметанов (CCl_4 , CHCl_3 , CFCl_3) с парами магния в низкотемпературных (12–70 К) соконденсатах. Полосы ИК-поглощения, наблюдаемые в реакции Mg с CCl_4 в эксперименте, согласуются с данными квантовохимических расчетов. На основании расчетов неэмпирическими методами квантовой химии для реакции частиц магния с четыреххлористым углеродом предложен возможный механизм реакции.

Сочетание методов матричной изоляции и препаративной криохимии с неэмпирическими расчетными методами квантовой химии позволяет получать важную информацию о механизмах процессов с участием атомов и кластеров металлов. В настоящей работе подобный подход применен для изучения взаимодействия частиц магния с полигалогенметанами (CCl_4 , CHCl_3 , CFCl_3). Наиболее детально исследована реакция с четыреххлористым углеродом. Эта реакция протекает в конденсатах паров частиц Mg и CCl_4 при температуре кипения жидкого азота (77 К) [1], но в условиях более низких температур она не была детально изучена, и поэтому вызывает особый интерес исследователей.

Первые результаты по экспериментальному исследованию взаимодействия атомов и кластеров магния с четыреххлористым углеродом при сверхнизких температурах рассмотрены в работе [2]. В работе [3] неэмпирическими методами квантовой химии определены геометрические конфигурации продуктов реакции.

Реакции атомов магния с CH_3Cl и другими галогенметанами в интервале температур (9–30 К) проанализированы в работах [4, 5]. Теоретические исследования свойств атомов и кластеров магния и некоторые реакции с их участием описаны в статьях [6, 7].

В данной работе проведен анализ продуктов реакции частиц магния с четыреххлористым углеродом и детально обсужден возможный механизм реакции.

Методика эксперимента и расчета

Образцы получали конденсацией на солевое окошко, охлаждаемое до температуры 12 К, паров метал-

ла и газовой смеси в разных соотношениях в вакуумируемом стальном криостате с остаточным давлением газов $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Пленки соконденсатов исследовали методом ИК спектроскопии [5]. Образцы, полученные при температуре 12 К, нагревали до определенной температуры со скоростью 5 град/мин, затем их снова охлаждали до 12 К и снимали спектр.

Стружки магния испаряли при температуре 650 ± 20 К в печи, изготовленной из нержавеющей стали с внешним резистивным нагревателем мощностью 20 Вт. Скорость потока и соотношение реагентов контролировали кварцевыми микровесами, закрепленными рядом с соевым окошком на охлаждаемом блоке криостата. Время получения образца для ИК-спектров составляло 1–5 ч.

В работе использовали фтортрихлорметан фирмы "АККОС" без дополнительной очистки (с помощью хроматографического анализа в нем было найдено 2% примеси CCl_4). Четыреххлористый углерод и хлороформ дополнительно очищали по методикам [8] (с помощью хроматографического анализа обнаружено 1% CHCl_3 и 1% CH_2Cl_2 в CCl_4 и CHCl_3 соответственно). Сопоставление полос поглощения полигалогенметанов в аргоновой матрице с литературными данными приведено в табл. 1.

При проведении всех квантовохимических расчетов использовали пакет программ PC GAMESS [10].

Оптимизация геометрических параметров и расчет колебательных спектров в гармоническом приближении выполнены методами теории возмущений второго порядка в варианте Меллера–Плессе с использованием корреляционно-скорректированного базиса aug-cc-pVTZ. В ходе оптимизации геометрии порог по

Т а б л и ц а 1

Полосы ИК-поглощения полигалогенметанов в матрице аргона при 12 К, см⁻¹

	CCl ₄		CHCl ₃		CFCl ₃	
	CCl ₄ /Ar (1:1000) [9]	CCl ₄ /Ar (1:10)	CHCl ₃ /Ar (1:400) [9]	CHCl ₃ /Ar (1:10)	CFCl ₃ /Ar (1:370) [9]	CFCl ₃ /Ar (1:10)
v ₁	(458)		3033	3018	1070	1066
v ₂	(218)		667	670	535	536
v ₃	767	766	364		350	
v ₄	315		1205	1214	836	836
v ₅			760	760	398	400
v ₆			260		244	

градиенту составлял 10⁻⁶ а.е. Профиль пути реакции строили с использованием процедуры градиентного спуска по внутренней координате реакции по методу Гонзалеза–Шлегеля второго порядка [11].

При моделировании реакционного пути с участием свободных радикалов расчеты проводили многоконфигурационным методом самосогласованного поля (МКССП) в варианте полного пространства активных орбиталей. Молекулярные орбитали представляли в базе 6–311+G*. В активное пространство включали две орбитали, приходящиеся на два электрона, что приводило к трем конфигурационным функциям состояния.

Заряды на атомах в молекулах полигалогенметанов получены с использованием метода натуральных связевых орбиталей [12] с волновыми функциями ХФ/6-311G**.

Спектроскопическое исследование соконденсатов магния с полигалогенметанами

Соконденсация магния с хлороформом (1/10) на подложку, охлажденную до 12 К, отжиг пленок до температуры 35 К, и соконденсация при 70 К приводили к получению ИК-спектров, содержащих только полосы поглощения исходного хлороформа, т.е. взаимодействие частиц магния с хлороформом в интервале температур 12–70 К не было обнаружено.

В спектре соконденсата магния с фтортрихлорметаном (1/1000) в интервале температур 12–35 К наблюдали только полосы поглощения исходного полигалогенметана. Реакция, по-видимому, имела место только при 70 К, на что указывает появление новых полос поглощения в области 1154, 1174, 1222 см⁻¹. Полосу поглощения 1154 см⁻¹ по данным работы [13] мы относим к поглощению радикала CFCl₂.

Соконденсация магния с четыреххлористым углеродом (1/100) на подложку, охлажденную до 12 К и до 70 К, приводила к получению ИК-спектров, где сразу после конденсации появлялись три новые полосы поглощения 682, 896 и 912 см⁻¹. Полосы поглощения 682 и 912 см⁻¹ принадлежат стабильным продуктам реакции и сохраняются до плавления соконденсата. Полоса поглощения 896 см⁻¹ исчезает в процессе отжига образцов. Положения полос хорошо согласуются с полученными ранее и относятся соответственно к гексахлорэтану, трихлорметильному радикалу и тетрахлорэтилену [2].

Т а б л и ц а 2

Полосы ИК-поглощения в соконденсатах Mg/CCl₄ (1/100) при 70 и 12 К

Поглощение (см ⁻¹)	Отнесение
682	C ₂ Cl ₆
896	CCl ₃
912	C ₂ Cl ₄

Т а б л и ц а 3

Полосы поглощения в соконденсатах Mg/CCl_4 (1/1000)
и $Mg/CCl_4/Ar$ (1/100/1000) при 12 К

Поглощение (cm^{-1})	Отнесение
868	ранее не наблюдали
924	ранее не наблюдали
896, 902	CCl_3
912	C_2Cl_4

При разбавлении четыреххлористого углерода аргоном в десять раз при сохранении соотношения Mg/CCl_4 и при соконденсации магния с четыреххлористым углеродом в соотношении 1/1000 сразу после конденсации при температуре 12 К наблюдали интенсивную полосу поглощения 902 см^{-1} с плечом 896 см^{-1} . Ступенчатый отжиг соконденсата приводил к одновременному уменьшению полосы поглощения 902 см^{-1} и росту полос поглощения около 868 , 912 и 920 см^{-1} . Полосу поглощения 682 см^{-1} не наблюдали.

Положение дублета полос при 896 и 902 см^{-1} , принадлежащих частицам CCl_3 , совпадает со спектральными характеристиками, полученными при исследовании в системе Li/CCl_4 [14]. Ступенчатый отжиг образцов приводил к одновременному уменьшению поглощения CCl_3 , росту поглощения тетрахлорэтилена и к появлению двух новых полос 868 и 924 см^{-1} , ранее в литературе не упоминавшихся. Результаты ИК-спектроскопического исследования реакции магния с четыреххлористым углеродом приведены в табл. 2, 3.

Бесцветность конденсатов частиц магния и четыреххлористого углерода при 12 К указывает на наличие реакции не только в процессе отжига, но и в момент соконденсации. В матрице аргона частицы магния в отсутствие CCl_4 имеют красно-коричневую окраску.

Различия в реакционной способности полигалогенметанов могут быть объяснены как ростом энергии связи углерод–хлор в ряду CCl_4 , CCl_3F , CCl_3H [15], так и наличием положительного заряда на атомах хлора в молекулах CCl_4 и $CFCl_3$ (табл. 4), облегчающего протекание химической реакции с атомами маг-

ния. Магний, проявляющий себя донором электронов, не реагирует с $CHCl_3$.

Результаты расчетов

Продукты реакции атомарного магния с тетрахлоридом углерода моделировали следующим образом. Предполагая структуры возможных переходных состояний и продуктов реакции (CCl_3MgCl и CCl_2MgCl_2), находили седловую точку при переходе от одного продукта к другому. Гармонический анализ

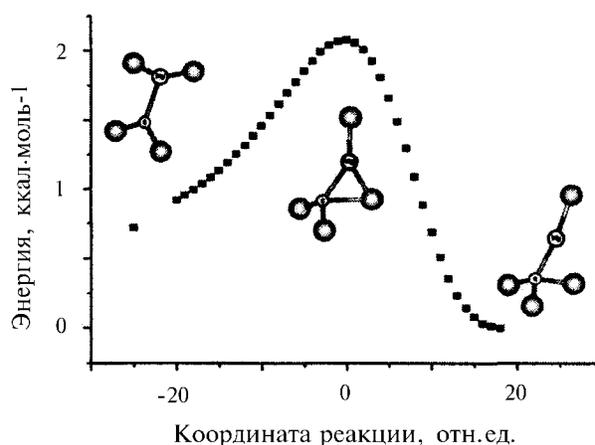


Рис. 1. Профиль реакции при переходе CCl_2MgCl_2 к искаженной структуре CCl_3-MgCl

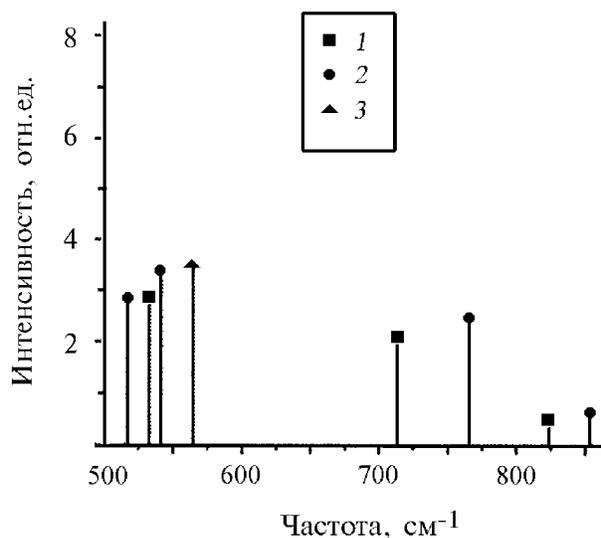


Рис. 2. Колебательные спектры, рассчитанные в гармоническом приближении

Таблица 4

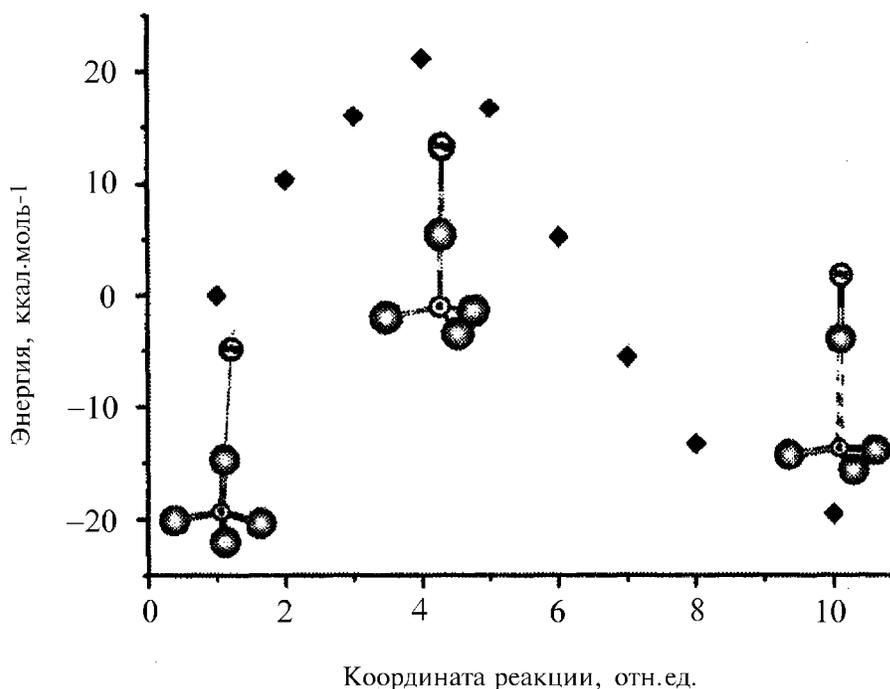
Заряды на атомах, полученные методом натуральных связевых орбиталей (ХФ/6-311G**)

CCl ₄		CHCl ₃		CFCl ₃	
атом	заряд, а.е.	атом	заряд, а.е.	атом	заряд, а.е.
C	-0,14992	C	-0,16389	C	0,35512
Cl	0,03748	Cl	-0,00744	Cl	0,00782
Cl	0,03748	Cl	-0,00744	Cl	0,00782
Cl	0,03748	Cl	-0,00745	Cl	0,00781
Cl	0,03748	H	0,18622	F	-0,37857

показал наличие одной мнимой частоты 112,1 см⁻¹ у найденной седловой точки. Используя процедуру градиентного спуска, находили локальные минимумы по разные стороны от найденной седловой точки на профиле потенциальной энергии (рис. 1).

Одному из минимумов отвечает CCl₂MgCl₂, другому минимуму соответствует ранее не описанная в литературе искаженная структура CCl₃-MgCl.

Энергетический барьер при переходе от CCl₂MgCl₂ к искаженной структуре CCl₃-MgCl составляет 1,36 ккал/моль. Учитывая результаты соконденсации Mg и CCl₄, а именно появление полосы поглощения трихлорметильного радикала, обнаруженной в ИК-спектрах, полагали, что инициирование реакции происходит по радикальному механизму.

Рис. 3. Профиль реакции образования радикалов CCl₃ и MgCl

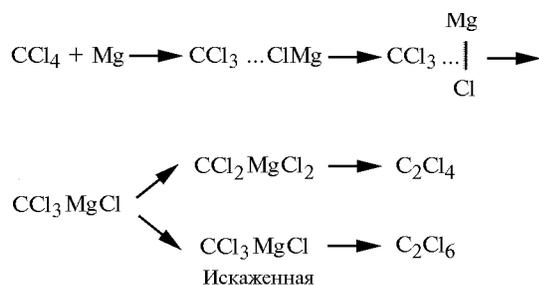


Рис. 4. Схема протекания реакции Mg и CCl₄

Теоретические спектры продуктов реакции

Колебательные спектры в гармоническом приближении для трех возможных продуктов реакции приведены на рис. 2. Оптимизацию геометрических параметров CCl₃MgCl проводили в рамках симметрии C_{3v}, CCl₂MgCl₂-C_{2v}; для искаженной структуры CCl₃MgCl оптимизацию проводили без наложения симметрии. Полосы 868 и 924 см⁻¹, обнаруженные в спектрах соконденсатов Mg/CCl₄ (1/1000) и Mg/CCl₄/Ar (1/100/1000) при 12 К, можно соотнести с частицей CCl₂MgCl₂, для которой при расчете МП2 получали полосы при 889 и 905 см⁻¹.

Моделирование реакционного пути

При моделировании пути реакции Mg с CCl₄ поступали следующим образом. Реакцию условно разделили на два этапа. На первом этапе, включающем образование свободных радикалов, в качестве продукта CCl₃MgCl расчеты проводили методом МКССП. На следующем этапе рассматривали другие возможные продукты реакции и пути их образования.

На первом этапе была получена геометрическая конфигурация тетрахлорида углерода и магния при расстоянии Mg-Cl 3,82 Å. Выбирая в качестве координаты реакции расстояние между атомами С и Cl, ближайших к атому Mg, постепенно уменьшали это расстояние, проводя для каждого шага геометрическую оптимизацию всех остальных параметров. Переход через максимум энергии, соответствующий конфигурации CCl₃...Cl...Mg можно соотнести с разрывом связи C-Cl и возникновением связи Cl-Mg. Та-

ким образом, образуется два радикала: CCl₃ и ClMg. Профиль пути реакции представлен на рис. 3. Выигрыш в энергии по сравнению с начальными реагентами составляет 19,5 ккал/моль.

Для более точного нахождения энергетического барьера в точке переходного состояния CCl₃...Cl...Mg проводили пошаговую оптимизацию геометрических параметров системы по двум координатам реакции r(C-Cl) и r(Cl-Mg). Найденное максимальное значение энергии составляет 23,2 ккал/моль при расстоянии Cl-Mg равном 3,01 Å.

Далее рассматривали разворот радикала ClMg относительно CCl₃. За нулевой отсчет энергии принимали энергию реагентов CCl₄ и Mg. Фиксируя расстояние C-Mg и угол C-Cl-Mg, проводили оптимизацию остальных геометрических параметров. Обнаружили, что разворот радикала протекает без энергетического барьера. Конечный продукт реакции, CCl₃MgCl, лежит на 70,8 ккал/моль ниже по энергии, чем исходные реагенты.

В результате анализа рассчитанных и экспериментальных данных предположен следующий механизм протекания реакции (рис. 4).

Первой стадией реакции является образование трихлорметильного радикала и MgCl и безбарьерный разворот радикала MgCl. В случае концентрации металла порядка 1% (Mg:CCl₄ = 1:100) увеличивается вероятность образования в ближайшем окружении другого радикала CCl₃ и их рекомбинации с образованием C₂Cl₆. Параллельно атомы магния вступают в реакцию с CCl₃ и образуют дихлоркарбен, который рекомбинирует с образованием C₂Cl₄. Однако если концентрация металла низка (Mg:CCl₄ = 1:1000 или Mg:CCl₄:Ar = 1:100:1000), то реакция происходит только с образованием дихлоркарбена и, по-видимому, его комплекса с MgCl₂, которому могут соответствовать полосы 870 и 924 см⁻¹.

Методом совместной конденсации на охлажденную до 12–70 К поверхность показано протекание реакции полигалогенметанов (CCl₄, CHCl₃, CFCl₃) с парами магния. На основании полученных экспериментальных данных и расчетов неэмпирическими методами квантовой химии для реакции частиц магния с четыреххлористым углеродом, предложен возможный механизм реакции.

Работа выполнена при поддержке гранта INTASS 2000-00-911 и гранта РФФИ 02-03-32469.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сергеев Г.Б., Смирнов В.В., Загорский В.В., Косолапов А.М.* // ДАН СССР. 1981. **256**. С. 1169.
2. *Mikhalev S. P., Soloviev V.N., Sergeev G.B.* // Mendeleev Com. (в печати)
3. *Грановский А.А., Ванюшин А.В., Поликарпов Е.В. и др.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. **42**. С. 371.
4. *Klabunde K.J., Whetten A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1986. **108**. N 21, P. 6529.
5. *Solov'ev V.N., Sergeev G.B., Nemukhin A.V. et al.* // J. Phys. Chem. A. 1997. **101**. P. 8625.
6. *Jasien P.J., Dykstra C.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. **107**. P. 1891.
7. *Davis S.R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1991. **113**. P. 4145.
8. Органические растворители. М., 1958. С. 390.
9. *King. S. T.* // J. Chem. Phys. 1968. **49**. P. 1321.
10. *Granovsky A.A.* URL <http://classic.chem.msu.ru/gran/games8/index.html>.
11. *Gonzalez C., Schlegel H. B.* // J. Chem. Phys. 1989. **90**. P. 2154.
12. *Reed A. E., Curtiss L. A., Weinhold F.* // Chem. Rev. 1988. **88**. P. 899
13. *Prochaska F.T., Andrews L.* // J. Chem. Phys. 1978. **68**. P. 5568.
14. *Rogels E.E., Abramowitz S., Jacox M.E., Milligan D.E.* // J. Chem. Phys. 1970. **52**. P. 2198.
15. NIST-JANAF Thermochemical Tables 4th ed., Chase, M.W. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. **9**. P. 1.

Поступила в редакцию 09.02.04

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY OF THE INTERACTION BETWEEN MAGNESIUM PARTICLES AND CARBON TETRACHLORIDE

A .V. Rogov, S. P. Mikhalev, A.A. Granovsky, V.N. Soloviev, A. V. Nemukhin, G. B. Sergeev

(Division of Physical Chemistry)

Reactions of polyhalidomethanes (CCl_4 , CHCl_3 , CFCl_3) with magnesium particles were investigated in low temperature cocondensates. Experimentally obtained absorption bands are in a good agreement with the quantum chemical data. The possible mechanism of the reaction was suggested based on ab initio quantum chemical calculations for magnesium particles with carbon tetrachloride.