

УДК541.117

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАНА И ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В МАТРИЦАХ ИЗ КСЕНОНА

А.В. Головкин, Н.А. Уваров, Л.В. Серебренников, В.Ф. Шевельков

(кафедра физической химии; e-mail: lvs@phys.chem.msu.ru)

Экспериментальное изучение по ИК-спектрам в матрицах из ксенона продуктов реакции метана с пероксидом водорода и определение маршрутов процесса при различных условиях инициации. Показано, что в матрицах, не содержащих катализатора, первыми продуктами являются слабо связанные комплексы состава 1:1, из которых в ходе медленной реакции при температуре 78 К образуются молекулы формальдегида и воды. В матрицах, содержащих катализатор (кластеры никеля), помимо формальдегида наблюдается большой набор полос, отнесенных к перекисным интермедиатам различного состава и строения.

Достаточно много исследований посвящено изучению детальных механизмов химических реакций, в том числе и реакций окисления предельных углеводородов [1]. Для регистрации образующихся в результате этих реакций соединений используют различные расчетные и экспериментальные методы, в том числе и метод матричной изоляции, позволяющий изучать термодинамически неустойчивые промежуточные продукты спектральными методами. В данной работе приведены результаты исследований системы метан–пероксид водорода в среде твердого ксенона при температуре от 45 до 100 К, в том числе в присутствии катализатора (кластеры никеля).

Методики эксперимента

Состав и строение продуктов реакций изучали в среде твердого ксенона (иногда криптона) при начальных температурах формирования матриц 40–50 К с последующей длительной выдержкой (до 3 сут) при температуре 45 или 78 К и постепенном нагреве вплоть до температуры плавления ксенона (~160 К). При повышении температуры подложки до ~100 К твердый ксенон начинал быстро испаряться (при этом динамический вакуум в установке понижался от 10^{-5} до 10^{-2} мм рт. ст.), и при температуре выше 110 К на подложке оставалась только пленка, состоящая из пероксида водорода и продуктов реакции. Образующиеся в системе интермедиаты и стабильные продукты регистрировали по ИК-спектрам низкого разрешения (~4 см⁻¹, IR-75) в области 400–4000 см⁻¹. Выбор этого варианта методики основан на предварительных экспериментах, показавших, что при более низких температурах практически не удается проследить за ходом реакций из-за того, что их скорости слишком малы, а при более высоких скоростях – из-за малого времени жизни интермедиатов. Использование ксенона в ка-

честве материала матриц предопределялось рабочим интервалом температур. Для изучения состава конечных продуктов использовали криптон, в котором при этих температурах реакции протекают существенно быстрее. В ряде случаев использовали методику получения матриц, состоящих из чередующихся слоев ксенон (криптон) + алкан + (катализатор) и ксенон (криптон) + пероксид водорода. Работа со слоистыми матрицами из ксенона позволила полностью контролировать ход реакций (их скорость определялась диффузией молекул пероксида водорода) и, что особенно важно, регистрировать образование промежуточных продуктов. Для получения матриц, содержащих пероксид водорода без примеси воды, применяли методику, с недавнего времени применяемую при матричных исследованиях [2, 3], согласно которой предварительно синтезируется твердый комплекс пероксида водорода с мочевиной, из которого при разложении в вакууме в области температур 10–80°C в газовую фазу переходит практически чистый пероксид водорода. Для интерпретации спектров использовали набор расчетных и экспериментальных методов, включающий квантовохимические расчеты, а также изучение температурных и концентрационных зависимостей спектров. Существенным моментом наших низкотемпературных экспериментальных исследований является возможность изучения медленных трансформаций образца в течение нескольких суток. Для реализации методических требований потребовалось изготовление специальной криогенной аппаратуры [4], работающей на твердом азоте, обладающей большой холодопроизводительностью, обеспечивающей возможность регулировки температуры в широких пределах и позволяющей термостатировать образцы при различных температурах в течение длительного времени. Стандартная экспериментальная

процедура состояла из следующих этапов. Криостат и две стеклянные системы напуска (для смеси метана и ксенона и твердого комплекса пероксида водорода и мочевины) откачивали диффузионным насосом до остаточного давления 10^{-4} – 10^{-5} мм рт. ст. Криостат заливали жидким азотом, затем включали откачку азотного объема высокопроизводительным форвакуумным насосом. Время охлаждения оптической подложки до 45 К составляло около 1 ч. Тем временем в системах напуска готовили газовые смеси метана и пероксида водорода с ксеноном. Скорость газового потока, содержащего метан, регулировали натекателем, а потока, содержащего пероксид водорода, – давлением ксенона в буферном объеме. Разбавление пероксида в газовой фазе задавалось температурой стеклянного отростка с твердым комплексом. Время формирования матриц составляло от 1 до 6 ч, количество реагентов контролировали по спектрам. Использовали как одновременное, так и послонное напыление компонентов. При изучении системы с катализатором (никель) кластеры никеля образовывались при взрывном испарении проволочек, расположенных перед поверхностью оптической подложки, при этом использовали конструкцию, позволяющую за один эксперимент взорвать до 10 проволочек. При распылении одной проволочки в матрицу попадает примерно 10^{-5} г металлического никеля (оценка сделана по геометрии испарителя), что соответствует среднему разбавлению порядка 1:10⁴ (по инертному газу). Состав кластеров никеля не контролировали, однако известно, что при испарении никеля с открытой поверхности в матрицах образуются как атомы, так и кластеры Ni_{1–n}, [5]. В условиях нашей работы (при относительно высокой температуре) из-за полимеризации металла на поверхности матриц стабилизация атомов маловероятна. После формирования матрицы выдерживали несколько часов при температуре 45 К, затем температуру поднимали до тройной точки азота (63 К), затем до 78 К и выдерживали в течение 2–4 сут, наблюдая за изменениями в спектре. После этого из криостата удаляли жидкий азот и регистрировали спектры при нагреве матрицы вплоть до исчезновения полос промежуточных продуктов. Перед изучением реакционной смеси были зарегистрированы спектры метана и пероксида водорода в ксеноне в широком диапазоне разбавления (от 1:10 до 1:1000), а полученные результаты были сопоставлены с литературными данными [2, 3, 6]. В наших условиях полосы, связанные с мономерами и полимерами пероксида водорода, наблюдали при 3570, 3420, 3300 ш., 2820 ш., 2640, 1400, 1295, 880 и 680 ш. см⁻¹, полосы метана 3020 и 1310 см⁻¹. Интересно, что спектр пероксида водорода при всех условиях регистрации отличался от литературного. По-

лоса 1270 см⁻¹, наблюдавшаяся в матрицах из ксенона [2], находилась в области 1295 см⁻¹, хотя положения остальных полос, в том числе слабой составной полосы около 2640 см⁻¹, отличались от полученных в работе [2] не более чем на 5 см⁻¹. Возможно, это объясняется более высокой температурой формирования матриц в нашей работе.

Результаты

В матрицах без катализатора при разбавлениях порядка 1:1:500 сразу после формирования наблюдаются две новые полосы в области 3130 и 3250 см⁻¹ (табл. 1), которые быстро уширяются и трансформируются в широкую полосу 3300 см⁻¹, при этом появляется еще слабая полоса 3760 см⁻¹ (рис. 1). При длительном выстаивании при температуре 78 К появляется и медленно увеличивается относительно узкая полоса в области 1730 см⁻¹, слабые полосы 1480 и 1170 см⁻¹, а также широкая полоса с максимумом 2860 см⁻¹ и полосы воды 3680 и 1640 см⁻¹. Полосы 2860, 1730, 1480 и 1170 см⁻¹ не исчезают даже при 160 К и явно относятся к стабильному продукту реакции. Никаких других полос, которые можно было бы отнести к промежуточным продуктам, не было зарегистрировано. При более высоких концентрациях полос в области 3130 и 3250 см⁻¹ не наблюдается, сразу образуются и в дальнейшем увеличиваются по интенсивности полосы 3300 и 3760 см⁻¹.

В матрицах, содержащих никель, картина спектра значительно сложнее. При избытке метана в процессе выдержки и нагревания помимо полосы в области 1730 см⁻¹ и связанных с той же молекулой полос 1480, 1170 и 2860 см⁻¹ появляются, растут и последовательно (при разных температурах) проходят через максимум полосы, как минимум, еще двух продуктов (табл. 2, рис. 2). При температуре выше 150 К эти полосы исчезают. Самая сложная картина наблюдалась при избытке пероксида водорода и большом количестве катализатора. Сразу после формирования спектр был таким же, как и для описанных выше ситуаций, однако после медленного нагрева и выдержки матриц в течение 10 ч при 78 К в спектре появлялся ряд узких интенсивных полос в области 700–1800 см⁻¹ (735, 746, 818, 918, 960, 1055, 1170, 1320, 1378, 1472, 1478, 1640 и 1730), некоторые из которых не наблюдались при других условиях (рис. 3).

Интересно, что наиболее резкие изменения спектра часто происходили непосредственно в процессе нагревания матриц, тогда как во время длительного выдерживания при той или иной температуре изменения происходили относительно медленно. Фотолит ртутной лампой в течение 1–2 ч не приводил к появлению новых полос.

Обсуждение результатов

Для получения дополнительной информации и интерпретации спектра с использованием пакета GAMESS [7] был проведен квантовохимический расчет системы метан–пероксид водорода. Для проверки имеющейся у нас версии программы были воспроизведены расчеты мономера и димера пероксида водорода из работы [6] в тех же базисах, при этом полученные результаты совпали с приведенными в [6]. На уровне MP2 с базисом 6G-311(d) найдены два минимума, соответствующие двум структурам комплекса $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ с энергиями стабилизации 5,5 (1) и 4,0 (2) кдж/моль. В комплексе (1) водородная связь с $R_{\text{C-H}} = 2,6 \text{ \AA}$ образуется между атомом углерода и одним из водородных атомов пероксида, а в комплексе (2) – между атомом кислорода и одним из водородных атомов метана ($R_{\text{O-H}} = 2,57 \text{ \AA}$), при этом расстояние от второго атома кислорода до ближайшего атома водорода метана $R_{\text{O-H}} = 2,83 \text{ \AA}$. Обе структуры несимметричны. Колебательные частоты обоих комплексов близки к частотам метана и пероксида водорода, причем в области валентных колебаний C–H и O–H они расположены несколько выше: 3200, 3218, 3226, 3814 и

3828 cm^{-1} для (1) и 3194,3209, 3244, 3771 и 3818 cm^{-1} для (2), кроме того, у более устойчивой структуры (1) интенсивность для самой высокой частоты (O–H) по расчету примерно в два раза больше, чем у соответствующей полосы H_2O_2 . На основании этого, а также принимая во внимание поведение полос 3130 и 3250 cm^{-1} во времени, мы отнесли их к менее устойчивой структуре (комплекс (2) в табл. 1), которая быстро переходит в более устойчивый комплекс (1), характеризуемый высокочастотной полосой 3760 cm^{-1} и, возможно, относительно слабой полосой в области 3100–3300 cm^{-1} , маскируемой широким поглощением полимерами воды и пероксида водорода.

Полосы 1730, 1480, 1170 и 2860 cm^{-1} , появляющиеся и растущие при выстаивании и нагреве при всех вариантах формирования матриц, отнесены к молекуле формальдегида (2843,4; 2766,4; 1746,1; 1500,6; 1247,4 и 1169,5 в газовой фазе). Это отнесение, как и приведенные ниже, основано в основном на близости наблюдаемых спектров к спектрам [8] изученных ранее молекул и проводилось путем перебора возможных в системе продуктов реакции и сравнения их спектров с наблюдаемыми.

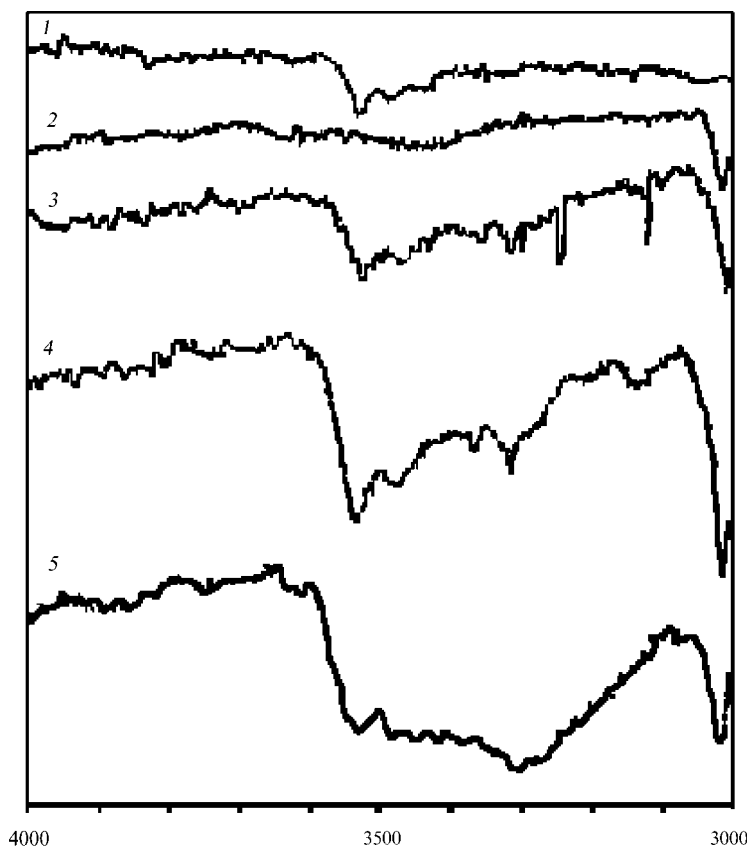


Рис. 1. Участок ИК-спектров системы метан–пероксид водорода (без катализатора). Спектры получены: 1 – от матрицы без метана, 2 – без пероксида водорода, 3 – сразу после формирования матрицы, содержащей оба реагента, 4 – через 30 мин, 5 – через 1 ч (температура подложки 45 К)

Т а б л и ц а 1

ИК-спектры (см^{-1}) продуктов реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ в твердом Хе без катализатора

Сразу после формирования	После выдержки		Нагрев до 160 К	Отнесение
	30 мин при 45 К	24 ч при 78 К		
	3760	3760	–	компл. 1
–	–	3680	3680	H_2O_2
–	–	3470	3470	$\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$
–	3300	3300	3300	полимеры
3250	–	–	–	компл. 2
3130	–	–	–	компл. 2
–	–	2860	2860	CH_2O
–	–	1730	1730	CH_2O
–	–	1640	1640	H_2O
–	–	1480	1480	CH_2O
–	–	1170	1170	CH_2O

В спектрах системы с катализатором при избытке метана ($\sim 5:1:400$) полосы в области 600, 640 и 680 см^{-1} отличаются от полосы 750 см^{-1} по зависимости интенсивности от времени и температуры. Интенсивность всех полос в процессе нагрева подложки сначала растет, а затем уменьшается (рис. 2), но максимум интенсивности наблюдается при разных температурах: для полос 600, 640 и 680 при ~ 170 К, а для полосы 750 см^{-1} эта температура на 30–40 К выше. С учетом того, что полоса в области 750 см^{-1} наблюдается также и при избытке пероксида, тогда как полосы 600, 640 и 680 см^{-1} только при избытке метана, мы предположительно отнесли их к колебаниям промежуточных перекисных молекул состава 1:1 и 2:1 (типа CH_3OON и $\text{CH}_3\text{OOSCH}_3$ или их полимеров) соответственно. Это отнесение хорошо коррелирует с литературными данными по окислению алканов пероксидом водорода [1]. В спектрах системы с катализатором, полученных при избытке пероксида водорода ($\sim 1:5:400$) (рис. 2), полосы 818, 1378 и 1470 см^{-1} предположительно отнесены к молекуле этана, 1055 и 1320 см^{-1} – к молекуле метанола (полосы С–Н и О–Н в области 2840–2960 и 3600–3700 см^{-1} наблюдаются, но какие из них к какой молекуле относятся, установить не удалось), а полосы 918 и 960 см^{-1} – к колебаниям О–О в кластерах $\text{Ni}_n(\text{O}_2)_m$ [9, 10]. Следует отметить, что такой сложный и богатый полосами спектр был получен только для матриц с большим содержанием никеля (взорваны

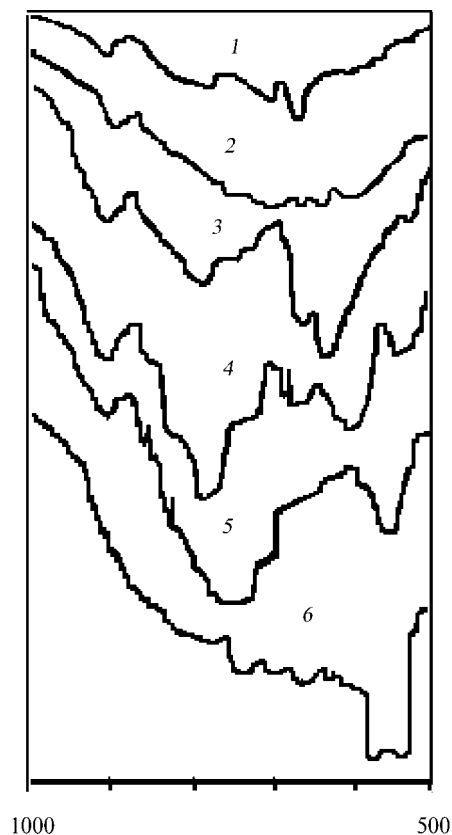


Рис. 2. Температурная зависимость спектра в области 500–1000 см^{-1} . Спектр 1 получен после суточного выдерживания матрицы при температуре 78 К, 2 – 100, 3 – 150, 4 – 175, 5 – 200, 6 – 220 К

Т а б л и ц а 2

ИК-спектры (см^{-1}) продуктов реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ в твердом Хе с катализатором при избытке метана

Сразу после формирования	После выдержки в течение 24 ч при 78 К	Поведение при нагреве до T , К		Отнесение
		до 150 К	до 180 К	
3760	3760	исчезает		компл. 1.
	3680	не меняется	не меняется	H_2O_2
3300	3300	увеличив.	не меняется	полимеры
	2860	не меняется	не меняется	CH_2O
	1730	не меняется	не меняется	CH_2O
	1640	не меняется	не меняется	H_2O
	1480	не меняется	не меняется	CH_2O
	1170	не меняется	не меняется	CH_2O
	750	увеличивается	увеличивается	CH_3OOH ?
	680	увеличивается	уменьшается	CH_3OOH ?
	640	увеличивается	уменьшается	$\text{CH}_3\text{OOCCH}_3$?
	600	увеличивается	уменьшается	$\text{CH}_3\text{OOCCH}_3$?

все десять проволочек). Ранее мы отмечали [11], что в спектрах матриц с большим содержанием металла могут возникать разного рода искажения спектра, такие как смещение и изменение интенсивности, появление ложных полос и т. п. Поэтому приведенное отнесение можно рассматривать только как весьма предварительное, и делать на его основе заключения о механизме реакции в системе с избытком пероксида водорода преждевременно.

Таким образом, реакция метана с пероксидом водорода медленно протекает в среде твердого ксенона при температуре кипения жидкого азота и ниже. На первом этапе, еще в процессе формирования матриц из газовой фазы, образуются слабо связанные комплексы с водородной связью, которые затем более или менее медленно, в зависимости от наличия или отсутствия катализатора и других условий (концентрация реагентов, температура), переходят в более стабильные продукты. Состав этих продуктов также определяется перечисленными выше условиями. При этом ин-

тересным, с нашей точки зрения, является отсутствие каких-либо промежуточных структур, как стабильных, так и нестабильных, в системе без катализатора (конечный продукт формальдегид образуется непосредственно из слабо связанных комплексов). Следует отметить, что механизм инициации медленной стадии процесса в условиях матричного эксперимента носит явно нетермический характер и может быть связан, например, (в системе без катализатора) с процессами кристаллизации твердого ксенона, образующего первоначально при осаждении из газовой фазы неоднородную, сильно рассеивающую свет аморфную фазу. В матрицах, содержащих кластеры никеля, наблюдается образование промежуточных, скорее всего перекисных, продуктов, которые при температуре 150–200 К распадаются, а конечным продуктом является тот же формальдегид.

Авторы статьи выражают глубокую благодарность С.О. Адамсону за помощь в проведении квантовохимических расчетов.

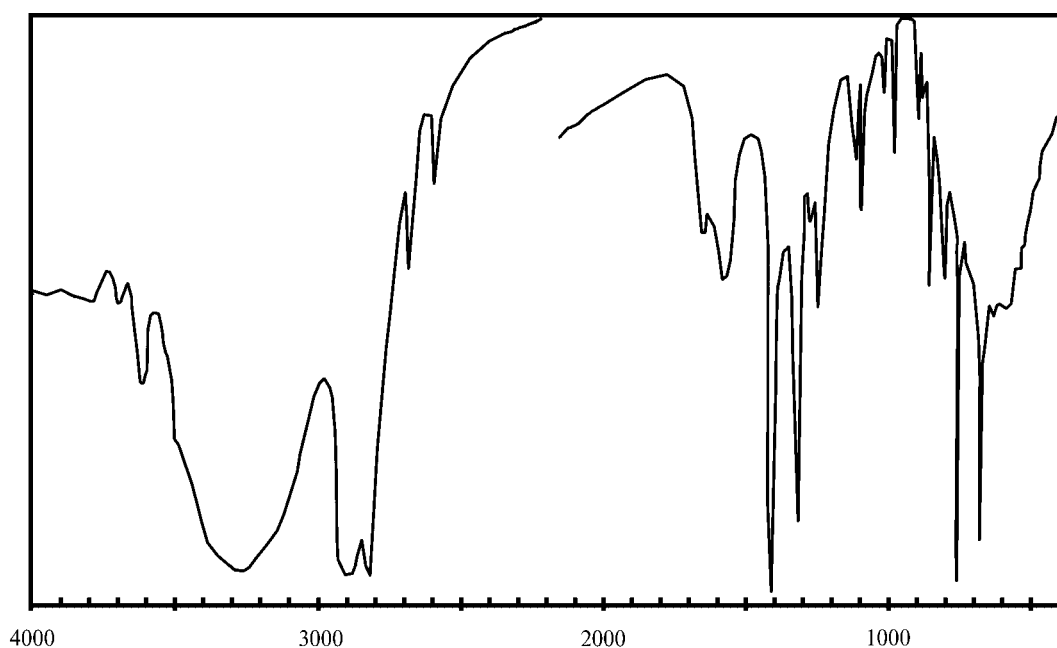


Рис. 3. Обзорный ИК-спектр системы метан–пероксид водорода при избытке H_2O_2 и большой концентрации кластеров никеля в матрице (температура 78 К)

Работа поддержана РФФИ (проект 01-03-32463).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shul'pin G.* //The Chemistry Preprint Server (<http://www.chemweb.com/orgchem/0204001>).
2. *Petterson M., Tuominen S., Rasanen M.* //J. Phys. Chem. A. 1997. **101**. P. 1166.
3. *Engdahl A., Nelander B.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. **2**. P. 3967.
4. *Уваров Н.А., Головкин А.В., Серебренников Л.В., Шевельков В. Ф.* // Вести. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. **40**. С. 228.
5. *Mann D.M., Broida H.P.* // J. Chem. Phys. 1971. **55**. P. 84.
6. *Engdal A., Nelander B., Karlstorm G.* // J. Phys. Chem. A. 2001. **105**. P. 8393.
7. *Schmidt M. W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S. T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupius J.A., Montgomery J.A.* // J. Comput. Chem. 1993. **14**. P. 1347.
8. *Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнев Е.П.* / Колебательные спектры многоатомных молекул. М., 1970.
9. *Huber H., Klotzbucher W., Ozin G.A., Vander Voet A.* // Can. J. Chem. 1972. **50**. P. 3746.
10. *Серебренников Л. В., Мальцев А.А.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1985. **26**. С. 464.
11. *Чертухин Г.В., Серебренников Л.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1993. **34**. С. 240.

Поступила в редакцию 16.10.02

INTERACTION OF METHANE WITH HYDROGEN PEROXIDE IN THE XENON MATRIXES

A.V. Golovkin, N.A. Uvarov, L.V. Serebrennikov, V.F. Shevel'kov

(Division of Physical Chemistry; e-mail: lvs@phys.chem.msu.ru)

Products of reaction between methane and hydrogen peroxide were investigated in low temperature matrixes of xenon by the method of IR-spectroscopy. It was shown that the first product of matrix reaction without a catalyst was a low connected complex 1:1. It slowly transformed in formaldehyde and water at 78 K. The use of Ni clusters as a catalyst gave a big number of absorption bands in IR-spectra in a few hours at 78 K. These bands were assigned to different peroxide intermediates.