

УДК 541.117

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭТАНА И ПРОПАНА С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В МАТРИЦАХ ИЗ КСЕНОНА

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

(кафедра физической химии)

Экспериментально изучены по Фурье-ИК-спектрам реакций этана и пропана с пероксидом водорода в матрицах из ксенона при температурах 45–100 К с целью определения основных маршрутов процесса. Показано, что на первом этапе в процессе формирования матриц образуются слабо связанные комплексы, из которых в ходе медленной реакции при температурах 45–78 К образуются продукты, соответствующие различным каналам реакций.

В [1] были представлены результаты изучения системы метан–пероксид водорода. Данная работа, являющаяся продолжением исследования детальных механизмов реакций окисления предельных углеводородов, посвящена вопросам окисления этана и пропана. Наиболее существенным результатом, полученным в [1], было прямое образование формальдегида из исходных комплексов с водородными связями. При этом не наблюдалось каких-либо промежуточных, в том числе и перекисных, структур. Это было достаточно неожиданным результатом, побуждающим к изучению аналогичных систем. В статье приведены результаты исследования реакций этана и пропана с пероксидом водорода в среде твердого ксенона при температуре от 45 до ~100 К.

Для регистрации образующихся в процессе соединений использовали, как и в [1], метод матричной изоляции, позволяющий изучать промежуточные продукты по ИК-спектрам. В отличие от предыдущей работы, ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре “IFS-113”, что позволяло работать при существенно более низких концентрациях, поскольку чувствительность этого прибора примерно на два порядка выше, чем у дифракционного спектрофотометра “IR-75”, использовавшегося в [1].

Описание методики эксперимента

Изучение состава и строения продуктов реакций проводили в среде твердого ксенона, напыленного на медное зеркало, при начальных температурах формирования матриц 40–45 К, последующей длительной выдержке (до 4 сут) при температурах 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 от 10^{-5} понижался до 10^{-2} мм рт. ст.) и

выше 110 К на подложке оставалась только пленка, состоящая из пероксида водорода и продуктов реакции. Образующиеся в системе промежуточные и стабильные продукты регистрировали по ИК-спектрам ($0,5 \text{ см}^{-1}$, IFS-113) в области $600\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Методика эксперимента аналогична применявшейся в предыдущей работе [1]. Использование ксенона в качестве материала матриц предопределялось рабочим интервалом температур. В ряде случаев использовали методику получения матриц, состоящих из чередующихся слоев ксенон + алкан и ксенон + пероксид водорода. Работа со слоистыми матрицами из ксенона позволяла 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, использовали методику, с недавнего времени применяемую при матричных исследованиях [2, 3]. Для интерпретации результатов использовали стандартный набор экспериментальных методов, включающий изучение температурных и концентрационных зависимостей спектров. Важной особенностью наших низкотемпературных экспериментальных исследований является возможность изучения медленных трансформаций образца в течение нескольких суток. Для реализации методических требований было необходимо изготовить специальную криогенную аппаратуру, работающую на твердом азоте, обладающую большой холодопроизводительностью, обеспечивающую возможность регулировки температуры в широких пределах и позволяющую термостатировать образцы при различных температурах в течение длительного времени [4].

Стандартный эксперимент состоял из следующих этапов. Криостат и две стеклянных системы напуска

(для смеси алкана и ксенона, а также твердого комплекса пероксида водорода и мочевины) откачивались 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 соответствующего алкана и пероксида водорода с ксеноном (1:200). Скорость газового потока, содержащего алкан, регулировали натекалем, а скорость газового потока, содержащего пероксид водорода, – давлением ксенона в буферном объеме. Разбавление пероксида в газовой фазе задавали температурой стеклянного отростка с твердым комплексом [1]. Время формирования матриц составляло от 1 до 6 ч, количество реагентов контролировали по спектрам. Использовали как одновременное, так и послонное напыление компонентов. После формирования матрицы выдерживали от 1 до 8 ч при температуре 45 К, поднимали температуру до тройной точки азота (63 К), а затем до 78 К и выдерживали от 2 до 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.

Результаты

Значения частот колебаний полученных продуктов приведены в таблице. При напылении этана были получены следующие полосы поглощения (см^{-1}): 3008 ср.ш.; 2973 с.; 2937 с.; 2878 с.; 2337 сл.; 1461 ср.; 1372 сл.; 1295 с.; 823 ср.

При совместном напылении с H_2O_2 появляются полосы поглощения при 3675 ср. и 3519 ср., интенсивность полосы 3008 падает, появляется полоса при 2911 см^{-1} . При выдержке матрицы при 45 К в течение 5–8 ч появляются полосы при 3300; 2920; 2768; 2598; 1716; 1637; 1079 см^{-1} , и их интенсивность увеличивается. При выдержке более 40 ч появляются полосы при 1143 и 746 см^{-1} . При использовании (в качестве референтного) спектра напыленной смеси веществ при длительной экспозиции было получено: полосы при 3008; 2973; 2937; 2878 см^{-1} уменьшаются, появляются полосы при 3300; 2975; 2939; 2924; 2922; 2880; 1670 см^{-1} .

Для чистого пропана получены следующие полосы поглощения (см^{-1}): 2961 пл.; 2957 с.; 2929 с.; 2892 ср.; 2870 с.; 2337 сл.; 1469 ср.; 1462 ср.; 1454 сл.; 1383 сл.; 1369 сл.; 1155 сл.; 1053 сл.; 918 сл.; 866 сл.; 746 сл.

При совместном напылении с H_2O_2 появляется ряд новых полос: 3300 оч.с.ш.; 2953; 2858; 2780; 2721; 1637; 1601; 1291; 1143; 1125; 1079; 944; 694 см^{-1} .

Предварительное отнесение спектров и обсуждение

ИК-спектр пероксида водорода, напыляемого по приведенной методике, был подробно рассмотрен в работе [1].

С использованием программы измерения дифференциальных спектров для обеих систем в ходе медленной реакции обнаружен сдвиг частот в области валентных колебаний С–Н на 2 см^{-1} (рисунок). Это указывает на образование слабо связанных комплексов углеводов с молекулами пероксида водорода или его димера.

Расчеты, проведенные в [1], показали, что подобные комплексы имеют энергию образования порядка 1 ккал/моль (обычно образование водородной связи обусловлено понижением энергии на ~ 3 ккал/моль) и длину связи О...Н (или С...Н) около 0,25 нм.

Система этан – пероксид водорода

Полоса в области 3675 см^{-1} отнесена к $\nu_3 \text{H}_2\text{O}$ как наиболее интенсивная в спектре воды и согласно [2] совпадающая с литературными данными для матриц из ксенона. Значения частот димера воды и ее комплексов с пероксидом водорода значительно ниже [3].

Согласно имеющимся литературным данным полосы при 2973 и 2878 см^{-1} отнесены к соответственно асимметричным и симметричным валентным колебаниям $-\text{CH}_3$ [5], полоса при 2337 см^{-1} – к колебаниям примесной молекулы CO_2 [6].

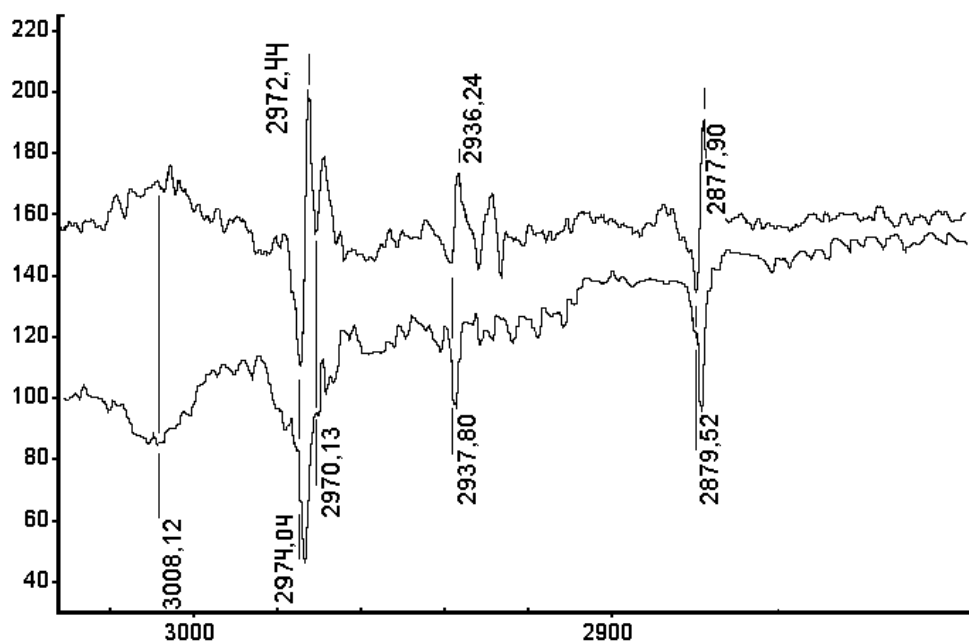
К деформационным колебаниям С– CH_3 отнесены полосы поглощения 1461 и 1372 см^{-1} (антисимметричные и симметричные соответственно), 1295 см^{-1} – колебания скелета молекулы [5].

Сильная и широкая полоса 3300 см^{-1} свидетельствует о появлении в системе ОН-групп, связанных межмолекулярной водородной связью, при этом малая интенсивность полосы при 1637 см^{-1} , относящейся к деформационным колебаниям H_2O , позволяет утверждать, что не все указанные группы связаны с полимерами воды.

Появление полосы при 1716 см^{-1} в паре с 2768 см^{-1} свидетельствует об образовании в системе ацетальдегида [5, 7]. В отличие от реакции метана [1], судя по появлению полос поглощения при 1079 см^{-1} и 1369 см^{-1} , одновременно происходит образование

ИК-спектры (см^{-1}) продуктов реакций в твердом Хе $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}_2$

$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$			$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$		
После напыления	Выдержка до 40 ч 45–78 К	Отнесение	После напыления	выдержка до 40 ч 45–78 К	Отнесение
3675	–	$\nu_3 \text{H}_2\text{O}$	3675	–	$\nu_3 \text{H}_2\text{O}$
3519	–	–ОН из H_2O_2	3519	–	–ОН из H_2O_2
–	3300	–ОН полимер из H_2O , – С–ОН	–	3300	–ОН полимер из H_2O , – С–ОН
3008	–		2957	–	– CH_3 асим.
2973	–	– CH_3 асим.	2929	–	– CH_2 – асим.
2937	–		2892	–	– CH_2 – сим.
–	2920		2870	–	– CH_3 сим.
2878	–	– CH_3 сим.	–	2780	полоса, характерная для альдегидов
–	2768	Полоса, характерная для альдегидов	–	2721	полоса, характерная для альдегидов
2598	–		–	2337	CO_2
2337	–	CO_2	–	1721	– $\text{C}=\text{O}$ вал. альдегид
–	1716	– $\text{C}=\text{O}$ вал. альдегид	–	1637	–ОН деф.
–	1637	–ОН деф.	1469	–	– CH_2 – асим.
1461	–		1462	–	– CH_2 – асим.
–	1372	– $\text{O}-\text{C}$ – вал. спирт	1454	–	– CH_3 асим.
1295	–		1383	–	– CH_3 сим.
1143	–	С–С – скелет	1369	–	– CH_2 – сим.
–	1079	НО– деф. спирт	–	1291	– $\text{O}-\text{C}$ – вал. спирт
823	–	С–С – скелет	1155		С–С – скелет
			–	1079	НО– деф. спирт
–	746		866	–	С–С – скелет



Дифференциальный спектр (верхний) и спектр поглощения (нижний) системы $\text{Xe}+\text{C}_2\text{H}_6+\text{H}_2\text{O}_2$ в области валентных колебаний $-\text{CH}$ при выдержке матрицы при 45 К более 20 ч (наблюдается уменьшение полос исходных соединений и появление новых, выглядящих в спектре поглощения как уширение полос)

первичного спирта (этанола). Появление полос в области $2910 - 2930 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о появлении в системе групп $-\text{CH}_2-$, что может быть объяснено реакцией, связанной с удлинением углеводородной цепи в ходе реакции. На возможность существования такого канала реакции указывают результаты, полученные в [1] при окислении метана пероксидом водорода в присутствии катализатора – несколько полос там были отнесены к молекуле этана. Однако в данной работе мы не наблюдали достаточно интенсивных полос в области скелетных колебаний, которые могли бы относиться к бутану. Поэтому вопрос о реализации канала, приводящего к удлинению цепи в системах без катализатора, остается открытым. Возможно, полосы скелетных колебаний были просто недостаточно интенсивными, и поэтому мы их не обнаружили.

В системе пропан – пероксид водорода полосы при $2957; 2870 \text{ см}^{-1}$ отнесены к валентным колебаниям групп $-\text{CH}_3$, полосы при 2929 и 2892 см^{-1} – к валентным колебаниям групп $-\text{CH}_2-$, полоса при 2337 см^{-1} – к колебаниям молекулы CO_2 [6]. К деформационным колебаниям отнесены следующие полосы поглощения: 1469 и 1462 см^{-1} (асимметричная деформация $-\text{CH}_2-$), 1454 см^{-1} (асимметричная деформация $-\text{CH}_3$); 1383 и 1369 см^{-1} (симметричная деформация $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$ соответственно). Полосы 1155 и 866 см^{-1} – скелетные колебания пропана [5].

В результате реакции с пероксидом водорода образуется очень сильная широкая полоса поглощения в области 3300 см^{-1} полимеризованных ОН-групп, при этом интенсивность полосы 1637 см^{-1} , так же как и в системе с этаном, невелика. Наличие пары полос поглощения при 1079 и 1291 см^{-1} указывает на образование первичного спирта (пропанола). Интенсивность этих полос медленно растет во времени. Изменение интенсивности полос 1721 и 2780 см^{-1} , достаточно монотонно растущих в системе с этаном, в системе пропан–пероксид водорода происходит более сложным образом. Полоса 1721 см^{-1} растет с течением времени, полоса 2780 см^{-1} меняется заметно медленнее, но зато появляется и растет полоса 2721 см^{-1} . Очевидно, что механизм окисления пропана реализуется по нескольким энергетически близким каналам с образованием спирта, альдегида и еще одного карбонильного соединения, вероятно альдегида с более длинной углеводородной цепью (образование ацетона должно было приводить к заметному сдвигу полосы, связанной с колебаниями карбонильной группы, однако этого не наблюдалось).

Таким образом, в случае метана эксперимент указывает на существование всего одного выделенного канала реакции, приводящего к образованию формальдегида, при этом образование метанола не наблюдается. При реакции этана установлено образова-

ние как ацетальдегида, так и этанола, а в системе пропан–пероксид водорода помимо соответствующих спирта и альдегида образуется еще одно карбонильное соединение. Интересно, что по косвенным данным это не ацетон, а еще один альдегид с удлинен-

ной углеводородной цепью. Следующим очевидным шагом в изучении этих трех систем является квантово-химический расчет промежуточных продуктов и переходных состояний, проводящийся нами в настоящее время.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головкин А.В., Уваров Н.А., Серебренников Л.В., Шевельков В.Ф. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2003. **44**. С. 243.
2. Petterson M., Tuominen S., Rasanen M. // J. Phys. Chem. A. 1997. **101**. P. 1166.
3. Engdahl A., Nelander B. // Phys. Chem. 2000. **2**. P. 3967.
4. Уваров Н.А., Головкин А.В., Серебренников Л.В., Шевельков В.Ф. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. **40**. С. 228.
5. Беллами Л. // Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
6. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. // Колебательные спектры многоатомных молекул. М., 1970.
7. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. // Пектрометрическая идентификация органических соединений. М., 1977.

Поступила в редакцию 25.10.02

THE REACTIONS BETWEEN ETHANE AND PROPANE WITH HYDROGEN PEROXIDE IN XENON MATRIXES

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

(Division of Physical Chemistry)

Products of reactions between ethane and propane with hydrogen peroxide were investigated in low temperature matrixes of xenon by the method of IR-spectroscopy at 45–100 K. It was shown that the first products of matrix reactions were low connected complexes 1:1, which slowly transformed in a few hours at 78 K to final products corresponding the different ways of reactions.