

УДК 547.441 + 546.215 + 541.124

## РЕАКЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА. ИК-СПЕКТРЫ В МАТРИЦАХ ИЗ КСЕНОНА И РАСЧЕТ ИНТЕРМЕДИАТОВ И ПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ

Л.В. Серебренников, А.В. Головкин

(кафедра физической химии)

**Продукты реакции формальдегида с пероксидом водорода изучены по ИК-спектрам в матрицах из ксенона и в газовой фазе. Проведены расчеты методом функционала плотности интермедиатов и стабильных продуктов этой реакции, а также седловых точек для элементарных процессов, возможных в изучаемой системе. Показано, что при реакции молекулярных формальдегида и пероксида водорода при начальных соотношениях 1:1, 1:2 и 2:1 образуется одно и то же промежуточное соединение  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON}$ , которое затем может разлагаться по нескольким каналам с близкими энергиями активации.**

Реакцию формальдегида с пероксидом водорода изучали неоднократно и разными методами (например, работы [1–5]). Она лежит в основе метода очистки сточных вод от формальдегида, используется в производстве пластмасс, лакокрасочных материалов и т.д. Результаты ранних исследований суммированы в монографии [1]. Во всех известных работах изучение реакции проводили в растворах, определяли, в основном кинетические характеристики и эффективные порядки по исходным продуктам [4]. Полной ясности в механизме процесса на молекулярном уровне пока не достигнуто. Считается [1], что процесс включает параллельные суммарные реакции:

- 1)  $2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{НСOON} + \text{H}_2$ ,
- 2)  $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{НСOON} + \text{H}_2\text{O}$ ,
- 3)  $\text{НСOON} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ,

причем соотношения между ними зависят от условий проведения эксперимента.

При изучении реакции между молекулами глиоксаля и пероксида водорода выяснилось, что одним из основных продуктов является молекулярный водород, образующийся в процессе разложения исходного комплекса с водородными связями состава 2:1 [6]. В качестве второго продукта первой стадии реакции образуется перекисная молекула, которая в дальнейшем распадается с образованием стабильных конечных продуктов – оксида и диоксида углерода и воды. С целью определения и изучения промежуточных продуктов, образующихся на первой стадии процесса, была предпринята попытка изучения системы фор-

мальдегид–пероксид водорода. Весьма интересно было бы также найти канал (или каналы) реакции, приводящий к образованию молекулярного водорода, а также сопоставить структуры наиболее низких по энергии переходных состояний, играющих роль в реакциях окисления оксосоединений пероксидом водорода. Реакцию формальдегида изучали по ИК-спектрам в матрицах из ксенона при 45–80 К и при температуре, близкой к комнатной, в конденсированной фазе без растворителя. Проведены квантово-химические расчеты возможных в системе молекул переходных состояний.

### ИК-спектры продуктов реакции формальдегида и пероксида водорода в матрицах из ксенона

Реакцию проводили на отражающей медной подложке криостата на твердом азоте [7]. Газообразный формальдегид получали при термическом разложении *пара*-формальдегида, смешивали с ксеноном в соотношении от 1:50 до 1:500 и подавали в криостат через натекаль.

Смесь готовили непосредственно перед началом эксперимента, так как формальдегид постепенно осаждается на стенках системы напуска в виде твердого полимера. Время жизни готовой смеси в наших условиях составляло не более 2–3 ч. Пероксид водорода в смеси с ксеноном подавали через отдельный стеклянный капилляр. Смесь пероксида с ксеноном готовили в стеклянном баллоне (также непосредственно перед экспериментом) с использованием методики [8] разложения комплекса пероксида водорода с мочевиной. Температура формирования матриц из ксенона с примесью (~ 0,2–1%) исходных

компонентов реакции составляла  $\sim 45$  К, обычное время формирования матриц – 1 ч. Изменения в ИК-спектре исходной матрицы регистрировали в течение 3–4 сут. Использовали вакуумный спектрометр “IFS-113V” с разрешением  $0,5 \text{ см}^{-1}$  за 512 сканов. В некоторых случаях матрицы подвергали нагреву до 78 К и повторному охлаждению до 45 К. Замечено, что подобное варьирование температуры приводит к заметному ускорению химических процессов. Результаты приведены в табл. 1, где суммированы результаты нескольких экспериментов, проводившихся при разных соотношениях концентраций исходных компонентов. В табл. 1 охвачена область  $600\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$ . В области  $3000\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$  наблюдались полосы пероксида водорода, слабые полосы воды, а также широкое поглощение, связанное с колебаниями  $-\text{O}-\text{H}\dots$  в комплексах с водородными связями.

В области  $400\text{--}600 \text{ см}^{-1}$  регистрировали только очень слабые полосы, отнесение которых затруднительно. Из табл. 1 видно, что в начальном спектре содержатся полосы как исходных компонентов, так и продуктов реакции, образующихся в процессе совместной конденсации формальдегида и пероксида водорода, когда реакция идет в так называемом “кипящем слое”. Затем после первичной релаксации начинают идти медленные процессы, скорость которых ограничивается диффузией компонентов в объеме твердого ксенона, связанной, вероятно, с процессами медленной кристаллизации изначально неравновесной решетки ксенона. При этом в спектре наблюдается рост интенсивности полос  $2986, 2953, 2923, 1381, 1298, 963, 816$  и  $730 \text{ см}^{-1}$ , которые логично связать с продуктами первой стадии реакции, поскольку концентрации исходных компонентов все еще существенно превышают концентрации образовавшихся в процессе конденсации продуктов. Интересно, что относительная интенсивность полос формальдегида ( $1729$  и  $1496 \text{ см}^{-1}$ ) в матрице значительно отличается от интенсивности в спектре газовой фазы. В газе полоса  $1501 \text{ см}^{-1}$  существенно слабее.

#### **ИК-спектры продуктов реакции формальдегида и пероксида водорода при комнатной температуре**

Реакцию проводили в проточном реакторе в трех вариантах. В первом варианте газообразный формальдегид, получаемый нагреванием *para*-формальдегида, в смеси с большим избытком сухого азота барботировали через жидкий пероксид водорода (98%), газообразные продукты собирали в газовую кювету с окнами из бромида калия. Процесс проводили в течение 3–5 мин, при этом шел силь-

ный разогрев реактора. Во втором варианте использовали ту же схему, но сам реактор помещали в термостат, температуру которого поддерживали на уровне  $20^\circ\text{C}$ . В третьем варианте пары пероксида водорода в смеси с избытком сухого азота пропускали над твердым *para*-формальдегидом при  $20^\circ\text{C}$ . Спектры регистрировали спустя 10, 40 и 60 мин после начала реакции на Фурье-спектрометре “Tensor-27” с разрешением  $1 \text{ см}^{-1}$  (фирма “Bruker”). В первом варианте начальный спектр содержит слабые полосы воды и муравьиной кислоты, очень интенсивные полосы диоксида углерода, а также полосы димерных и полимерных форм формальдегида. Если процесс продолжается достаточно долго, в спектрах появляются полосы мономерного формальдегида. Пероксид водорода при этом полностью вырабатывается, в спектре жидкой фазы из реактора видны только очень широкие полосы воды и муравьиной кислоты. ИК-спектр продуктов реакции в остальных случаях содержит полосы муравьиной кислоты, интенсивность которых заметно увеличивается со временем, медленно увеличивающиеся полосы диоксида углерода и полосы пероксида водорода, интенсивность которых со временем уменьшается. Кроме того, в начальных спектрах в области скелетных колебаний содержатся в разных сочетаниях характерные полосы  $1156, 1098, 1063, 1023, 934$  и  $902 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которых также со временем уменьшается, причем первой исчезает полоса  $1063 \text{ см}^{-1}$ . Для примера на рисунке приведены спектры, полученные при пропускании паров пероксида водорода над *para*-формальдегидом сразу после наполнения кюветы, а также через 30 и 60 мин. Полосы  $1156$  и  $1023 \text{ см}^{-1}$  мы связываем с молекулой  $\text{H}_2\text{COH}-\text{CHO}$  (согласно расчету это самый устойчивый из димеров формальдегида). Эти полосы наблюдаются в спектре газообразного формальдегида, причем там их интенсивность на порядок меньше, чем интенсивность полос мономера. В расчете немасштабированных частот для этой молекулы получены значения  $1212$  (90),  $1085$  (70) и  $991$  (50)  $\text{см}^{-1}$ , в скобках приведены относительные интенсивности. Расчетные полосы в используемой модели лежат, как правило, на несколько десятков  $\text{см}^{-1}$  выше экспериментальных. Таким образом, согласие с экспериментом достаточно хорошее, поскольку третья полоса ( $991 \text{ см}^{-1}$  в расчете) должна наблюдаться в области  $920\text{--}940 \text{ см}^{-1}$  и может маскироваться полосами полимеров. Полосы  $1098, 934$  и  $902 \text{ см}^{-1}$  отнесены к твердому полимеру формальдегида, образуемому

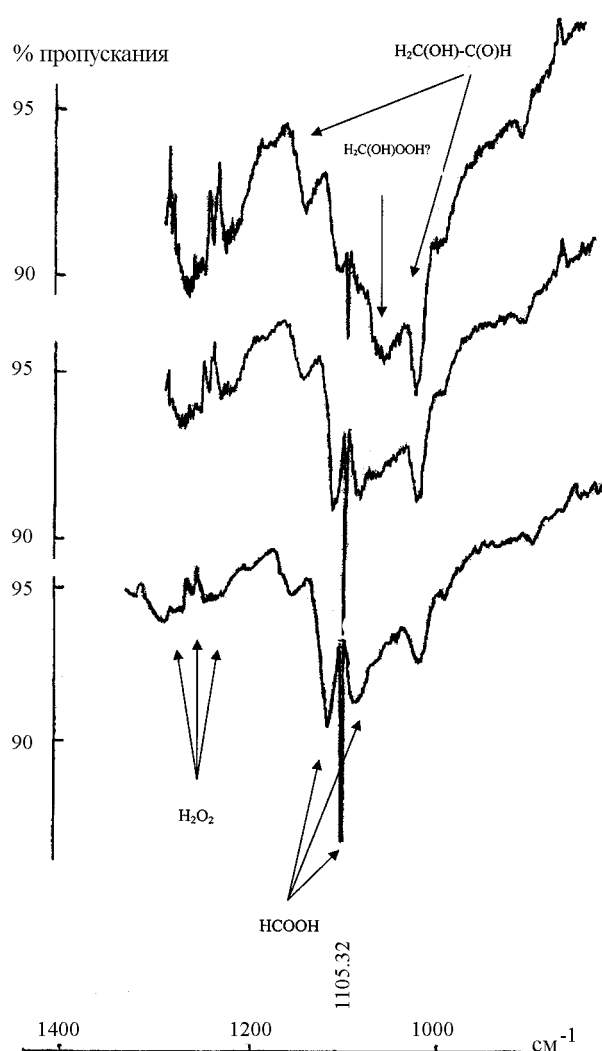
Т а б л и ц а 1

## ИК-спектры системы формальдегид–пероксид водорода в твердом ксеноне

Начальный спектр ( $\text{см}^{-1}$ )	Полосы, появляющиеся или растущие во времени	Отнесение
2996 сл		$\text{CH}_2\text{O} \dots n\text{H}_2\text{O}_2$
	2986 ср	$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON} \dots \text{H}_2\text{O}_2$
2972 сл		$\text{CH}_2\text{O} \dots n\text{H}_2\text{O}_2$
	2953 ср-сл	$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON} \dots \text{H}_2\text{O}_2$
2937 сл		$\text{CH}_2\text{O} \dots n\text{H}_2\text{O}_2$
2923 о.сл	2923 ср-сл	$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON}$
2903 сл		$\text{CH}_2\text{O} \dots n\text{H}_2\text{O}_2$
2876 ср		$\text{CH}_2\text{O}$
2817 ср		$\text{CH}_2\text{O}$
2339 ср		$\text{CO}_2$
1908 о.сл		слабые полосы (есть в спектре $\text{CH}_2\text{O}$ )
1904 о.сл		слабые полосы (есть в спектре $\text{CH}_2\text{O}$ )
1729 с		$\text{CH}_2\text{O}$
	1726 сл	комплексы $\text{CH}_2\text{O}$
	1714 сл	комплексы $\text{CH}_2\text{O}$
1678 о.сл		$\text{HC}(\text{O})\text{OON} ?$
	1660, 1650 о.сл.	комплексы $\text{H}_2\text{O}$
1561, 1540 о.сл.		$n\text{H}_2\text{O} \dots m\text{H}_2\text{O}_2$
1496 с		$\text{CH}_2\text{O}$
	1381 сл.	$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON} \dots \text{H}_2\text{O}_2$
1310 сл.		$n\text{H}_2\text{O} \dots m\text{H}_2\text{O}_2$
	1298 сл.	$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON}$
1252, 1246, 1177 ср		$n\text{H}_2\text{O} \dots m\text{H}_2\text{O}_2$
1077 сл		$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{-C}(\text{O})\text{H}$
	964 сл	$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON}$
937 сл		$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON} \dots \text{H}_2\text{O}_2$
890, 830 о.сл		$n\text{H}_2\text{O} \dots m\text{H}_2\text{O}_2$
	816, 751, 733 сл	$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON}$ и его комплексы
662 сл		$\text{CO}_2$

Примечания. с – сильная, ср – средняя, сл – слабая, о.сл – очень слабая.

на окнах кюветы. Они наблюдались в спектре кюветы с формальдегидом после того, как кювета была продута сухим азотом для удаления газообразных продуктов. В случаях большой концентрации



Изменение спектра газовой кюветы во времени. Кювета заполнена при пропускании паров пероксида водорода над *para*-формальдегидом. Наверху начальный спектр, интервал между соседними спектрами – 30 мин

формальдегида в кювете полосы твердого полимера немного смещаются ( $1100, 929, 897 \text{ см}^{-1}$ ), что соответствует образованию более толстой пленки полимера на окнах. Отнесение слабой полосы  $1063 \text{ см}^{-1}$  не столь очевидно, возможно, она связана с промежуточным соединением  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OOH}$ . Кроме того, в смеси газов, полученных в первом варианте эксперимента, содержался молекулярный водород, присутствие которого установлено по характерному пламени, возникающему при поджигании смеси. Полосы диоксида углерода большой интенсивности наблюдались только в первом варианте реакции, т.е. при разогреве реакционной смеси. Полосы воды во всех газофазных спектрах довольно слабые, однако их корректное измерение затруднительно из-за присутствия атмосферной влаги в при-

боре. Отнесение полос выполнялось путем сравнения с литературными данными (для формальдегида и муравьиной кислоты) и с результатами расчета.

#### Расчет интермедиатов и переходных состояний

Расчеты проводили методом функционала плотности в варианте B3LYP/6-31++G(d, p) с использованием пакетов GAMESS [9] и JAGUAR [10]. В качестве исходных структур при расчете переходных состояний применяли структуры комплексов с водородными связями состава 1:1, 1:2 и 2:1. Рассчитаны также минимумы для димерных форм формальдегида. Набор конечных продуктов включал молекулы муравьиной кислоты и ее димера, воды, диоксида углерода и водорода, а также комплексы этих молекул с пероксидом водорода, формальдегидом и друг с другом. В качестве возможных интермедиатов проверяли перекисные молекулы  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OOH}$ ,  $\text{HC}(\text{O})\text{OOH}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_2$  и их изомеры. Значения полной энергии для основных рассмотренных систем приведены в табл. 2. Для сопоставления со спектрами рассчитаны немасштабированные частоты колебаний всех перечисленных в табл. 2 молекул.

На следующем этапе проводили поиск переходных состояний, лежащих между найденными локальными минимумами. Использовали методы QST2 (для которого необходимо задание структуры исходного локального минимума и конечной структуры, необязательно соответствующей минимуму энергии) и QST3 (который требует задания еще и стартовой геометрии седловой точки). Стратегия поиска переходных состояний и некоторые особенности использования этих методов для подобных расчетов обсуждались нами в работе [6]. Ниже приведены значения полной энергии для седловых точек, описана их геометрия, указаны исходные минимумы и минимумы, соответствующие структурам, использованным в процедуре QST3 при поиске переходного состояния.

1. Исходный минимум – комплекс состава 1:1 (1), конечная структура  $\text{HCOOH} \dots \text{H}_2\text{O}$ . Найдено переходное состояние (TS1) с  $E_0 = -265,95105$  а.е. Координата реакции связана с миграцией атома водорода пероксида от первого атома кислорода ко второму и сближением первого атома кислорода с одним из атомов водорода формальдегида. В седловой точке расстояние между атомами кислорода в пероксиде  $R_{\text{oo}} = 1,65 \text{ \AA}$ , между атомом кислорода пероксида и атомом водорода формальдегида  $R_{\text{oh}} = 1,56 \text{ \AA}$ .

2. Близкое по геометрии седло (TS2) найдено на пути от (1) к минимуму  $\text{CO}_2 \dots \text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2$ .  $E_0 = -265,94969$ ,  $R_{\text{o-o}} = 1,54 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{o-h}} = 2,25 \text{ \AA}$ .

Т а б л и ц а 2

**Расчетные полные энергии возможных компонентов системы формальдегид–пероксид водорода**

Молекула	Полная энергия (а.е.)	Молекула	Полная энергия (а.е.)
CH <sub>2</sub> O	-114,48496	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-151,53218
CH <sub>2</sub> O...H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-266,02452	(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-303,07476
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ...CH <sub>2</sub> O...H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-417,56693	(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ...CH <sub>2</sub> O...H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <i>iso</i>	-417,56364
CH <sub>2</sub> O...H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ...CH <sub>2</sub> O	-380,51735	HCOOH	-189,73461
(HCOOH) <sub>2</sub>	-379,50595	H <sub>2</sub> C(OH)OOH	-266,03970
H <sub>2</sub> C(OH)OOH...H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-417,57992	H <sub>2</sub> C(OH)OOH...CH <sub>2</sub> O	-380,53325
CO <sub>2</sub> ...H <sub>2</sub> O...H <sub>2</sub>	-266,16310	H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	-189,56324
H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ...H <sub>2</sub> O	-266,01127	HC(O)OOH	-264,86446
HOСOOH	-264,81376	(HOСOOH) <i>iso</i>	-264,81032
HC(O)OOH...H <sub>2</sub>	-266,03268	(HC(O)OOH...H <sub>2</sub> ) <i>iso</i> 1	-266,03230
(HC(O)OOH...H <sub>2</sub> ) <i>iso</i> 2	-266,03224	(H <sub>2</sub> CO) <sub>2</sub>	-228,97253
(НСОН) <sub>2</sub>	-228,98006	H <sub>2</sub> C(OH)–C(O)H	-228,99654

3. Переходное состояние (TS3) при образовании из (1) молекулы H<sub>2</sub>C(OH)OOH характеризуется  $E_0 = -265,97054$  а.е., расстоянием от атома кислорода пероксида до атома углерода  $R_{o-c} = 1,76$ ,  $R_{o-o} = 1,44$ , атом водорода пероксида частично смещен к атому кислорода формальдегида  $R_{h-oo} = 1,19$ ,  $R_{h-oc} = 1,29$  Å.

4. Из комплекса состава 1:2 образуется комплекс H<sub>2</sub>C(OH)OOH...H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> через седло (TS4) с  $E_0 = -417,51351$  а.е. Геометрия переходного состояния близка к геометрии (TS3), а вторая молекула пероксида связана через короткую водородную связь  $R_{o-h} = 1,72$  с атомом кислорода формальдегида.

5. Поиску переходных состояний, связанных с исходным комплексом состава 2:1, было уделено особое внимание. В литературе [1] принято существование канала реакции (1), когда из двух молекул фор-

мальдегида и одной молекулы пероксида водорода образуется муравьиная кислота и молекулярный водород, т.е. вода в процессе не участвует. При изучении системы глиоксаль–пероксид водорода было найдено переходное состояние на координате реакции, ведущей к образованию молекулярного водорода и комплекса с водородной связью, состоящего из молекулы глиоксаля и перекисной молекулы HCO–C(O)OOH. Поэтому искали переходные состояния с использованием в качестве продуктов реакции различных (по структуре) комплексов, состоящих из молекулы водорода и комплексов с водородной связью, состоящих как из формальдегида и перекиси HC(O)OOH, так и из двух молекул муравьиной кислоты в соответствии с уравнением реакции (1). Были проверены каналы, приводящие к образованию муравьиной кислоты, водорода

и воды. Однако для этих процессов вообще не удалось найти никаких седловых точек, даже лежащих на более высоких энергетических уровнях. Промежуточные локальные минимумы обнаружены только у комплекса  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON}\dots\text{CH}_2\text{O}$ . Переходное состояние (TS5), соответствующее реакции образования этого комплекса, имеет  $E_0 = -380,46221$  а.е., а его геометрия близка к геометрии (TS3), но с  $R_{\text{O}-\text{C}} = 1,65$  Å,  $R_{\text{H}-\text{O}} = 1,15$  Å,  $R_{\text{H}-\text{O}-\text{C}} = 1,36$  Å. Вторая молекула формальдегида связана с атомом водорода перекисного фрагмента,  $R_{\text{H}-\text{O}} = 1,82$  Å. Таким образом, в рамках используемой расчетной модели не удалось обнаружить элементарной реакции, соответствующей уравнению (1).

6. На следующем этапе изучали каналы распада молекулы  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON}$ . Для превращения в комплекс  $\text{CO}_2\dots\text{H}_2\text{O}\dots\text{H}_2$  найдено (TS6) с  $E_0 = -265,97149$  а.е. Геометрия этого седла характеризуется удлиненными связями C–H (1,11 и 1,15 Å). Расстояния C–O 1,31 и 1,37 Å, перекисная связь растянута до 1,88 Å, а атом водорода смещен в сторону внешнего кислорода пероксида  $R_{\text{H}-\text{O}-\text{H}} = 1,11$  Å,  $R_{\text{H}-\text{O}-\text{C}} = 1,4$  Å.

7. Еще одно переходное состояние (TS7) найдено для распада  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON}$  на молекулу водорода и неплоскую молекулу ( $\text{HOCOON}$ )*iso*, которая практически безбарьерно переходит в плоскую  $\text{HOCOON}$  при вращении гидроксильного фрагмента вокруг связи –C–O–. Для (TS7)  $E_0 = -265,96520$  а.е.

8. С каналом распада  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON}$  на муравьиную кислоту и воду связано переходное состояние (TS8) с  $E_0 = -265,96810$  а.е. Оно характеризуется удлинением перекисной связи до 1,95 и одной из связей –C–H до 1,21. При этом  $R_{\text{H}-\text{O}-\text{H}} = 1,59$  Å.

9. Разложение комплекса  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON}\dots\text{CH}_2\text{O}$  на димер муравьиной кислоты и молекулу водорода связано с преодолением барьера 60 ккал/моль.

10. Молекула  $\text{HOCOON}$  может либо изомеризоваться в  $\text{HC}(\text{O})\text{OON}$  через барьер с  $E_0 = -264,75177$ , либо через ( $\text{HOCOON}$ )*iso* разложиться на  $\text{CO}_2$  и воду через переходное состояние с  $E_0 = -264,79654$  а.е.

Помимо этого было найдено еще несколько барьеров для некоторых из перечисленных процессов, но они лежат выше по энергии, чем приведенные.

Кроме того, рассчитан барьер образования изомерного димера формальдегида  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{O})\text{H}$  из слабосвязанного димера с двумя слабыми водородными связями  $(\text{H}_2\text{CO})_2$ . Оказалось, что высота этого барьера 69 ккал/моль, т.е. образование изомерного димера из мономера при комнатной температуре ма-

ловоятно, но при разложении *para*-формальдегида при температуре около 450 К некоторое количество  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{O})\text{H}$  может образоваться.

Таким образом, рассмотрение расчетных данных приводит к следующей картине реакции молекулярных формальдегида и пероксида водорода. Первой стадией для всех начальных комплексов является образование промежуточной структуры  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON}$ , причем при отсчете энергии от состояния свободных молекул барьеры реакции равны 29,2; 22,5 и 25,1 ккал/моль для систем 1:1, 1:2 и 2:1 соответственно. Барьеры остальных каналов реакции существенно выше. Так, образование муравьиной кислоты и воды прямо из комплекса состава 1:1 связано с преодолением барьера в 41,4 ккал/моль, прямой распад этого комплекса на диоксид углерода, воду и водород возможен через барьер в 42,0 ккал/моль.

Аналогичным образом обстоит дело и с комплексами 1:2 и 2:1. Дальнейший распад  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON}$  может идти по трем каналам: на  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$  через барьер 42,7 ккал/моль, на  $\text{HOCOON}$  и  $\text{H}_2$  (46,8 ккал/моль) и на  $\text{HCOOH}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (44,9 ккал/моль). (Приведены барьеры относительно минимума, соответствующего структуре  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON}$ .) Экзотическая молекула  $\text{HOCOON}$  разлагается на воду и диоксид углерода через низкий барьер 10,7 ккал/моль или изомеризуется в перекись  $\text{HC}(\text{O})\text{OON}$  через высокий (38, ккал/моль).

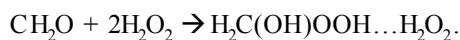
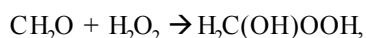
### Молекула $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON}$

В матричных спектрах к этой молекуле отнесены полосы 2923, 1298, 964 (самая интенсивная) и одна из полос в области 730–816  $\text{cm}^{-1}$ . В газовой фазе к этой молекуле предположительно отнесена слабая полоса 1063  $\text{cm}^{-1}$ , поскольку она относительно быстро исчезает при выдержке смеси газообразных продуктов реакции. Кроме того, ряд полос, близких к перечисленным, отнесен к комплексам  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON}$  с пероксидом водорода или формальдегидом. Отнесение тех или иных полос к одной и той же молекуле основывалось на симбатности поведения этих полос при изменении условий эксперимента – концентраций исходных компонентов и варьировании температуры. Идентификация молекулы, к которой отнесены те или иные полосы, основывалась на сопоставлении их положения в спектре и относительной интенсивности с расчетом. При этом сопоставимость расчетных немасштабированных частот с матричными в условиях нашего эксперимента достаточно условна и может быть охарактеризована на примере полосы колебания

карбонильного фрагмента в молекуле мономерного формальдегида:  $1820$  и  $1729 \text{ см}^{-1}$  – расчет и эксперимент соответственно ( $1726$  и  $1714 \text{ см}^{-1}$  – слабо связанный димер и комплекс с пероксидом водорода). Соответствующая полоса в спектре газообразного формальдегида  $1746 \text{ см}^{-1}$ . Общий сдвиг рассчитанных и измеренных частот складывается из двух вкладов: ошибки расчета для свободной молекулы, причем обычно рассчитанные частоты больше экспериментальных, и матричного сдвига, который может быть направлен в любую сторону. Величина матричного сдвига зависит (помимо материала матрицы и свойств самой изучаемой молекулы) от ряда факторов, таких как концентрация примесей, температура, способ формирования и т.д., и может составлять до  $100 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому фактически можно сравнивать только количество полос в той или иной области спектра, относящихся к одной и той же молекуле, и их относительную интенсивность. В соответствии с расчетом немасштабированных гармонических частот наиболее интенсивные в ИК-спектре переходы для молекулы  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON}$  получены при  $3040$ ,  $1418$ ,  $1381$ ,  $1372$ ,  $1087$ ,  $1048$  (самая интенсивная) и  $866 \text{ см}^{-1}$ . С учетом возможности сдвигов в несколько десятков  $\text{см}^{-1}$  данные эксперимента и расчета, по видимому, можно считать согласующимися. Существенно, что для всех остальных возможных в системе интермедиатов расчетные частоты не удается согласовать с наблюдаемыми ни при каких разумных допущениях относительно искажений спектра матричным окружением.

### Обсуждение результатов

Таким образом, картина спектров продуктов реакции формальдегида и пероксида водорода, представленная выше, вместе с результатами расчета позволяет заключить, что первой стадией процесса является образование промежуточного соединения  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON}$  или ее комплексов с исходными компонентами.



Образование в качестве промежуточного продукта  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON}$  предполагалось и раньше [1], однако не исключалось существование и других каналов реакции. Из результатов настоящей работы следует, что при реакции молекулярных исходных компонентов другие каналы связаны с существенно более высокими энергиями активации. В ходе медленной

матричной реакции не наблюдалось других промежуточных продуктов, кроме  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON}$ . Наблюдаемая кинетика в спектре газовой фазы с образованием при этом муравьиной кислоты очевидно связана с процессами окисления димерных и полимерных форм формальдегида на стенках реактора и кюветы газообразным пероксидом водорода. Молекулярный водород и диоксид углерода в больших количествах получались только при разогреве реагирующей смеси, причем заметного роста полос воды при этом не наблюдалось (так же как и монооксида углерода). По результатам экспериментов, проведенных при комнатной температуре, следует, что муравьиная кислота не взаимодействует в этих условиях с пероксидом водорода. Спектры, представленные на рисунке, показывают, что со временем количество муравьиной кислоты увеличивается при параллельном уменьшении интенсивности полос пероксида водорода. Отсюда следует, что реакция (3) в описанном эксперименте не осуществляется. Можно предположить, что основным источником диоксида углерода и соответственно молекулярного водорода является реакция разложения муравьиной кислоты, хотя расчетная энергия активации ( $\sim 70$  ккал/моль, см., например, [6]) этого процесса для мономолекулярной реакции довольно высока. С этих позиций описанные выше эксперименты при комнатной температуре можно интерпретировать следующим образом. При пропускании смеси газообразного формальдегида с азотом через жидкий пероксид водорода в реакторе идет реакция на поверхности пузырьков, при этом образуется промежуточное соединение  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON}$ , которое частично растворяется в пероксиде водорода, а частично разлагается на стенках. На стенках реактора и кюветы осаждается так же непрореагировавший формальдегид, который затем медленно реагирует с парами пероксида водорода и образует в конечном счете муравьиную кислоту. Нагрев реактора приводит к разложению  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON}$  на  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а также частичный распад муравьиной кислоты на  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$ . При пропускании паров пероксида в избытке азота над поверхностью *para*-формальдегида в результате реакции снова образуется  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OON}$ , который частично захватывается газовым потоком и попадает в кювету. Параллельно идет процесс перегонки твердого *para*-формальдегида, причем основным компонентом газовой фазы в этих условиях является  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{O})\text{H}$ . Кроме того, в кювету попадает непрореагировавший пероксид водорода. В дальней-

шем происходит медленное окисление твердого полимера, более быстрое окисление газообразного  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{O})\text{H}$ , а также разложение  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{O}-\text{OH}$  на стенках. В матрицах из ксенона вторичные про-

цессы, связанные с преодолением относительно высоких энергетических барьеров, не наблюдаются, реакция останавливается на первой стадии образования гидроперекиси  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OOH}$ .

Работа поддержана РФФИ, грант 04-03-32309.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уокер Д.Ф. Формальдегид. М., 1957.
2. Ponce C., Pletcher D. // J. Appl. Electrochem. 1995. **25**. P. 307.
3. Do J.S., Chen C.P. // J. Electrochem. Soc. 1993. **140**. P. 1632.
4. Николаев П.В., Игнатов В.А. // ЖПХ. 1983. **56**. С. 228.
5. Васильева И.С., Колягин Г.А., Корниенко В.Л. // ЖПХ. 2000. **73**. С. 1036.
6. Серебренников Л.В., Уваров Н.А. // ЖФХ. 2004. **78**. С. 2020.
7. Уваров Н.А., Головкин А.В., Серебренников Л.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. **40**. С. 228.
8. Petterson M., Tuominen S., Rasanen M. // J. Phys. Chem. A. 1997. **101**. P. 1166.
9. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. **14**. P. 1347.
10. Jaguar 3.5, Schrodinger, Inc., Portland, Oregon, 1998.

Поступила в редакцию 09.12.04

## THE REACTION BETWEEN FORMALDEHYDE AND HYDROGEN PEROXIDE. IR- SPECTRA IN XENON MATRIXES AND CALCULATIONS OF INTERMEDIATES AND TRANSITION STATES

L.V. Serebrennikov, A.V. Golovkin

(Division of Physical Chemistry)

Products of reaction between formaldehyde and hydrogen peroxide were investigated in low temperature matrixes of xenon and in gas phase by the method of IR – spectroscopy. Calculations of intermediates and stable productes by D.F.T were carried out. Saddle pointes for elemental processes were also calculated. It is shown that the reaction between formaldehyde and hydrogen peroxide corresponded as 1:1, 1:2, 2:1 forms one intermediate  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OOH}$ . It decomposes using a few channels close activation energy.