

РЕАКЦІЇ АЛКАНІВ В СІРЧАНОКИСЛИХ РОЗЧИНАХ ФОРМАЛЬДЕГІДУ

Волкова Л. К.¹, Мерзликіна М. А., Опейда Й. О.^{2,3}¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглекімії ім. Л. М. Литвиненка НАНУ, м. Київ, Україна, volkovalk@gmail.com²Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглекімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, м. Львів, Україна, e-mail: opeida_l@yahoo.com³Донецький національний університет імені Василя Стуса, м. Вінниця, Україна

Для реакцій алканів і циклоalkanів з формальдегідом в розчинах (88 – 93) % сірчаної кислоти запропоновано ([1] Н. А. Тищенко, Е. С. Рудаков // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. С. 32) активну частинку – протонований формальдегід CH_2OH^+ (табл. 1). В роботі ([2] Л. К. Волкова, Й. О. Опейда / Фіз.-орган. хімія, фармакологія та фармацевт. технологія біологічно-активних речовин. Зб. наук. праць. Київ, 2019. С.) результати [1] пояснено залежністю деполімеризації вихідного параформу, гідратованого полімеру формальдегіду складу $(\text{CH}_2\text{O})_n \cdot \text{H}_2\text{O}$, від кислотності, яке передається схемою:

$m(\text{CH}_2\text{O})_n \rightleftharpoons m \cdot n/x(\text{CH}_2\text{O})_x$. В розбавлених розчинах H_2SO_4 параформ деполімеризується до CH_2O , $x = 1$, активна частинка CH_2OH^+ . В розчинах з більшою кислотністю утворюється тріоксан – циклічний тример формальдегіду, $(\text{CH}_2\text{O})_n \rightleftharpoons n/3(\text{CH}_2\text{O})_3$, $x = 3$.

У присутності параформу в (88,8–93) % H_2SO_4 на прикладі окиснення циклопентану і циклогексану [1] отримано [2] високе значення нахилу (m_0) в рівнянні:

$$\lg k = C_0 - m_0 \cdot H_0,$$

яке описує вплив середовища на константу швидкості реакції (k) функцією кислотності Гаммету (H_0). Високе значення $m_0 = 3,4$ пояснено в [2] протонуванням тріоксану, яке потребує 3-х протонів H^+ і узгоджується з експериментальними даними. Суттєве відхилення від адитивності залежності швидкості окиснення n -алканів ($n\text{-Alk}$) від довжини ланцюга, на яке було звернуто увагу в [1], може бути також пов'язане із новою структурою активної частинки – протонованого тріоксану $(\text{CH}_2\text{O})_3 \cdot 3\text{H}^+$. В табл. 1 для 10-и сірчано-окислих розчинів окисників порівняно вклад однієї групи CH_2 (втор. зв'язок C–H) в константу швидкості $n\text{-Alk}$, за умови нехтування внеском двох кінцевих груп CH_3 (перв. зв'язок C–H). Для цього використали віднесені до 2-метилбутану ($i\text{-C}_5\text{H}_{12}$) константи швидкості, $k_{\text{відн.}} = k(n\text{-Alk})/k(i\text{-C}_5\text{H}_{12})$, і число груп CH_2 в $n\text{-Alk}$, $n(\text{CH}_2)$.

Як видно з табл. 1, з ростом довжини ланцюга внесок групи CH_2 у величину k зростає максимально, майже в 8 разів, для розчинів параформ – H_2SO_4 ; в 2 рази – для Cr^{6+} , NO_2^+ , $(\text{An})_2\text{H}^+$, Pt(III) ; для решти систем – невелике зростання, або адитивність.

Таблиця 1. Порівняння внеску групи CH_2 в константу швидкості реакцій n -алканів в ряду $\text{C}_3\text{--C}_8$ в 10-и сірчано-окислих розчинах окисників

$n\text{-Alk}$; $n(\text{CH}_2)$	C_3H_8 ; 1	C_4H_{10} ; 2	C_5H_{12} ; 3	C_6H_{14} ; 4	C_7H_{16} ; 5	C_8H_{18} ; 6	
Системи	$k(n\text{-Alk}) / \{k(i\text{-C}_5\text{H}_{12}) \cdot n(\text{CH}_2)\}$						
1	Cr^{6+}	0,03	0,035	0,04	0,05	0,05	0,06
2	Pd^{2+}	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03
3	NO_2^+	–	0,025	0,03	0,035	0,04	0,05
4	$(\text{cHn})_x^*$	–	–	0,003	0,005	–	0,003
5	$(\text{An})_2\text{H}^+^*$	–	–	0,001	0,002	0,002	0,0025
6	SO_3H^+	–	–	0,004	0,003	0,003	0,003
7	CH_2OH^+	0,0005	0,0015	0,002	0,0025	0,004	–
8	Pt(III)	–	–	0,002	0,003	0,003	0,004
9	Hg^{2+}	–	–	0,003	0,003	–	0,004
10	Ad^+^*	–	0,00005	0,00005	0,00007	0,00009	0,00007

* $(\text{cHn})_x$ – олігомери циклогексану, $(\text{An})_2\text{H}^+$ – протонований димер антрацену, Ad^+ – адамантильний карбокатіон.