

ПОРІВНЯННЯ ГОМО- ТА ГЕТЕРОЛІТИЧНОЇ АКТИВАЦІЇ ЗВ'ЯЗКІВ С–Н ДЛЯ РЕАКЦІЙ *n*-АЛКАНІВ У СІРЧАНОКИСЛИХ РОЗЧИНАХ Mn(III) І Pd(II)

*Волкова Л. К.*¹, *Опейда Л. І.*¹, *Пастернак О. М.*²

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАНУ,
Київ, Україна, volkovalk@gmail.com

²Маріупольський державний університет, Маріуполь, Україна, o.pasternak@mdu.in.ua

Реакції *n*-алканів (*n*-AlkH) у сірчаноокислих розчинах металокомплексів (Meⁿ⁺) Pd(II) і Mn(III) є важливими способами їх оксифункціоналізації. Ймовірно два механізми активації зв'язків С–Н, це їх гомо- й гетеролітичний розриви, що здійснюються через одностадійний відрив іонами Meⁿ⁺ атома Н (гомоліз), або гидрид іона H⁻ (гетероліз):

$n\text{-AlkH} + \text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Alk}^+ + \text{Me}^{n-1+}\text{-H}$ (а) і $n\text{-AlkH} + \text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Alk}^+ + \text{Me}^{(n-1)+}\text{-H}$ (б), (1)
які можливі при високих спорідненостях Meⁿ⁺ до Н (а), або до H⁻ (б) відповідно.

Двостадійні механізми гомолізу обумовлені окисною здатністю іонів Meⁿ⁺ і наявністю у розчинах бісульфатних аніонів HSO₄⁻, лігандів Meⁿ⁺. Іон Meⁿ⁺ окислює: *n*-AlkH (1-й механізм) з утворенням катіона (AlkH)⁺, який перетворюється на алкільний радикал Alk[•] завдяки переносу протона H⁺ на ліганд HSO₄⁻:

$n\text{-AlkH} + \text{Me}^{n+} \rightarrow (\text{AlkH})^+ + \text{Me}^{(n-1)+}$ (а) і $(\text{AlkH})^+ + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{Alk}^+ + \text{H}_2\text{SO}_4$ (б); (2)
або ліганд HSO₄⁻ (2-й механізм) до бісульфатного радикала HSO₄[•], що відриває Н:

$\text{HSO}_4^- + \text{Me}^{n+} \rightarrow \text{HSO}_4^+ + \text{Me}^{(n-1)+}$ (а) і $n\text{-AlkH} + \text{HSO}_4^+ \rightarrow \text{Alk}^+ + \text{H}_2\text{SO}_4$ (б). (3)

Обидва двостадійні механізми гетеролізу відбуваються за участі Meⁿ⁺ у кожній із 4-х стадій. 1-й починається з відриву Н і подовжується оксидацією Alk[•], що утворюється:

$n\text{-AlkH} + \text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Alk}^+ + \text{Me}^{n-1+}\text{-H}$ (а) і $\text{Alk}^+ + \text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Alk}^{2+} + \text{Me}^{(n-1)+}$ (б); (4)

2-й – з відриву електрона і подальшого відриву Н від утворюваного катіону (AlkH)⁺:

$n\text{-AlkH} + \text{Me}^{n+} \rightarrow (\text{AlkH})^+ + \text{Me}^{(n-1)+}$ (а) і $(\text{AlkH})^+ + \text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Alk}^{2+} + \text{Me}^{n-1+}\text{-H}$ (б). (5)

Двостадійні механізми, як гомолізу (2) і (3), так і гетеролізу (4) і (5), термодинамічно однакові: (2а)+(2б) = (3а)+(3б) і (4а)+(4б) = (5а)+(5б). Вигідність перебігу реакції за тим чи іншим механізмом може бути оцінена за зміною її ентальпії (Δ*H*⁰). У табл.1 для реакцій *n*-гексану (*n*-C₆H₁₄) по вторинному (*втор*-) зв'язку С–Н у розчинах Pd²⁺ і Mn³⁺ наведено величини Δ*H*⁰, отримані за, розрахованими квантовохімічно методом PM7, даними Δ*H*⁰₂₉₈ для реагентів, рівн. (1)-(5).

Таблиця 1. Величини Δ*H*⁰₂₉₈ (ккал/моль) для хімічних частинок і зміни Δ*H*⁰ (ккал/моль) у реакціях *n*-C₆H₁₄ у розчинах Pd²⁺-H₂SO₄ і Mn³⁺-H₂SO₄, рівн. (1)-(5)

Частинка	Δ <i>H</i> ⁰ ₂₉₈	Частинка	Δ <i>H</i> ⁰ ₂₉₈	Частинка	Δ <i>H</i> ⁰ ₂₉₈	Частинка	Δ <i>H</i> ⁰ ₂₉₈
Pd ²⁺	886	Mn ³⁺	1407	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	-38,4	H ₂ SO ₄	-177
Pd ²⁺ H	699	Mn ³⁺ H	1322	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ [•]	-10,4	HSO ₄ [•]	-222
Pd ¹⁺	406	Mn ²⁺	824	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ ⁺	168	HSO ₄ ⁺	-111
Pd-H ¹⁺	294	Mn-H ²⁺	736	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄ ⁺	183	HOSO ₂ ⁺	92
Δ <i>H</i> ⁰ , гомоліз	(1а)	(2)	(3)	Δ <i>H</i> ⁰ , гетероліз	(1б)	(4)	(5)
Me ⁿ⁺ = Pd ²⁺	-159	-407	-407	Me ⁿ⁺ = Pd ²⁺	-385	-460	-460
Me ⁿ⁺ = Mn ³⁺	-57	-510	-510	Me ⁿ⁺ = Mn ³⁺	-464	-462	-462

Для одностадійного гомолізу С–Н термодинамічна вигідність зростає в ряду хімічних частинок HSO₄[•] (реакція (3б), Δ*H*⁰=-38) < Mn³⁺ (-57) < Pd²⁺(-159); для гетеролізу С–Н абсолютні величини -Δ*H*⁰ значно вище, ніж для гомолізу, і зростають навпаки від Pd²⁺ (385) до Mn³⁺ (464). Двостадійні механізми гомолізу С–Н на 100 ккал/моль вигідніші для Mn³⁺, ніж Pd²⁺; тоді як гетероліз описується практично однаковими величинами Δ*H*⁰ для Pd²⁺ і Mn³⁺ та несуттєво поступається одностадійному гетеролізові з Mn³⁺.

Висновок. Для реакцій *n*-алканів у сірчаноокислих розчинах механізм розриву *втор*-С–Н у присутності марганцю(III) – гомолітичний, паладію(II) – гетеролітичний.