

# ПРО МЕХАНІЗМИ РЕАКЦІЙ *n*-АЛКАНІВ У СІРЧАНОКИСЛИХ РОЗЧИНАХ ФОРМАЛЬДЕГІДУ Й МАРГАНЦЮ(III)

Волкова Л. К.<sup>1</sup>, Новохатко А. О.<sup>2</sup>, Опейда Й. О.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ НАНУ, Львів, Україна opeida\_i@yahoo.co.uk

У роботі розглянуто природу лімітуючих стадій функціоналізації насичених зв'язків С–Н, первинних (*перв.*) і вторинних (*втор.*), у ряду *n*-алканів (*n*-AlkH) в їх реакціях із формальдегідом і комплексами Mn(III)/Mn(II) у сірчаноокислих розчинах із використанням кінетичних даних цих перетворень та електронних характеристик *n*-AlkH.

У таблиці наведені кількість *втор*-С–Н ( $n(\text{CH})_{\text{sec}}$ ), потенціали іонізації ( $I$ ) для *n*-алканів від етану до октану; а також субстратні селективності – відношення константи швидкості ( $k$ ) для *n*-AlkH до  $k$  для *n*-пентану ( $k_{\text{відн.}} = k_{n\text{-AlkH}} / k_{n\text{-C}_5\text{H}_{12}}$ ) – в їх реакціях у сірчаноокислих розчинах марганцю(III), стабілізованого добавками марганця(II), і формальдегіду (CH<sub>2</sub>O).

Таблиця. Величини  $n(\text{CH})_{\text{sec}}$ ,  $I$  (кДж/моль), а також  $k_{\text{відн.}}$  для реакцій C<sub>2</sub>–C<sub>8</sub> у розчинах Mn(III)/Mn(II) – 90 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 90 °С і формальдегід – 93 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 25 °С

<i>n</i> -AlkH	$n(\text{CH})_{\text{sec}}$	$I$	$k_{\text{відн.}}$		<i>n</i> -AlkH	$n(\text{CH})_{\text{sec}}$	$I$	$k_{\text{відн.}}$	
			Mn(III)	CH <sub>2</sub> O				Mn(III)	CH <sub>2</sub> O
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0	1116	0,22	–	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	6	986	1,00	1,00
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2	1052	–	0,08	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	8	978	1,21	1,71
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4	1016	–	0,44	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	10	958	1,64	2,98
					C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	12	946	2,14	–

\*Роботи Рудакова С., Луцка О., Тищенко М.

На рис. 1 показано виконання рівнянь  $k_{\text{відн.}} = a \cdot n(\text{CH})_{\text{sec}} + b$  (а) і  $\lg k_{\text{відн.}} = -a_I \cdot I + b_I$  (б), які характеризують лімітуючу стадію як: (а) відрив Н-атома від зв'язку *втор*-С–Н, врахування внеску *перв*-С–Н суттєво не впливає; (б) відрив електрона від *n*-AlkH.

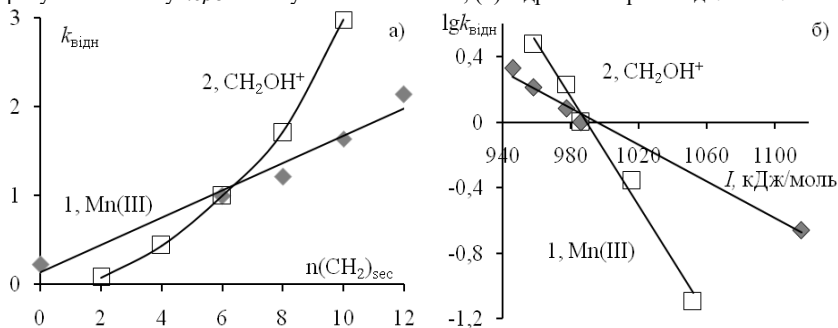


Рис.1. Залежність субстратної селективності в реакціях *n*-алканів ряду C<sub>2</sub>–C<sub>8</sub> у сірчаноокислих розчинах Mn(III)/Mn(II) (лінія 1) і формальдегіду (2) від числа *втор*-С–Н (рис.1а) і потенціалу іонізації (рис.1б) за даними таблиці

Залежність (1б) виконується краще як для CH<sub>2</sub>O ( $R^2 = 0,988$ ), так і для Mn(III) ( $R^2 = 0,990$ ), рис. 1б, лінії 1 і 2, що дозволяє зробити висновок про відрив електрона від *n*-AlkH у лімітуючій стадії цих реакцій. Для системи Mn(III)/Mn(II)–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> достатньо точно виконується також залежність (1а),  $R^2 = 0,970$  (рис. 1а, лінія 1), що може свідчити про наявність другої конкуруючої стадії – відрив Н-атома.