

ПОРІВНЯННЯ ПРИРОДИ ЛІМІТУЮЧИХ СТАДІЙ РЕАКЦІЙ n-АЛКАНІВ У СІРЧАНОКИСЛИХ РОЗЧИНАХ Mn(III) і Pd(II)

Волкова Л. К.¹, Опейда Л. І.², Пастернак О. М.³

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

²Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ НАНУ, Львів, Україна
li.opecida@gmail.com

³Маріупольський державний університет, Маріуполь, Україна, o.pasternak@mdu.in.ua

На прикладі реакцій нормальних алканів (*n*-AlkH) у розчинах Mn(III)–90 % H₂SO₄ і Pd(II)–94,9 % H₂SO₄ при 90 °С на основі аналізу залежностей субстратної селективності, як відносних констант швидкості ($k_{\text{відн}} = k_{n\text{-AlkH}}/k_{n\text{-C}_5\text{H}_{12}}$, де $k_{n\text{-AlkH}}$ і $k_{n\text{-C}_5\text{H}_{12}}$ – константи швидкості для *n*-AlkH і *n*-C₅H₁₂ відповідно), від потенціалів іонізації *I*, енергії вторинних зв'язків С–Н, їх кількості n_{sec} та відношення до загального числа С–Н (n_{all}) у молекулі $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$, виявлено суттєві відмінності природи першої повільної лімітуючої стадії для цих двох іонів, рис. 1 (а, б).

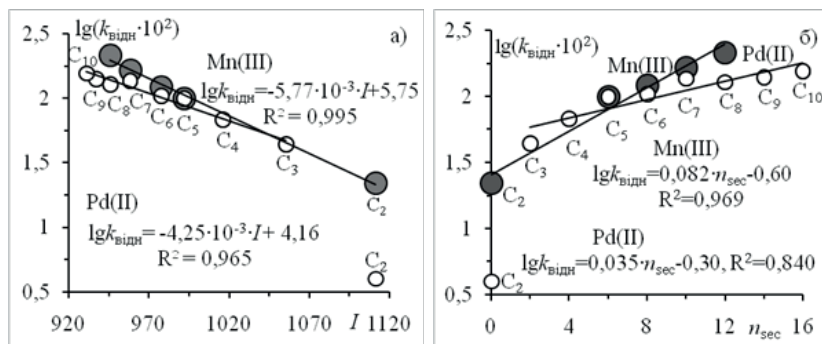


Рис. 1. Залежності субстратної селективності $\lg k_{\text{відн}}$ в реакціях у сірчанокислих розчинах Mn(III) для етану, пентану, гексану, гептану, октану (сірі точки) та Pd(II) для ряду від етану до декану (світлі точки) в координатах: а) $\lg(k_{\text{відн}} \cdot 10^2)$ –*I*, величини *I* від 1112 для C₂H₆ до 931 кДж/моль для C₁₀H₂₂; б) $\lg(k_{\text{відн}} \cdot 10^2)$ – n_{sec} , величини n_{sec} змінюються від 0 для C₂H₆ до 16 для C₁₀H₂₂. R²–коефіцієнт детермінації. Величини $k_{\text{відн}}$ отримано за дослідними даними (Рудаков Е. С., Луцьк А. І. Нефтехімія. 1980. 20. №2. С. 163-179)

Для Mn(III) найбільш точно виконуються кореляції: $\lg k_{\text{відн}}-I$ (рис. 1а) і $\lg k_{\text{відн}}-n_{\text{sec}}$ (рис. 1б), що дозволило припустити суттєву роль переносу електрона від *n*-AlkH до Mn(III) у відриві Н-атома. Це підтверджується наступним. Оскільки в етані є лише 6-ь перв-С–Н, а в *n*-C_nH_{2n+2} є ще (2*n*–4) втор-С–Н, в умовах адитивності різниця ($k_{\text{AlkH}}-k_{\text{C}_5\text{H}_{12}}$) характеризує частину константи *k*(S), яка обумовлена тільки втор-С–Н; для етану $k(S)=0$ і $k(S)_{\text{відн}}=0$. Для алканів ряду C₅–C₈ кореляція $\lg k(S)_{\text{відн}}=0.067 \cdot n_{\text{sec}}-0.52$ виконується значно точніше, R²=0.995, ніж для C₂, C₅–C₈ кореляція $\lg k_{\text{відн}}-n_{\text{sec}}$ (рис. 1б).

Для Pd(II) дані для етану сильно випадають як із залежності $\lg k_{\text{відн}}-I$ (рис. 1а), так і $\lg k_{\text{відн}}-n_{\text{sec}}$ (рис. 1б). У ряду C₃–C₁₀ (без C₂) кореляції $\lg k_{\text{відн}}-I$ та $\lg k_{\text{відн}}-n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$ виконуються добре, R²=0.965 (рис. 1а) і R²=0.971 відповідно, тоді як ($\lg k_{\text{відн}}-n_{\text{sec}}$) – гірше, R²=0.840. При цьому нахили залежностей $\lg k_{\text{відн}}-I$ і $\lg k_{\text{відн}}-n_{\text{sec}}$ в реакціях з Pd(II) є нижчими, ніж з Mn(III). Це свідчить про менший вплив величин *I*, так і n_{sec} в реакціях з Pd(II) у порівнянні з Mn(III), що узгоджується з отриманими квантово-хімічними розрахунками величинами їх електронегативності, яка для Mn(III) є більшою на ~100 кДж/моль, ніж для Pd(II).