

# ПОРІВНЯННЯ СУБСТРАТНОЇ СЕЛЕКТИВНОСТІ В РЕАКЦІЯХ НАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ У РОЗЧИНАХ $\text{Mn(III)}\text{--H}_2\text{SO}_4$ І $\text{Pd(II)}\text{--H}_2\text{SO}_4$

*Волкова Л. К.*<sup>1</sup>, Новохатько 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

Для порівняння механізмів реакцій насичених вуглеводнів (AlkH) у сірчаноокислих розчинах  $\text{Mn(III)}$  і  $\text{Pd(II)}$  використано аналіз залежностей субстратної селективності (відносних констант швидкості  $k_{\text{відн}} = k_{\text{AlkH}}/k_{n\text{-C}_5\text{H}_{12}}$ , для  $n$ -пентана  $k_{\text{відн}}=1$ ) від  $I$  (кДж/моль) – потенціалів іонізації AlkH:

$$\lg k_{\text{відн}} = -a \cdot I + b. \quad (1)$$

Як свідчать представлені на рис. 1 дані для обох іонів, залежність (1) виконується досить добре у випадку реакцій  $n$ -AlkH ( $n$ -алкани),  $i$ -AlkH (ізоалкани),  $c$ -AlkH (циклоалкани), що узгоджується з внеском переносу електрона в повільний стадії.

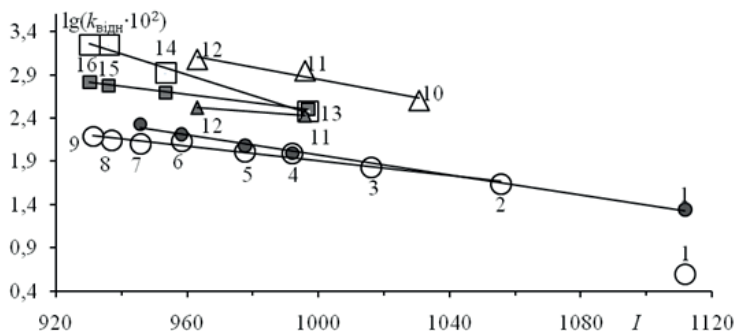


Рис. 1. Лінійні кореляції (1) для реакцій AlkH при 90°C у розчинах  $\text{Mn(III)}\text{--}90\% \text{H}_2\text{SO}_4$ , сірі точки, та  $\text{Pd(II)}\text{--}94,9\% \text{H}_2\text{SO}_4$ , світлі точки.  $n$ -AlkH ( $\text{C}_2\text{--C}_{10}$ , №1-9),  $i$ -AlkH ( $\text{C}_4\text{--C}_6$ , №10-12),  $c$ -AlkH ( $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$ ,  $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$  та їх метилзаміщені, №13-16). Величини  $k_{\text{відн}}$  отримано за даними: Рудаков Е. С., Луцкы А. И. Нефтехимия. 1980. 20(2). С.163-179

Для  $n$ -алканів величини  $\lg k_{\text{відн}}$  є більшими для системи з  $\text{Mn(III)}$ , сірі точки, ніж з  $\text{Pd(II)}$ , світлі. У випадку  $\text{Pd(II)}$  нахил кореляції (1) для  $\text{C}_3\text{--C}_{10}$ , дані без  $\text{C}_2\text{H}_6$ , є нижчим в 1,4 рази, ніж для  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_5\text{--C}_8$  з  $\text{Mn(III)}$ . Для  $i$ -AlkH і  $c$ -AlkH, навпаки, величини, як  $\lg k_{\text{відн}}$ , так і параметрів рівняння (1),  $b$  і нахилу  $-a \cdot 10^3 = A$ :

Mn	ізо	A	2,7	b	3,1	R <sup>2</sup>	1
Pd			7,1		7,9		0,948
	цикло	A	4,6	b	5,1	R <sup>2</sup>	0,998
			12,0		12,4		0,983

є більшими для  $\text{Pd(II)}$ , ніж  $\text{Mn(III)}$ . Це дозволяє припустити, що у реакціях  $i$ -о- та  $c$ -циклоалканів внесок переносу електрона у енергію активації відриву H-атома, в порівнянні з  $n$ -алканами, зростає для  $\text{Pd(II)}$  і зменшується для  $\text{Mn(III)}$ . Нижче порівняно зміни величин  $I$  та енергії ( $D_{\text{C-H}}$ , кДж/моль) для зв'язків  $\text{C-H}$  у  $i$ -AlkH,  $c$ -AlkH:

$I$	$i\text{-C}_4$ 1030, $i\text{-C}_5$ 996, $i\text{-C}_6$ 963	$c\text{-C}_5$ 997, $c\text{-C}_6$ 953	$c\text{-C}_5\text{Me}$ , $c\text{-C}_6\text{Me}$ 936, 930
$D_{\text{C-H}}$	трет- $\text{C-H}$ (398 ± 3)	втор(цикло) 408,409	трет(цикло) 392, 396

Для  $i$ -AlkH та  $c$ -AlkH величини  $I$  змінюються значно більше ніж  $D_{\text{C-H}}$ , що дозволяє припустити зростання ролі гомолізу  $\text{C-H}$  у їх реакціях з  $\text{Mn(III)}$  та зменшення впливу  $I$ . Відрив H-атома визначається кількістю  $\text{C-H}$ , їх енергією, а також характеризується меншою селективністю, що спостерігається для розчинів  $\text{Mn(III)}$ , рис. 1, сірі точки.