

ПРО ГОМОЛІТИЧНИЙ МЕХАНІЗМ РЕАКЦІЙ *n*-АЛКАНІВ ІЗ ОН⁻ У ВОДНІЙ І ГАЗОВІЙ ФАЗАХ ТА З Mn(III) У СІРЧАНОКИСЛОМУ РОЗЧИНІ

Волкова Л. К., Опейда Й. О.

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

Дослідження механізму окисної функціоналізації нормальних алканів (*n*-алканів, *n*-AlkH) у розчинах Mn³⁺-H₂SO₄ методом кореляційного аналізу між константами швидкості (*k*) і характеристиками *n*-AlkH ($X_{n-ALKH} = I_{n-ALKH}$, потенціал іонізації, D_{C-H} і n_{sec} , енергія і кількість вторинних (*втор-*, *sec*) зв'язків C–H відповідно) свідчать про перевагу гомолізу C–H над гетеролізом. Становить інтерес порівняти реакції *n*-алканів від метану до октану у системі Mn³⁺-H₂SO₄ з гідроксильними радикалами OH⁻ у газі й воді [1], для яких також запропоновано гомоліз C–H, *n*-AlkH+OH⁻ → Alk[•] + H₂O.

У табл. 1 для реакцій *n*-AlkH у розчинах Mn³⁺-H₂SO₄ і OH⁻-H₂O наведено відносні константи швидкості ($k_{відн}$), розраховані за експериментальними *k* для *n*-AlkH та *k* для пентану (*n*-C₅H₁₂), $k_{відн} = k_{n-ALKH} / k_{n-C_5H_{12}}$, а також характеристики *n*-алканів X_{n-ALKH} .

Таблиця 1. Величини X_{n-ALKH} і $k_{відн}$ для реакцій *n*-AlkH із OH⁻ у воді при 20–25°C [1] та у розчині Mn³⁺-90% H₂SO₄ при 90 °С, Rudakov, E.S., Lutsyk, A.I. *Neftekhimiya* **1980**,20,163

<i>n</i> -AlkH	<i>I</i> , eV	n_{sec}	$k_{відн}$		<i>n</i> -AlkH	<i>I</i> , eV	n_{sec}	$k_{відн}$	
			Mn ³⁺	OH ⁻				Mn ³⁺	OH ⁻
CH ₄	12,61	0	–	0,11	C ₅ H ₁₂	10,28	6	1	1
C ₂ H ₆	11,52	0	0,22	0,31	C ₆ H ₁₄	10,13	8	1,21	1,15
C ₃ H ₈	10,94	2	–	0,66	C ₇ H ₁₆	9,93	10	1,64	1,34
C ₄ H ₁₀	10,53	4	–	0,86	C ₈ H ₁₈	9,8	12	2,14	1,58

На рис. 1 за даними табл.1 для 2-х систем представлено лінійні кореляції $\lg k_{відн}$ і $k_{відн}$ від потенціалу іонізації *n*-алканів і кількості *втор*-C–H у *n*-AlkH відповідно.

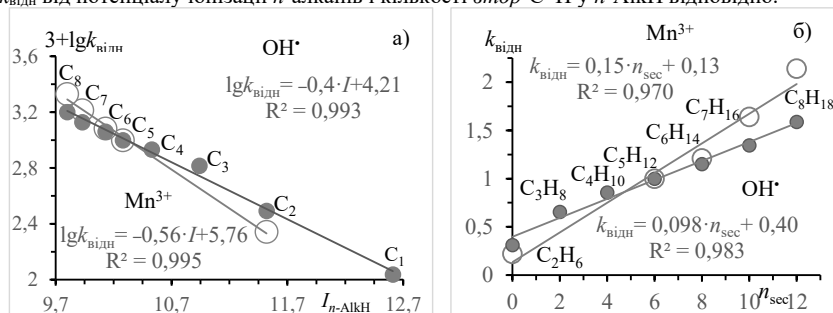


Рис. 1. Лінійні кореляції $\lg k_{відн}$ від I_{n-ALKH} (а) та $k_{відн}$ від n_{sec} (б) для реакцій *n*-алканів ряду C₁–C₈ у розчинах Mn³⁺-H₂SO₄ (світлі кола) і OH⁻-H₂O (сірі кола)

Виконання з високою точністю залежностей $\lg k_{відн}$ - I_{n-ALKH} і $k_{відн}$ - n_{sec} для реакцій у двох системах може свідчити про відрив електрона від *n*-AlkH у 1-й повільній стадії з подальшим переносом протона H⁺ у розчині Mn³⁺-H₂SO₄ на бисульфатний аніон HSO₄⁻, у реакції з OH⁻ на утворюваний іон гідроксилу OH⁻. Для реакції AlkH+OH⁻ у газі з високою точністю виконується кореляція $k_{відн} = 0,197 \cdot n_{sec} - 0,033$, $R^2 = 0,994$, нахил якої у 2-а рази вищий, ніж у воді (рис.1б). Низька, порівняно із газофазною, селективність у воді, яку пояснили ефектом клітки розчинника H₂O [1], може бути наслідком того, що 1-ою повільною стадією є гомоліз C–H у газі, а у воді – відрив електрона з утворенням AlkH[•] та OH⁻ і подальший перенос H⁺ на OH⁻, який веде до продуктів гомолізу Alk[•]+H₂O.

[1] Rudakov, E. S., Volkova, L. K. *Khimicheskaya Fizika* **1986**, 5, 45–53.