

ЕЛЕКТРОННІ ТА ТЕРМОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАСИЩЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ У КОРЕЛЯЦІЙНОМУ АНАЛІЗІ ЇХ РЕАКТИВНОСТІ

Волкова Л. К., Опейда Й. О., Дикун О. М.

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

Для визначення механізмів реакцій насичених вуглеводнів (AlkH) у сірчаноокислих розчинах паладію(II) і мангану(III) використовується кореляційний аналіз (КА) між їх характеристиками (X_{AlkH}) та відносними константами швидкості ($k_{відн}$). Вибір як X_{AlkH} потенціалів іонізації (I_{n-AlkH}) і кількостей вторинних (*втор-*) зв'язків C–H (n_{sec}) дозволяє для реакцій *n*-алканів (*n*-AlkH) від етану до декану шляхом КА залежності $\lg k_{відн} - I$ й $k_{відн} - n_{sec}$ запропонувати двостадійні механізми. Для Pd^{2+} – гетеролітичний, через відрив атома H і наступний – електрона (e^-) від радикала *n*-Alk $^{\bullet}$, що утворюється; для Mn^{3+} – гомолітичний механізм через відрив e^- і перенос H^+ від утворюваного катіона *n*-AlkH $^+$ на бисульфатний аніон HSO_4^- , що веде до H_2SO_4 (Волкова Л.К., Опейда Й.О. // Зб. Каталог та Нафтохімія. 2021. № 32. С. 75–85).

Далі для *n*-, *ізо*-, *цикло*-алканів розглянуто співвідношення між їх I_{AlkH} та енергією гомолітичної дисоціації найслабкішого у молекулі AlkH зв'язку C–H, D_{C-H} , рис. 1.

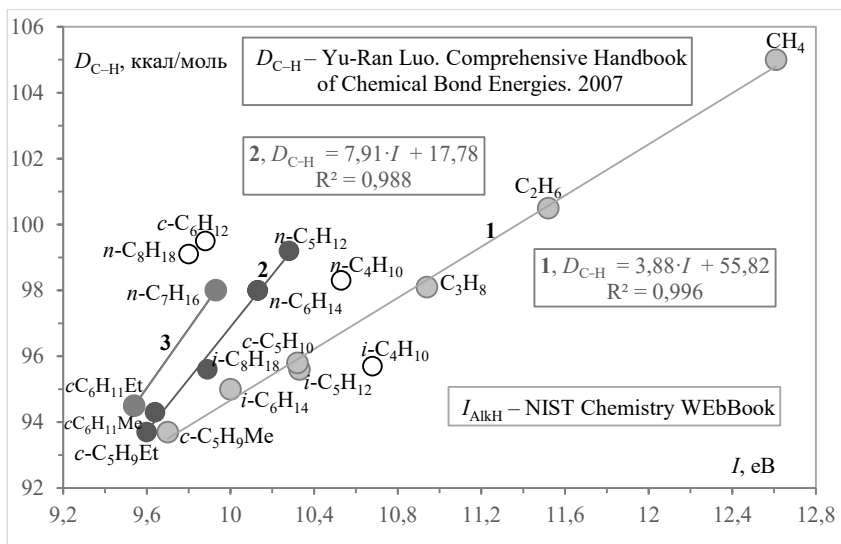


Рис. 1. Залежності між величинами D_{C-H} та I_{AlkH} для 3-х груп насичених вуглеводнів

Лінії 1 і 2 на рис. 1 демонструють високу точність виконання кореляції $D_{C-H} - I_{AlkH}$ для: 1) *n*-алканів CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 ; *ізо*-алканів *i*- C_5H_{12} , *i*- C_6H_{14} , які крім первинних (*перв*) і *втор*-C–H, мають ще один третинний (*трет*-) C–H; *c*- C_5H_{10} з 10-а зв'язками *втор*-C–H у циклі; метилциклопентану *c*- $C_5H_9CH_3$; і 2) *n*-алканів *n*- C_5H_{12} , *n*- C_6H_{14} ; *i*- C_8H_{18} ; алкіл заміщених *c*- $C_5H_9C_2H_5$ і метилциклогексану *c*- $C_6H_{11}CH_3$. Виконання з високою точністю кореляцій $\lg k_{відн}$ від I_{AlkH} (або $\lg k_{відн}$ від D_{C-H}) для 2-х рядів AlkH не дозволить зробити однозначний вибір щодо природи 1-ої повільної реакції, відрив e^- або гомоліз C–H. Чотири світлі кола позначають, розташовані поза лініями 1, 2, 3, два бутани *n*-та *ізо*-, для яких величини I_{AlkH} менші тільки за I_{AlkH} для CH_4 , C_2H_6 і C_3H_8 ; циклогексан, для якого величина D_{C-H} менше лише за D_{C-H} для CH_4 , C_2H_6 ; і *n*- C_8H_{18} .