

УТВОРЕННЯ ПОДВІЙНИХ ЗВ'ЯЗКІВ УДЕГІДРОГЕНІЗАЦІЇ ЦИКЛОГЕКСАНУ

Волкова Л. К., Опейда Й. О., Аніщенко В. М.

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

Паладій(II), на відміну від інших метало комплексів, у сірчаноокислих розчинах перетворює циклогексан ($c\text{-C}_6\text{H}_{12}$) до бензолу (C_6H_6). Дослідження кінетики реакцій вуглеводнів (RH), а також продуктів і кінетики їх утворення в реакції $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ із $\text{Pd}^{2+}\text{-H}_2\text{SO}_4$ при $75\text{--}90^\circ\text{C}$, дозволило запропонувати (1. Рудаков Е.С., Рудакова Р.И., Лобачев В.Л. ДАН СССР. 1978. 239 №2. С. 401–404) механізм дегідрогенізації $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$, як ступінчасте послідовне утворення «захищених» комплексіваніями із Pd^{II} від кислотних олігомеризації, ізомеризації та сульфатування, циклогексену ($c\text{-C}_6\text{H}_{10}$) і циклогексадієну ($c\text{-C}_6\text{H}_8$), які зафіксувати не вдалося, та відносно стабільного інтермедіата, попередника бензолу, комплексу Pd^{1+} – бензол, підтвердженого електронними і ПМР спектрами.

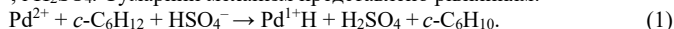
У нашій роботі для встановлення механізму дегідрогенізації використано характеристики RH (X_{RH}): потенціали іонізації (в еВ) молекули (I_{RH}) і радикала (I_{R}), що утворюється із RH (I_{RH}) (2. NIST Chemistry WebBook); енергії гомолітичної дисоціації (в ккал моль $^{-1}$) зв'язків C–H (3. Yu-Ran Luo. Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies. 2007) для молекули RH ($D_{\text{C-H}}$) і катіона RH^+ ($D_{\text{C-H}^+}$), що утворюється (табл. 1).

Таблиця 1. Величини X_{RH} для вуглеводнів, які беруть участь у дегідрогенізації

RH	$D_{\text{C-H}}$	$D_{\text{C-H}^+}$	I_{RH}	I_{R}	RH	$D_{\text{C-H}}$	$D_{\text{C-H}^+}$	I_{RH}	I_{R}
$c\text{-C}_6\text{H}_{12}$	99,5	48,3	9,88	7,66	$c\text{-C}_6\text{H}_8$	74,3	81	8,25	8,54
$c\text{-C}_6\text{H}_{10}$	82, 87	52,5	8,95	7,54	C_6H_6	112,9	97	9,2	8,7, 8,3

Використано властивості реактантів: подвійна природа іонів Pd^{2+} , як окисника, так й електрофіла; спроможність ліганда – бісульфатного аніона HSO_4^- переносити протон H^+ . Далі механізм представлено через утворення проміжних речовин циклоєнів:

1) Циклогексену із $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$. Для $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ величина $D_{\text{C-H}}$ досить висока і дорівнює $D_{\text{C-H}}$ для первинних C–H *n*-алканів, які значно менш реакційні, тоді як $-I_{\text{RH}}$ є значно (до 1 еВ) нижче, ніж I_{RH} для $\text{C}_3\text{--}\text{C}_6$, і при високому електродному потенціалі, $E^\circ=+0,987\text{ В}$ для $\text{Pd}^{2+}+2e^- \rightarrow \text{Pd}$, більш вірогідним для 1-ої повільної стадії є відрив електрона (e^-) з утворенням Pd^{1+} і $c\text{-C}_6\text{H}_{12}^+$, взаємодія яких веде до відриву атома Н від $c\text{-C}_6\text{H}_{12}^+$ і появи гідриду паладію HPd^{1+} та $c\text{-C}_6\text{H}_{11}^+$. В реакції $c\text{-C}_6\text{H}_{11}^+$ з HSO_4^- утворюються циклогексен, «захищений» HPd^{1+} , і H_2SO_4 . Сумарний механізм представлено рівнянням:



2) Циклогексадієну із $c\text{-C}_6\text{H}_{10}$. За даними табл.1 утворення другого подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$ у циклогексені може відбуватися, як за механізмом (1), так і за іншим 2'. Оскільки величина $D_{\text{C-H}}$ для $c\text{-C}_6\text{H}_{10}$ більш ніж на 10 ккал моль $^{-1}$ нижча ніж $D_{\text{C-H}}$ для циклогексану, припустили в 1-й повільній стадії перенесення атома Н на паладій(II) з утворенням Pd^{2+}H та радикала $c\text{-C}_6\text{H}_9^\cdot$. Через невелике значення I_{R} для $c\text{-C}_6\text{H}_9^\cdot$ Pd^{2+}H відновлюється до HPd^{1+} , радикал перетворюється в катіон $c\text{-C}_6\text{H}_9^+$, в реакції якого з HSO_4^- утворюються циклогексадієн і H_2SO_4 . Отже, термодинамічно механізми (1) і (2') не відрізняються і відповідають сумарному рівн. 1.

3) Бензолу із $c\text{-C}_6\text{H}_8$. Для $c\text{-C}_6\text{H}_8$ відрив e^- або Н у механізмах (1) і (2'), відповідно до малих I_{RH} та $D_{\text{C-H}}$, відбуваються легко. Через особливість $X_{c\text{-C}_6\text{H}_8}$, а саме $D_{\text{C-H}^+} > D_{\text{C-H}}$ і $I_{\text{R}} > I_{\text{RH}}$ (табл.1), наступні реакції, в яких утворювані катіон $c\text{-C}_6\text{H}_8^+$ і радикал $c\text{-C}_6\text{H}_7^\cdot$ віддають атом Н і e^- відповідно Pd^{1+} і Pd^{2+}H з утворенням $c\text{-C}_6\text{H}_7^+$, більш утруднені. Взаємодія $c\text{-C}_6\text{H}_7^+$ з HSO_4^- веде до C_6H_6 і H_2SO_4 . Поява третього подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$ у циклогексадієні може відбуватися за механізмом (1), рівн.1, але не 2', що передбачає утворення $c\text{-C}_6\text{H}_7^\cdot$, який існує як метилциклопентадієнільний [2], бо в разі його утворення спостерігали б не бензол, а 5-метилен-1,3-циклопентадієн.