

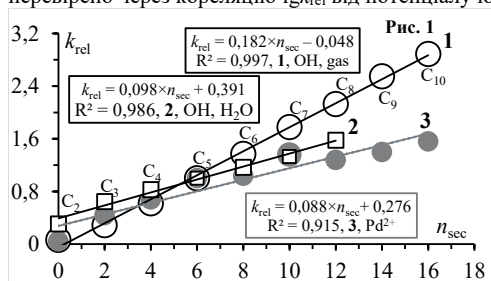
КОРЕЛЯЦІЙНИЙ АНАЛІЗ У ВИБОРІ МІЖ МЕХАНІЗМОМ ГОМОЛІЗУ І ВІДРИВУ ЕЛЕКТРОНА У РЕАКЦІЯХ *n*-АЛКАНІВ

*Волкова Л. К.*¹, Опейда Л. І.¹, Новохатько А. О.²

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

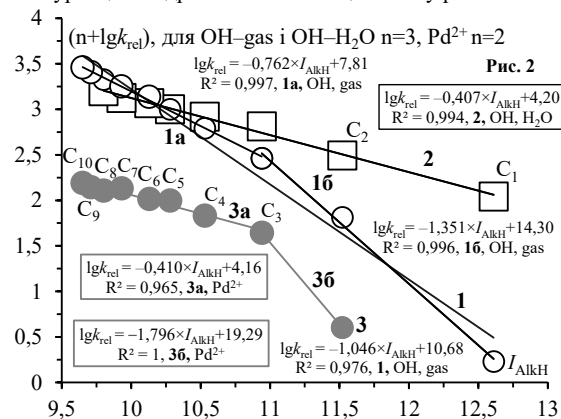
²Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ НАН України, Львів, Україна

Для реакцій *n*-алканів (*n*-AlkH) від метану CH₄ до декану C₁₀H₂₂, ряд C₁–C₁₀, з гідроксильним радикалом OH за 25 °С у газовій фазі (система **1**, Atkinson R. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2003. 3. 2233) та водному розчині (**2**, Рудаков Е. С., Волкова Л. К. *Хім. фізика*. 1986. 5(1). 45) і за 90 °С у розчині Pd²⁺ в 94, 9 % H₂SO₄ (**3**, Catalysis. *Mechanisms of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*. 2002. Київ: Nauk. Dumka. 307-341 pp.) досліджено залежності відносних констант швидкостей, $k_{rel}=k(\text{AlkH})/k(n\text{-C}_5\text{H}_{12})$, від характеристик *n*-AlkH. Враховуючи однакову енергію дисоціації вторинних (sec) зв'язків C_{sec}–H, $D_{C_{sec}\text{-H}} = 98,4 \pm 0,4$ ккал/моль у ряді C₃–C₈, гомоліз, відрив у повільній реакції атома Н від C_{sec}–H, перевірено через кореляцію k_{rel} від кількості C_{sec}–H (n_{sec}), що змінюється від 0 в етані C₂H₆ до 16 у C₁₀H₂₂, рис. 1. Імовірність переносу електрона (e⁻) перевірено через кореляцію $\lg k_{rel}$ від потенціалу іонізації AlkH (I_{AlkH} в eV), рис. 2.



Газофазні реакції AlkH+OH (**1**) описуються залежністю k_{rel} від n_{sec} у ряді C₂–C₁₀ з найвищим коефіцієнтом детермінації, $R^2 = 0,997$ (рис. 1, **1**, світлі кола), тоді як залежністю $\lg k_{rel}$ – I_{AlkH} у ряді C₁–C₁₀ зі значно меншою точністю, $R^2 = 0,976$ (рис. 2, **1**, світлі кола), що свідчить про перевагу гомолізу над відривом e⁻ у лімітуючих реакціях.

Залежності за даними AlkH+OH у воді (**2**, світлі прямокутники) краще виконуються за $\lg k_{rel}$ – I_{AlkH} (рис. 2 $R^2 = 0,994$), ніж за k_{rel} – n_{sec} (рис.1 $R^2=0,986$), що узгоджується з конкуренцією відривів e⁻ і H. Реакції AlkH у розчині Pd²⁺–H₂SO₄ (система **3**, темні кола)



мають за k_{rel} – n_{sec} у ряді C₂–C₁₀ низький $R^2 = 0,915$ і значно вищий $R^2 = 0,965$ за $\lg k_{rel}$ – I_{AlkH} у C₃–C₁₀, але без C₂H₆. Значуще відхилення даних C₂H₆ від лінії $\lg k_{rel}$ – I_{AlkH} , покращення R^2 для решти C₃–C₁₀ (рис. 2, **3а** і **3б**) свідчать, що алкани C₃–C₁₀ реагують через відрив e⁻, тоді як етан – через відрив H, який визначається енергією зв'язку C_{prim}–H, $D_{C_{prim}\text{-H}} = 100,5$ ккал/моль.