

## ПРО РЕАКТИВНІСТЬ ХІМІЧНИХ ЧАСТИНОК В РОЗЧИНАХ ВАНАДІЮ(V)

Семиволос Д. С.<sup>1</sup>, Волкова Л. К.<sup>3</sup>, Опейда Й. О.<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Донецький національний університет імені Василя Стуса<sup>2</sup>Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України<sup>3</sup>Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України  
opeida\_i@yahoo.co.uk

Водні розчини ванадію(V) широко використовуються в окисленні вуглеводнів та їх похідних. Для встановлення механізмів цих реакцій не достатньо знати склад розчинів, хоча і це не завжди визначено. Кількісно експериментально виміряти і оцінити можливість участі кожної з частинок в стадіях окислення досить складно. Разом з тим останнім часом з'явилася можливість оцінити термодинамічні характеристики окремих частинок і параметри реакцій, використовуючи напівемпіричний квантово-хімічний метод розрахунку PM6 (пакет MOPAC 12), що відзначається швидкодією і хорошою точністю розрахунків фізико-хімічних властивостей сполук.

В даній роботі цей метод використано для аналізу даних з окислення органічних сполук по зв'язку C–H в розчинах метаванадієвої кислоти HVO<sub>3</sub>. Залежно від умов в розчинах можуть переважати різні хімічні частинки: аніон VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, недисоційована форма HVO<sub>3</sub>, у кислому середовищі її протонувана форма H<sub>2</sub>VO<sub>3</sub><sup>+</sup> чи VO<sub>2</sub><sup>+</sup>, а також VO<sub>2</sub><sup>+</sup> з частинкою HSO<sub>4</sub>. В таблиці наведено розрахунки ентальпії реакцій відриву H-атома від вторинного зв'язку C–H в гексані (R–H) цими частинками.

Таблиця. Ентальпії реакцій (ΔH, ккал/моль) частинок ванадію(V) з гексаном (R–H)

№	Реактанти		Продукти		ΔH
1	VO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	R–H	HVO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	R•	
	-137,7	-36,4	-175,9	-14,3	-16,1
2	HOVO <sub>2</sub>	R–H	H <sub>2</sub> VO <sub>3</sub>	R•	
	-126,5	-36,4	-174,0	-14,3	-25,4
3	H <sub>2</sub> VO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	R–H	H <sub>3</sub> VO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	R•	
	-1,3	-36,4	-57,0	-14,3	-33,6
4	(HO) <sub>2</sub> VO <sup>+</sup>		VO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	
	-1,3		140,3	-54,3	87,3
5	VO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	R–H	HVO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	R•	
	140,3	-36,4	86,2	-14,3	-31,9
6	O <sub>2</sub> V <sup>+</sup> – O(OH)SO <sub>2</sub>	R–H	HO <sub>2</sub> V <sup>+</sup> – O(OH)SO <sub>2</sub>	R•	
	-48,7	-36,4	-113,9	-14,3	-43,1

\*Під формулою реагента наведена стандартна ентальпія утворення ΔH°.

В кожній реакції зберігається заряд V-вмісної реагуючої частинки у реактантах та продуктах. Завдяки збереженню числа електронних пар у реактантах і продуктах, обчислена за допомогою квантово-хімічних методів зміна енергій в ряду таких ізодесмічних реакцій зазвичай добре відтворюється внаслідок компенсації систематичних похибок методу, що полегшує теоретичний розгляд залежностей структура – реактивність. Дані таблиці показують, що зміна стандартної ентальпії реакції має від'ємне значення, термодинамічні параметри сприяють перебігу таких реакцій. Найбільшу реакційну здатність (найнижчі значення ΔH) показують частинки O<sub>2</sub>V<sup>+</sup> – O(OH)SO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>VO<sub>3</sub><sup>+</sup>. Реактивність VO<sub>2</sub><sup>+</sup> є дещо меншою ніж H<sub>2</sub>VO<sub>3</sub><sup>+</sup>, при цьому дегідратація останньої вимагає суттєвої (87,3 ккал/моль) енергії.