

## КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗ В РЕАКЦИЯХ УГЛЕВОДОРОДОВ В СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ ВАНАДИЯ(V) И 1-АДАМАНТАНОЛА

*Мерзликينا М. А., Волкова Л. К.*

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко  
НАН Украины  
volkovalk@gmail.com

Изучение сернокислотных растворов электрофилов ( $E^+$ ) в активации связи С–Н в углеводородах ароматических (ArH) и насыщенных (RH) остается актуальным в современной физико-органической химии. Кинетические данные по субстратной селективности и ее температурной зависимости в этих реакциях позволили: 1) ароматическое электрофильное замещение рассматривать как контролируемые основностью арена или его потенциалом ионизации; 2) электрофилы в реакциях  $RH + E^+$  представить двумя основными группами – Н-электрофилы (карбокатионы: адамантильный  $1-Ad^+$ , протонированные антрацен и формальдегид, олигомеры циклогексена; комплексы ртути(II) и  $Pt_2^{III}$ ) отрывают гидрид-ион и С-электрофилы (комплексы палладия(II) и ванадия(V), катионы  $OH^+$  и  $NO_2^+$ ) замещают у атома углерода с синхронным отрывом протона. Для выбора активной частицы и механизма ее действия весьма полезными представляются данные по кислотному катализу.

В работе проанализировано влияние кислотности среды на константу скорости ( $k$ ) в реакциях ArH и RH в сернокислотных растворах метаванадиевой кислоты  $HVO_3$  и 1-адамantanола (обозначим 1-AdOH).

Таблица. Зависимость величины  $\log k^*$  от функции кислотности Гаммета  $-H_0$  и от функции  $-H_R^{**}$  в реакциях ArH и RH в растворах  $HVO_3 - H_2SO_4$  и 1-AdOH –  $H_2SO_4$

Электрофил	комплексы ванадия(V)		1-адамантильный катион	
	ArH	2,3-( $CH_3$ ) <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] в мас. %; T в °C	57 – 65; 30	84 – 90; 60	66 – 78; 30	85 – 94; 70
$-(\Delta \log k / \Delta H_0)$	$1,6 \pm 0,1^{***}$	$\leq 2,1$	$1,4 \pm 0,2$	$1,48 \pm 0,09$
$-(\Delta \log k / \Delta H_R)$	$0,8 \pm 0,1^{***}$	$\leq 1,2$	$0,87 \pm 0,08$	$0,83 \pm 0,05$

\*Для реакций ArH +  $VO_2^+$ , ArH +  $1-Ad^+$ , RH +  $1-Ad^+$   $k$  в  $кг \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$ , для RH +  $V_3O_2^{11+}$   $k$  в  $кг^{1,5} \cdot моль^{-1,5} \cdot с^{-1}$ . \*\* $-H_R$  характеризует способность кислотных растворов превращать спирты в карбокатионы. \*\*\*Среднее по данным для толуола, толуола-d<sub>8</sub> и этилбензола.

Как следует из таблицы, в растворах  $HVO_3 - H_2SO_4$  и 1-AdOH –  $H_2SO_4$  активация связи С–Н в насыщенных углеводородах, по сравнению с активацией бензола и алкилбензолов, наблюдается в более кислой среде, начиная с  $[H_2SO_4] \geq 84\%$ .

В случае растворов  $HVO_3 - H_2SO_4$  константа  $k$  растет с ростом  $[H_2SO_4]$ : для аренов от 57 до 65 %  $H_2SO_4$ , далее до 68 %  $H_2SO_4$  не изменяется; для 2,3-диметилбутана от 84 до 90 %  $H_2SO_4$ , далее до 93 %  $H_2SO_4$  не изменяется. В реакции с RH величина наклонов  $-(\Delta \log k / \Delta H_0)$  и  $-(\Delta \log k / \Delta H_R)$  почти в 1,5 раза выше, чем в реакции с аренами. Это согласуется с тем, что образование активной частицы мономера ванадия(V)  $VO_2^+$  для реакции с ArH требует менее глубокого протонирования ( $HVO_3 + H^+ \leftrightarrow VO_2^+ + H_2O$ ), чем образование для реакции с RH новой активной частицы тримера ванадия(V)  $[-V-O-V-O-V-]$  из  $VO_2^+$  и димера ванадия(V)  $V_2O_3^{4+}$  ( $VO_2^+ + V_2O_3^{4+} + 6H^+ \leftrightarrow V_3O_2^{11+} + 3H_2O$ ). Концентрации активных частиц достигают равновесного предела и не изменяются в области  $[H_2SO_4] = 65-68\%$  для  $VO_2^+$  и 90–93 % для  $V_3O_2^{11+}$ .

В растворах 1-AdOH величины наклонов одинаковы в реакции с толуолом при  $[H_2SO_4] = 66-78\%$  и с циклогексаном при 85–94 %  $H_2SO_4$ . В реакциях с ArH и с RH реагирует одна и та же активная частица  $1-Ad^+$ . При повышении  $[H_2SO_4] > 85$  мас. % катионы  $1-Ad^+$  менее сольватированы, более активны и способны реагировать с RH.