

ПРО СЕЛЕКТИВНІСТЬ В РЕАКЦІЯХ АЛКАНІВ І ЦИКЛОАЛКАНІВ В СІРЧАНОКИСЛИХ РОЗЧИНАХ МЕТАЛОКОМПЛЕКСІВ

Мерзликіна М. А., Волкова Л. К.

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

Селективність в реакціях насичених вуглеводнів в сірчаноокислотних розчинах металокомплексів хрому(VI), ванадію(V), паладію(II), платини(III), ртуті(II) і в самій сірчаній кислоті (реагент SO_3H^+) є одним із тестів на механізми активації зв'язку C–H в м'яких умовах при температурі $T \leq 250^\circ\text{C}$.

В таблиці для 5-и металокомплексів зіставлені селективності, як відношення констант швидкості (k): а) зв'язкові, для вторинного (2^0) й третинного (3^0) зв'язків C–H в алканах і для вторинного зв'язку C–H в циклогексані (2^0_c); б) субстратні, для 3-(або 2) метилпентану й *n*-гексану, $k(i\text{-C}_6\text{H}_{14})/k(n\text{-C}_6\text{H}_{14})$, які використані для визначення $3^0:2^0$, і для ізогексану й циклогексану, $k(i\text{-C}_6\text{H}_{14})/k(c\text{-C}_6\text{H}_{12})$, для визначення $3^0:2^0_c$. Аддитивна модель дозволяє оцінити константи розщеплення зв'язків C–H втор. в *n*-гексані (k_2), ізогексані (k_2) та циклогексані ($k_{2,c}$), трет. C–H в ізогексані (k_3) за умови, що: 1) рівноцінні всі втор. зв'язки C–H в *ізо*- й *n*-алканах з однаковим числом атомів C, а також всі 12 зв'язків C–H в циклогексані; 2) внеском перв. зв'язків C–H в константу швидкості можна знехтувати: $k(n\text{-C}_6\text{H}_{14}) = 8k_2$, $k(i\text{-C}_6\text{H}_{14}) = k_3 + 4k_2$, $k(c\text{-C}_6\text{H}_{12}) = 12k_{2,c}$. Метан в цих умовах не окислюється.

Таблиця. Селективності* в реакціях алканів і циклоалканів в сірчаноокислих розчинах металокомплексів і в самій сірчаній кислоті при $T \leq 90^\circ\text{C}$

реагент $T, ^\circ\text{C}$	Cr^{6+} 25	V^{5+} ** 40	Pd^{2+} 90	Pt_2^{3+} 90	Hg^{2+} 90	SO_3H^+ 90
$[\text{H}_2\text{SO}_4], \%$	60,3	93,0	94,9	93,0	93,0	97,7
$k(i\text{-C}_6\text{H}_{14})/k(n\text{-C}_6\text{H}_{14})$	6***	>10	12	180	200	120
$k(i\text{-C}_6\text{H}_{14})/k(c\text{-C}_6\text{H}_{12})$	4***	2	1,5	40	160	110
$3^0 : 2^0; 3^0 : 2^0_c$	40; 40	>80; 25	89; 17	1440; 470	1590; 1910	980; 1270

*Е. С. Рудаков. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах. Киев: Наук. думка, 1985. 248 с. **Гример V_3O_2 , ця робота. ***3-Метилпентан.

За величинами селективності реагенти розділені на 2-і групи. 1) Cr(VI) , V_3O_2 , Pd(II) ; низькі, $3^0:2^0=40\text{--}90$ і $3^0:2^0_c=17\text{--}40$. 2) Pt_2^{III} , Hg(II) , SO_3H^+ ; високі, $3^0:2^0=1000\text{--}1600$ і $3^0:2^0_c=500\text{--}1900$. Це узгоджується з тим, що активація зв'язку C–H йде в 1-й групі за гомолітичним (відрив атому H), в 2-й за гетеролітичним (відрив йонів H^+ або H^-) маршрутами.

У роботах Періани, Сена (J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. 220. Р. 7) показано, що при $(180\text{--}250)^\circ\text{C}$ в розчинах $100\% \geq [\text{H}_2\text{SO}_4] \geq 85\%$ метан окислюється Pt(II) , Hg(II) , Pd(II) через утворення метанового комплексу з металевим центром М і далі інтермедиату $[\text{CH}_3\text{ML}_n]$, гетероліз якого по зв'язку $[\text{CH}_3\text{--M}]^+$ призводить до $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$

Унікальність $\text{Pd(II)}\text{--H}_2\text{SO}_4$ складається з двох реакцій, які відсутні в інших розглянутих системах: 1) 90°C , комплекси Pd^n ($n=0\text{--}2$) забезпечують перетворення циклогексану в бензол за маршрутом окислювального дегідрування, «захищая» інтермедиати циклогексену і дієну, що утворюються, від побічних маршрутів; за даними таблиці на Pd(II) найнижча селективність $3^0:2^0_c = 17:1$ (Катализ. Механізми гомогенного і гетерогенного катализа, кластерные подходы. Киев: Наук. думка, 2002. 541 с.); 2) $\sim 200^\circ\text{C}$, отримання оцтової кислоти (J. Catal. 2006. 237. Р. 111) через утворення оксиду вуглецю в реакціях $\text{Pd}(\text{OSO}_3\text{H})_2$ з $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$ та окислювальне приєднання CO по зв'язку C--Pd в $[\text{CH}_3\text{PdL}_n]$ і взаємодію $(\text{CH}_3\text{CO})\text{Pd}(\text{OSO}_3\text{H})$ з H_2SO_4 .