

ОЦІНКИ МАРШРУТІВ РЕАКЦІЙ *n*-ГЕКСАНУ В СИСТЕМІ Mn(III)/Mn(II) – H₂SO₄

*Волкова Л. К.*¹, Опейда Л. І.², Пастернак О. М.³

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

²Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ НАНУ, Львів, Україна
li.opeida@gmail.com

³Маріупольський державний університет, Маріуполь, Україна, o.pasternak@mdu.in.ua

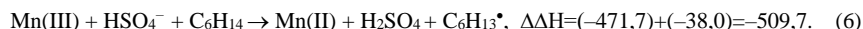
Для реакцій *n*-гексану з Mn(III)/Mn(II) та H₂SO₄ квантово-хімічним методом PM7 (пакет програм MOPAC-2016) обчислено стандартні ентальпії утворення реагуючих частинок (ΔH) та їх зміни (ΔΔH) в можливих маршрутах. У таблиці наведено величини ΔH і ΔΔH для реакцій *n*-C₆H₁₄ з Mn(III) та Mn(II) по вторинному (*втор.*) зв'язку C–H при гомолізі (відрив атома H, маршрут 1), гетеролізі (перенос гідрид-іона H[–], м-т 3); а також при відриві електрона від молекули *n*-гексану (м-т 2). Величини ΔΔH для всіх маршрутів мають від'ємне значення, що свідчить про їх термодинамічну вигідність.

Таблиця. Зміна ентальпії (ΔΔH) при гомо-, гетеролітичному розривах *втор*-C–H та при відриві електрона в реакціях *n*-гексану в системі Mn(III)/Mn(II) – H₂SO₄

Реакції <i>n</i> -C ₆ H ₁₄ в розчинах Mn(III)/Mn(II) – H ₂ SO ₄					ΔΔH, ккал/моль		м-т №
					Mn(+3)	Mn(+2)	
Mn(+3) + C ₆ H ₁₄ → Mn–H(+3) + C ₆ H ₁₃ [•]					–57,4	–59,5	(1)
ΔH	1407,09	–38,35	1321,73	–10,39			
Mn(+3) + C ₆ H ₁₄ → Mn(+2) + C ₆ H ₁₄ ⁺					–362,3	–175,6	(2)
ΔH	1407,09	–38,35	823,71	182,71			
Mn(+3) + C ₆ H ₁₄ → Mn–H(+2) + C ₆ H ₁₃ ⁺					–464,4	–314,9	(3)
ΔH	1407,09	–38,35	736,28	168,11			
Mn(III) + HSO ₄ [–] → Mn(II) + HSO ₄ [•]					–471,7	–285,0	(4)
ΔH	1407,09	–222,54	823,71	–110,85			
HSO ₄ [•] + C ₆ H ₁₄ → H ₂ SO ₄ + C ₆ H ₁₃ [•]					–38,0	–38,0	(5)
ΔH	–110,85	–38,35	–176,86	–10,39			

Абсолютні значення –ΔΔH зростають від гомолізу C–H до відриву електрона й при гетеролізі C–H є найбільшими, а з Mn(+3) зростають значно більше, ніж з Mn(+2).

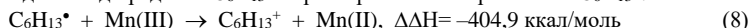
Є.С. Рудаков і співавтори кінетичних досліджень у цій системі запропонували існування радикала HSO₄[•], як активної частинки, що реагує з *n*-алканами. Результати підтверджують їхню гіпотезу. Оксидация Mn(III) ліганда HSO₄[–] до HSO₄[•] – найвигідніший маршрут (4), див. таблицю. Маршрути (4) і (5) для Mn(III) позначимо як механізм А:



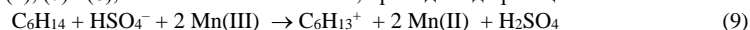
У цій роботі розглянуто механізм Б, в якому дві лімітуючі стадії, що конкурують. Перша – відрив марганцем(III) електрона, маршрут (2). Друга – перенос протона на HSO₄[–]:



У третій швидкій стадії радикал C₆H₁₃[•] перетворюється в карбокатіон C₆H₁₃⁺:



Маршрути (2), (7) і (8), позначені як механізм Б, приводять до реакції:



з найбільшою за абсолютною величиною ΔΔH = –914,6 ккал/моль.

Механізм Б, в якому відрив H починається відривом електрона (2), а далі – реакції (7) та (8), значно вигідніший ніж механізм А, який починається відривом H-атома, як термодинамічно, так і кінетично, оскільки для реакцій *n*-алканів описує залежність виміряних констант швидкості як від потенціалу іонізації, так і від числа *втор*-C–H.