

ПОРІВНЯННЯ МЕХАНІЗМІВ РЕАКЦІЙ 2,3-ДИМЕТИЛБУТАНУ І *n*-ГЕКСАНУ В РОЗЧИНАХ КОНЦЕНТРОВАНОЇ СІРЧАНОЇ КИСЛОТИ

Волкова Л.К., Онейда Л.І.

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

Реакції насичених вуглеводнів (AlkH) у розчинах концентрованої сірчаної кислоти відомі майже 150 років і до тепер займають важливе місце в нафтохімічних процесах окиснення, ізомеризації, алкілування, сульфурвання. Для реакцій алканів із третинним (*трет.*, *tert.*) зв'язком С–Н, так званих *ізо*-алканів (*i*-AlkH), запропоновано [1] карболоанціоговий механізм, який починається з ініціювання– утворення й накопичення *трет*-карбокатионів (*tert*-Alk⁺) при окисненні *i*-AlkH сірчаною кислотою. На стадії продовження ланцюга в результаті взаємодії *tert*-Alk⁺ з *i*-AlkH утворюються продукти і регенеруються носії ланцюга.

Окиснення алканів нормальної будови (*n*-AlkH), що вміщують лише первинні (*перв.*) і вторинні (*втор.*, *sec.*) С–Н, відбувається повільніше, а його механізм, через недостатню добру відтворюваність, зокрема при зниженні кислотності середовища, вивчено значно менше, ніж механізм окиснення *ізо*-алканів.

У даній роботі для з'ясування деталей механізмів виконано порівняльний аналіз реакцій *трет*- і *втор*-зв'язків С–Н з активними частинками, утворюваними з H₂SO₄. Обчислено (PM7, пакет MOPAC2016) величини стандартних ентальпій утворення (ΔH_0^{298}) молекулярних частинок, а також ентальпії (ΔH) елементарних реакцій 2,3-диметилбутану (*ізо*-гексану, *i*-C₆H₁₄) по *трет*-С–Н зв'язку і *n*-гексану (*n*-C₆H₁₄) по *втор*-С–Н зв'язку.

У табл.1 наведені величини ΔH_0^{298} для реактантів і продуктів в реакціях *i*-C₆H₁₄ і *n*-C₆H₁₄ з катионом HSO₃⁺, а також для бісульфатних аніонів HSO₄⁻, які присутні у концентрованій H₂SO₄ і розглядаються як акцептори протона Н⁺ при взаємодії із *i*-C₆H₁₄⁺, *tert*-C₆H₁₃⁺ і *n*-C₆H₁₄⁺, *sec*-C₆H₁₃⁺ та як відновник при взаємодії з HSO₃⁺. За отриманими ΔH_0^{298} оцінено ентальпії для 28-и можливих елементарних реакцій.

Таблиця

Стандартні ентальпії утворення (ΔH_0^{298} у ккал/моль) реактантів і ентальпії можливих реакцій (ΔH у ккал/моль) 2,3-диметилбутану (*i*-C₆H₁₄) та *n*-гексану (*n*-C₆H₁₄)

Частинка	ΔH_0^{298}	№	Реакція	ΔH	
				<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	<i>i</i> -C ₆ H ₁₄
HSO ₃ ⁺	92	1	HSO ₃ ⁺ + C ₆ H ₁₄ → H ₂ SO ₃ ⁺⁺ + C ₆ H ₁₃ [•]	7	1
H ₂ SO ₃ ⁺⁺	71	2	HSO ₃ ⁺ + C ₆ H ₁₃ [•] → HSO ₃ [•] + C ₆ H ₁₃ ⁺	-20,6	-31
HSO ₃ [•]	-107	3	HSO ₃ ⁺ + C ₆ H ₁₄ → H ₂ SO ₃ + C ₆ H ₁₃ ⁺	-18,6	-35
H ₂ SO ₃	-133	4	HSO ₃ ⁺ + C ₆ H ₁₃ [•] → H ₂ SO ₃ ⁺⁺ + C ₆ H ₁₂	-10,6*	-14*
H ₂ SO ₄	-178	5	HSO ₃ ⁺ + C ₆ H ₁₄ → HSO ₃ [•] + C ₆ H ₁₄ ⁺⁺	22,4	12
HSO ₄ ⁻	-222	6	HSO ₃ ⁺ + C ₆ H ₁₄ ⁺⁺ → H ₂ SO ₃ ⁺⁺ + C ₆ H ₁₃ ⁺	-36	-42
HSO ₄ [•]	-111	7	HSO ₄ ⁻ + C ₆ H ₁₄ ⁺⁺ → H ₂ SO ₄ + C ₆ H ₁₃ [•]	-149,4	-145
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	-38,4	8	HSO ₄ ⁻ + C ₆ H ₁₃ ⁺ → H ₂ SO ₄ + C ₆ H ₁₂	-124*	-108*
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ [•]	-10,4	9	HSO ₄ ⁻ + HSO ₃ ⁺ → HSO ₃ [•] + HSO ₄ [•]	-88	-88
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄ ⁺⁺	183	10	HSO ₄ [•] + C ₆ H ₁₄ → H ₂ SO ₄ + C ₆ H ₁₃ [•]	-39	-45
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ ⁺	168	11	HSO ₃ [•] + C ₆ H ₁₄ → H ₂ SO ₃ + C ₆ H ₁₃ [•]	2	-4
<i>i</i> -C ₆ H ₁₄	-38	12	HSO ₃ [•] + C ₆ H ₁₃ [•] → H ₂ SO ₃ + C ₆ H ₁₂	-16*	-10*
<i>i</i> -C ₆ H ₁₃ [•]	-16	13	HSO ₃ [•] + C ₆ H ₁₄ ⁺⁺ → H ₂ SO ₃ ⁺⁺ + C ₆ H ₁₃ [•]	-15	-11
<i>i</i> -C ₆ H ₁₄ ⁺⁺	173	14	HSO ₃ [•] + C ₆ H ₁₄ ⁺⁺ → H ₂ SO ₃ + C ₆ H ₁₃ ⁺	-41	-47
<i>i</i> -C ₆ H ₁₃ ⁺	152		* ΔH без урахування величини ΔH_0^{298} для <i>ізо</i> -гексену.		

Попередні дослідження [2] свідчать про те, що серед можливих найбільш активних частинок у розчинах концентрованої ($\geq 90\%$) сірчаної кислоти є катіон HSO_3^+ , який утворюється через дегідратацію протонованої H_2SO_4 : $\text{H}_3\text{SO}_4^+ \rightarrow \text{HSO}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$.

За даними табл. 1 найбільш термодинамічно не вигідною реакцією за участі HSO_3^+ є відрив електрона від C_6H_{14} (реакція 5), вигіднішою є відрив атома Н (гомоліз С–Н, реакція 1), найвигіднішою – відрив гідрид іона H^- (гетероліз С–Н, 3). Кожна із 3-х реакцій 1, 3, 5 більш вигідна для *i*- C_6H_{14} , ніж для *n*- C_6H_{14} . Абсолютні величини від’ємних ентальпій гетеролізує більшими для *ізо*-гексану, тобто одностадійний гетероліз *трет*-С–Н в *i*- C_6H_{14} вигідніший за одностадійний гетероліз *втор*-С–Н в *n*- C_6H_{14} . Двостадійні гетеролізи, які розпочинаються: 1) з гомолізу (1) і продовжується окисненням радикалу (2), що утворюється, та 2) з відриву електрона (5) і продовжується відривом атома Н (6), однакові за величиною ΔH і дещо менше ΔH одно стадійного гетеролізу; абсолютні величини $-\Delta H$ є більшими для *i*- C_6H_{14} , ніж для *n*- C_6H_{14} . Враховуючи те, що для перших стадій, особливо у механізмі (5+6), ентальпії реакцій $\Delta H > 0$, термодинамічно вірогіднішими є одностадійні гетеролізи.

Одностадійний гомоліз (1) маловірогідний. Виявилось, що двостадійні гомолізи, які складаються: 1) з утворення бісульфатних радикалів HSO_4^\bullet в реакції окиснення аніону HSO_4^- катіоном HSO_3^+ (9) і відриву атома Н під дією HSO_4^\bullet (10) та 2) з найбільш термодинамічно не вигідного відриву електрона від C_6H_{14} частинкою HSO_3^+ (реакція 5) і продовжується термодинамічно найвигіднішим наступним переносом протона H^+ від утвореного катіон-радикала $\text{C}_6\text{H}_{14}^{+\bullet}$ на аніон HSO_4^- (реакція 7), відповідно до величин ΔH , однакові та термодинамічно найвигідніші із розглянутих механізмів: $\Delta H = -127$ для *n*- C_6H_{14} та $\Delta H = -133$ ккал/моль для *i*- C_6H_{14} , що перевищує абсолютні величини ΔH для одностадійних гетеролізів (3) на 108 і 98 ккал/моль для *n*- та *ізо*-гексанів відповідно. Механізм (9+10) є вірогіднішим ніж (5+7), тому що дві реакції 9 і 10 термодинамічно дозволені, тоді як реакція 5 термодинамічно не вигідна.

Крім частинок катіону HSO_3^+ і аніону HSO_4^- , присутність яких у розчині сірчаної кислоти перевірена експериментально, обчислено ΔH реакцій (11-14) за участі частинки HSO_3^\bullet , що утворюється при взаємодії $\text{C}_6\text{H}_{13}^\bullet$ та HSO_4^- з HSO_3^+ . Виявилось, що гомоліз (11) більш вигідний, ніж гомоліз (1) під дією HSO_3^+ , що сприяє прискоренню накопичення карбокатионів, в першу чергу *tert*- $\text{C}_6\text{H}_{13}^+$, яке можна пояснити автокаталізом HSO_3^\bullet .

У концентрованій H_2SO_4 *ізо*-алкани перетворюються у *трет*-карбокатиони, які ізомеризуються, завдяки метидному зсуву вздовж вуглецевого ланцюга, та знаходяться у рівновазі з олефінами; *n*-алкани не ізомеризуються, серед продуктів знайдено лише алкани з розгалуженим вуглецевим ланцюгом, що пов’язують зі швидким зникненням утворених з *n*- C_6H_{14} *втор*-карбокатионів. Це узгоджується з більшою термодинамічною вигідністю перетворення на олефін *sec*- $\text{C}_6\text{H}_{13}^+$, ніж *tert*- $\text{C}_6\text{H}_{13}^+$ (реакція 8). Величини ΔH свідчать про перевагу утворення олефінів саме із карбокатионів (8) над утворенням із радикалів (4, 12).

Висновки.

1. Із 3-х систем (H_2SO_4 ; Pd^{2+} - H_2SO_4 ; Mn^{3+} - H_2SO_4) сірчана кислота є значно менш активною ніж системи з іонами паладію(II) або марганцю(III), що узгоджується з величинами ΔH (ккал/моль) одностадійного гомолізу або гетеролізу *втор*-С–Н в реакції *n*-гексану зактивними частинками HSO_3^+ , Pd^{2+} , Mn^{3+} відповідно:

Частинка	HSO_3^+	Pd^{2+}	Mn^{3+}	Частинка	HSO_3^+	Pd^{2+}	Mn^{3+}
ΔH , гомоліз	7	-159	-57	ΔH , гетероліз	-18,6	-385	-464

2. Для гетеролізу С–Н одностадійний механізм є вигіднішим за двох стадійний, при чому абсолютна величина ентальпії реакції з *трет*-С–Н у 2 рази більша, ніж з *втор*-С–Н.

3. Тристадійний механізм (9+10+2) утворення $C_6H_{13}^+$ є найвигіднішим: для *sec*- $C_6H_{13}^+$ $\Delta H = -(88+39+21) = -148$, для *tert*- $C_6H_{13}^+$ $\Delta H = -164$ ккал/моль; *sec*- $C_6H_{13}^+$, на відміну від *tert*- $C_6H_{13}^+$, не ізомеризується і швидше ніж *tert*- $C_6H_{13}^+$ перетворюється в олефін (реакція 8).

Автори вдячні професору Йосипу Олексійовичу Опейді за допомогу в інтерпретації даних.

1. Л. Волкова, Й. Опейда. Про механізм окислення насичених вуглеводнів у концентрованій сірчаній кислоті. Матеріали конференції APGIP-9. Львів. 2018. С. 265-268.

2. О.М. Пастернак, Л.І. Опейда, Д.С. Семиволос, Л.К. Волкова. Квантово-хімічне дослідження механізму окисної функціоналізації зв'язків С–Н алканів сірчаною кислотою // Зб. ФОХ, фармакологія та фармацевтична технологія БАР. Київ. 2019. С. 95-105.

КОНВЕРСІЯ ДИГІДРОКСИАЦЕТОНУ ДО МЕТИЛЛАКТАТУ НА ОЛОВОВМІСНОМУ КАТАЛІЗАТОРІ

Гес Н.Л., Прудіус С.В., Милін А.М.

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ, Україна

natalya2938@gmail.com

Дигідроксиацетон (ДГА) можна розглядати як доступну вихідну речовину для виробництва молочної кислоти і її естерів [1,2]. Останнім часом з дигідроксиацетону та відповідних спиртів синтезовані метиллактат [3] та етиллактат [4] в присутності цеолітів, наприклад таких як переведений при деалюмініванні в Н-форму цеоліт (Н-USY-6) [3], олово-заміщений монтморілоніт (Sn-Mont) [5], або титансилікати (TS-1, Ti-MCM-41, TiSil-HPB-60) [4]. Автори [4,5] припускали, що наявність кислотних В-центрів або комбінації L- та слабких В-центрів зумовлює селективне перетворення дигідроксиацетону в лактат. Проте синтез цих цеолітів довготривалий та доволі складний. Синтезовані простим з точки зору методом нанесення на $\gamma-Al_2O_3$ олововамісні каталізатори проявили високу активність в процесі перетворення фруктози до аліллактатів [6,7]. Наявність на їх поверхні кислотних центрів Льюїса спонукало нас перевірити олововамісні $\gamma-Al_2O_3$ зразки як каталізатори в реакції перетворення метанольних розчинів дигідроксиацетону до метиллактату.

Зразок SnO_2/Al_2O_3 з нанесеної фазою діоксиду олова 5 мас.% одержували просочуванням гранульованого $\gamma-Al_2O_3$ водним розчином солі $SnCl_4 \cdot 5H_2O$.

В каталітичному експерименті використовували проточний реактор з нержавіючої сталі ($d = 8$ мм) зі стаціонарним шаром каталізатора (об'єм 2 – 5 см³; фракція 1-2 мм). В проточному режимі реакційну суміш подавали за допомогою насоса високого тиску Waters 590. Зважаючи на малу розчинність 1,3-дигідрокси-2-пропанону в метанолі, конверсії вимушено піддавалися низько концентровані (10 мас.%) розчини.

Схему трансформації дигідроксиацетону в метиллактат, спираючись на властивості оксиальдегідів та оксикетонів, можна представити наступним чином. Спочатку відбувається перегрупування Лобрі де Брюїна – ван Екштейна. Ключовою є ізомеризація напівацеталу в метиллактат, яка перебігає за внутрішньо молекулярним перегрупуванням Канніццаро на основних центрах каталізатора:

