



## ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 541.124; 541.127; 547.21; 537.56; 544.144.7; 546.226-325; 546.98  
DOI <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.11.2025.37>

### ГОМО- І ГЕТЕРОЛІТИЧНІ МЕХАНІЗМИ В РЕАКЦІЯХ НОРМАЛЬНИХ АЛКАНІВ У ПРИСУТНОСТІ ПАЛАДІЮ (II)

Л. К. Волкова<sup>1</sup>, Л. І. Опейда<sup>2</sup>

Нормальні алкани (*n*-AlkH) використовуються здебільшого як невідновлюване викопне паливо через їх інертність, яка перешикоджає хімічному перетворенню в продукти з високою доданою вартістю. Шляхом до таких продуктів є оксидативна функціоналізація по насиченому зв'язку C–H, отже, її механізми стають предметом численних досліджень. Функціоналізація найінертнішого з алканів, метану CH<sub>4</sub>, основної складової природного газу і нафти, за м'яких умов, *t* до 200 °C і нормального тиску, залишається викликом для хіміків, а комерційна технологія селективної функціоналізації – бажаною метою.

Ця робота присвячена вивченню і порівнянню механізмів реакцій *n*-AlkH від CH<sub>4</sub> до декану C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>, ряд C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>, у газовій фазі з гідроксильним радикалом OH• та від етану C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> до C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>, C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub>, у сірчанокислих розчинах паладію (II) з використанням кореляційного аналізу, в якому кінетичні дані зіставлені з потенціалами іонізації алканів і енергією зв'язків C–H та квантово-хімічно розрахованими термохімічними характеристиками лімітуючих стадій.

На відміну від реакцій алканів з OH•, для яких в усьому ряді C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub> основним є відрив атома H від C–H, у розчині Pd<sup>2+</sup> – 94,9% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> за 90 °C перетворення C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub> можуть йти за різними механізмами для C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> і решти алканів C<sub>3</sub> – C<sub>10</sub>. Для C<sub>3</sub>–C<sub>10</sub> реакція починається з відриву електрона від AlkH комплексом PdHSO<sub>4</sub><sup>+</sup>, продовжується переносом протона H<sup>+</sup> від катіона AlkH<sup>+</sup> на бісульфатний аніон HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> з подальшим відривом електрона від алкільного радикала Alk•, що утворюється, і появою алкільного карбокатиона Alk<sup>+</sup>. Етильний карбокатион C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> утворюється за іншим механізмом, який розпочинається з відриву паладієм (II) атома H від етану і продовжується подальшим відривом іоном Pd<sup>2+</sup> електрона від утвореного радикала C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>•</sup>.

Розраховані напівемпіричним методом PM7 величини ентальпії реакцій C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> у системі з Pd<sup>2+</sup> свідчать про найвищу термохімічну вигідність трьох відривів: електрона, протона, електрона, запропонованих для C<sub>3</sub>–C<sub>10</sub>.

**Ключові слова:** алкани, паладій(II), радикал OH•, механізм, кореляційний аналіз, метод PM7.

<sup>1</sup> кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу хімії вугілля (Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, м. Київ)  
e-mail: volkovalk@gmail.com  
ORCID: 0000-0002-3259-4734

<sup>2</sup> кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу спектроскопічних досліджень, (Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, м. Київ)  
e-mail: li.opeida@gmail.com  
ORCID: 0000-0001-8604-6955

## HOMO- AND HETEROLYTIC MECHANISMS IN THE REACTIONS OF NORMAL ALKANES IN THE PRESENCE OF PALLADIUM (II)

L. K. Volkova, L. I. Opeida

Normal alkanes (*n*-AlkH) are used mainly as non-renewable fossil fuels due to their inertness, which prevents chemical conversion into high value-added products. The path to such products is oxidative functionalization along the saturated C–H bond, so its mechanisms become the subject of numerous studies. Functionalization of the most inert of methane alkanes CH<sub>4</sub>, the main constituent of natural gas and oil, under mild conditions of *t* up to 200 °C and normal pressure, remains a challenge for chemists today, a commercially viable selective functionalization technology is not an achievable goal.

This work is devoted to the study and comparison of the mechanisms of *n*-AlkH reactions from CH<sub>4</sub> to decane C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>, series C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>, in the gas phase with the hydroxyl radical OH•, and from ethane C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> to C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>, C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub>, in palladium (II) sulfuric acid solutions through correlation analysis, in which kinetic data are compared with the ionization potentials of alkanes and the bond energy C–H and quantum-chemical calculated thermochemistry of possible limiting reactions.

In contrast to the reaction of alkanes with OH•, for which a homolytic abstraction of the H atom from C–H occurs in the entire C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub> series, in the solution of Pd<sup>2+</sup> – 94.9% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 90 °C, the transformations of C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub> turned out to be different in mechanisms for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and the rest from propane C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> to C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>. For C<sub>3</sub>–C<sub>10</sub> the reaction begins with the abstraction of an electron from AlkH by the PdHSO<sub>4</sub><sup>+</sup> complex, continues with the transfer of the proton H<sup>+</sup> from the cation *n*-AlkH<sup>+</sup> to the HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> bisulfate anion, followed by the abstraction of the electron from the formed alkyl radical Alk• and the appearance of the alkyl carbocation Alk<sup>+</sup>. The ethyl carbocation C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> is formed by another mechanism, which begins with the abstraction of the H atom from ethane by palladium (II) and continues with the subsequent abstraction of the Pd<sup>2+</sup> electron ion from the formed C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>•</sup> radical.

The enthalpy values of the hexane C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> reactions calculated by the semi-empirical PM7 method in a system with Pd<sup>2+</sup> indicate the highest thermochemical profitability of three abstraction reactions: electron, proton, electron, proposed for C<sub>3</sub>–C<sub>10</sub>.

**Key words:** alkanes, palladium (II), OH• radical, mechanism, correlation analysis, PM7 method.

### Вступ

Природний газ і нафту, дешеві джерела практично важливих алканів, найбільшим компонентом яких є метан CH<sub>4</sub>, використовують переважно як невідновлюване викопне паливо. Через хімічну інертність алканів (найвища у CH<sub>4</sub>) їх перетворення в цінні хімічні речовини потребує великих витрат енергії та ефективних каталізаторів (Crabtree, 2010; Gunsalus et al., 2017, 2020;). Пряме отримання з алканів, насамперед CH<sub>4</sub>, продуктів із високою доданою вартістю все ще залишається грандіозним викликом – Grand Challenges – у хімії (King et al., 2018, 2019; Корпака et al., 2020; Dalton et al., 2021). Шляхом до таких продуктів є оксидативна функціоналізація зв'язку C–H, яка затребувана в сучасній хімічній технології і залишається предметом численних досліджень (Shilov & Shul'pin, 1997; Labinger, 2012; He et al., 2017; Pombeiro & Guedes da Silva, 2019; Krämer et al., 2023; Na et al., 2023). Розробка нових каталізаторів для м'якої (*t* < 200 °C, нормальний тиск) функціоналізації зв'язку C–H алканів або інших шляхів (Hartwig, 2016; Niu et al., 2020) потребує аналізу фундаментальних

знань, отриманих в експериментальних і теоретичних дослідженнях у цій сфері.

Важливі результати щодо встановлення механізмів функціоналізації метану отримано в роботах Періана і співавт. (Periana et al., 2004; Gunsalus et al., 2017). Показано, що CH<sub>4</sub> активується в сірчанокислих (85% ≤ [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] ≤ 100%) розчинах комплексами металів (M) платини (II), паладію (II) і ртуті (II) за 180–250 °C. Взаємодія зв'язку C–H метану з двох координаційним центром M через електрофільне заміщення і нуклеофільну атаку частинками сірчаної кислоти сприяє відщепленню протона H<sup>+</sup> і появі інтермедіата [CH<sub>3</sub>MHSO<sub>4</sub>], гетероліз якого по зв'язку [CH<sub>3</sub>–M]<sup>+</sup> веде до продукту метил бісульфату CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub>H.

Іони Pd<sup>2+</sup>, що мають у таких розчинах ліганди, два аніони бісульфата та одну або дві молекули сірчаної кислоти, проявляють особливі властивості, які відрізняють їх від інших перехідних металів: за ~200 °C у присутності O<sub>2</sub> перетворення 2CH<sub>4</sub> → CH<sub>3</sub>COOH не потребує додавання CO і починається з утворення комплексу Pd(HSO<sub>4</sub>)(CH<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Zerella et al., 2006; Chempath & Bell, 2006); а за 90 °C лише під дією Pd<sup>2+</sup> циклогексан

перетворюється в бензол і далі в кінцевий продукт – бензол сульфокислоту (Volkova, Oreida, 2023; Волкова та ін., 2024).

Незважаючи на значні досягнення в дослідженнях активації С–Н, «комерційно життєздатний великомасштабний процес селективної функціоналізації метану залишається недосяжною метою», священним Граалем в хімії – Holy Grails in Chemistry (Goldberg & Goldman, 2017).

Для встановлення механізму елементарних реакцій алканів у сірчаноокислих розчинах сильних окисників і електрофілів використано два підходи: кореляційний аналіз, у якому зіставлені кінетичні результати з електронними (потенціалами іонізації) і термодинамічними (енергією С–Н) характеристиками алканів; і квантово-хімічні розрахунки термодинаміки швидкості визначальних реакцій. Такі підходи перевірені для реакцій алканів у розчинах мангану (III) і паладію (II) (Волкова і Опейда, 2021, 2024; Волкова та ін., 2022; Volkova & Oreida, 2023) свідчать про різні механізми переходу атомів Н та електронів, що визначають загальну швидкість і селективність процесу у двох системах.

Метою дослідження є вивчення природи швидкості визначальних (лімітуючих) реакцій відриву електрона та гомолізу С–Н в окисненні за 90 °С нормальних алканів ряду C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub> у розчинах Pd<sup>2+</sup> – 94,9% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 1) на прикладі модельної газозафазної реакції алканів з гідроксильним радикалом OH<sup>•</sup>, яка відбувається за механізмом гомолізу С–Н; 2) через порівняння двох систем OH<sup>•</sup> – газова фаза та Pd<sup>2+</sup> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> з використанням кореляційного аналізу залежності між кінетичними даними і характеристиками *n*-алканів: потенціалами іонізації молекули та алкільного радикала, що утворюється за гомолізу зв'язку С–Н; кількістю вторинних С–Н, їх енергією та енергією С–Н для катіонів, що утворюються в разі відриву електрона від алкана; 3) квантово-хімічним методом PM7 через оцінку зміни ентальпії для реакцій *n*-гексану в системі Pd<sup>2+</sup> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### Матеріал і методи

**Структура нормальних алканів і характеристика їх зв'язків.** Нормальні алкани (*n*-алкани, *n*-AlkH, *n*-C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>), складова насичених вуглеводнів (AlkH), з лінійним ланцюгом С-атомів, сполучених між собою та з Н-атомами насиченими зв'язками, утвореними sp<sup>3</sup> електронами (e<sup>-</sup>) С-атомів, C<sub>sp<sup>3</sup></sub>–C<sub>sp<sup>3</sup></sub>, далі як С–С, або електронами sp<sup>3</sup> С-атома та s Н-атомів, C<sub>sp<sup>3</sup></sub>–H<sub>s</sub>, далі як С–Н. У метані зв'язки С–Н, утворені електро-

нами sp<sup>3</sup> С-атома та s Н-атомів, найбільш інертні серед AlkH. Ланцюг *n*-C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> у гомологічному ряді n = 1÷10 зростає на одну групу CH<sub>2</sub>, що веде до додавання С–С зв'язків і зміни реакційної здатності С–Н. Тип зв'язку C<sub>i</sub>–Н визначається кількістю зв'язків C<sub>i</sub> з іншими атомами С (n<sub>Ci-C</sub>); для метану n<sub>Ci-C</sub> = 0. Прийнято такі назви типів C<sub>i</sub>–Н для *n*-алканів: первинні (i = *перв-*, *prim-*, *p*-) C<sub>prim</sub>–Н чи C<sub>p</sub>–Н, n<sub>Ci-C</sub> = 1, в C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> і в решті C<sub>3</sub>–C<sub>10</sub> алканів 6 зв'язків (C<sub>prim</sub>–Н); вторинні (i = *втор-*, *sec-*, *s*-) C<sub>sec</sub>–Н, C<sub>s</sub>–Н, n<sub>Ci-C</sub> = 2, в ряду C<sub>3</sub>–C<sub>10</sub> алкани мають (2n – 4) зв'язків C<sub>sec</sub>–Н. В *ізо*-алканах з розгалуженим ланцюгом атомів С додатково до C<sub>prim</sub>–Н і C<sub>sec</sub>–Н є ще третинні зв'язки (i = *трет-*, *tert-*, *t*) C<sub>tert</sub>–Н, n<sub>Ci-C</sub> = 3.

**Метод кореляційного аналізу та характеристики *n*-алканів.** Ефективним у фізико-органічній хімії для аналізу механізмів реакцій є кореляційний аналіз (Anslyn & Dougherty, 2006), де зіставляються характеристики хімічних частинок із кінетичними чи термодинамічними характеристиками їх перетворень.

Для реакцій *n*-алканів у розчині Pd<sup>2+</sup> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> методом кореляційного аналізу відносних констант швидкості k<sub>rel</sub> від характеристик *n*-алканів (X<sub>*n*-AlkH</sub>) (табл. 1) досліджено вірогідність механізмів відриву електрона (ET, electron transfer mechanism), гомолізу С–Н (HAT, H-atom transfer mechanism) та пов'язаного з протоном відриву електрона (PCET, proton-coupled electron transfer) (Crabtree, 1995). Для характеристики *n*-алканів використано:

1) кількість зв'язків C<sub>i</sub>–Н: у метані – n<sub>CH<sub>4</sub></sub> = 4; для решти *n*-алканів C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub> – n<sub>prim</sub>, n<sub>sec</sub> відповідно до C<sub>prim</sub>–Н і C<sub>sec</sub>–Н та n<sub>all</sub> = n<sub>prim</sub> + n<sub>sec</sub> – загальне число C<sub>i</sub>–Н, яке дорівнює 2n + 2 для C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>; n<sub>sec</sub> / n<sub>all</sub> – частка зв'язків C<sub>sec</sub>–Н від n<sub>all</sub>;

2) потенціали іонізації (I, eV) алканів C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub> (I<sub>*n*-AlkH</sub>) і радикалів Alk<sup>•</sup> ряду C<sub>1</sub>–C<sub>7</sub>, утворених за гомолізу C<sub>sec</sub>–Н (I<sub>*s*-Alk<sup>•</sup></sub>), C<sub>prim</sub>–Н (I<sub>*p*-Alk<sup>•</sup></sub>) та С–Н метану (I<sub>CH<sub>3</sub></sub>) (NIST Chemistry WebBook). У табл. 1 наведено величини I<sub>*n*-AlkH</sub> та I<sub>*s*-Alk<sup>•</sup></sub> для s-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>•</sup>–s-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub><sup>•</sup>, які від 0,5 до 0,8 eV нижчі за I<sub>*p*-Alk<sup>•</sup></sub> для p-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>•</sup>–p-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub><sup>•</sup>; що дорівнюють 8,2 для p-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>•</sup>, p-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>•</sup> та 7,9 eV для p-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub><sup>•</sup>, p-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub><sup>•</sup>, p-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub><sup>•</sup>;

3) енергії гомолітичної дисоціації (D<sub>Ci-H</sub>, ккал/моль) зв'язків C<sub>sec</sub>–Н, D<sub>Cs-H</sub>, C<sub>prim</sub>–Н, D<sub>Cp-H</sub>, у алканах C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub> та С–Н у метані, D<sub>C-H</sub> (Yu-Ran Luo, 2007).

Для оцінки відсутніх експериментальних даних для енергії гомолітичної дисоці-

ації зв'язків C–H у катіонах  $n\text{-AlkH}^+$ ,  $D_{(n\text{-AlkH}^+)}$ , утворених за відриву  $e^-$  від  $n\text{-AlkH}$ , використано формулу:

$$D_{(Alk-H^+)} = D_{AlkH} - (I_{AlkH} - I_{Alk}) \times 23,06, \quad (1)$$

запропоновану в (Yu-Ran Luo, 2007), за якою розраховано величини гомолізу зв'язків: C–H для  $\text{CH}_4^+$ ,  $D_{(\text{CH}_4^+)}$ ,  $(\text{C}_{\text{prim}}\text{-H})$  і  $(\text{C}_{\text{sec}}\text{-H})$  для  $\text{C}_2\text{H}_6^+$  –  $\text{C}_7\text{H}_{16}^+$ ,  $D_{(p\text{-AlkH}^+)}$  і  $D_{(s\text{-AlkH}^+)}$  відповідно, кількість яких обмежена відомими величинами  $I_{Alk}$ .

У табл. 1 наведено розраховані величини  $D_{(i\text{-AlkH}^+)}$  для  $\text{CH}_4^+$ ,  $\text{C}_{\text{prim}}\text{-H}$  у  $\text{C}_2\text{H}_6^+$ ,  $\text{C}_{\text{sec}}\text{-H}$  у ряді  $\text{C}_3\text{H}_8^+$  –  $\text{C}_7\text{H}_{16}^+$ . Для останнього – величини  $D_{(s\text{-AlkH}^+)}$  від 12 до 21 ккал/моль нижчі за  $D_{(p\text{-AlkH}^+)}$  по зв'язку  $\text{C}_{\text{prim}}\text{-H}$ . Зміна  $D_{(s\text{-AlkH}^+)}$  в ряду  $\text{C}_1\text{-C}_7$  відрізняється від зміни інших  $X_{n\text{-AlkH}}$ . Якщо величини  $I_{n\text{-AlkH}}$ ,  $I_{n\text{-Alk}}$ ,  $D_{\text{Ci-H}}$  поступово зменшуються, то  $D_{(s\text{-AlkH}^+)}$  спочатку зменшуються у 2,2 раза від  $\text{C}_1$  до  $\text{C}_3$ , а потім від  $\text{C}_3$  до  $\text{C}_7$  збільшуються в 1,8 раза (див. табл. 1).

Співвідношення між величинами характеристик  $n\text{-алканів}$ . У випадку гомолізу  $\text{C}_i\text{-H}$ , механізму НАТ, основним фактором, що впливає на швидкість реакції  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , є  $D_{\text{Ci-H}}$  та кількість  $\text{C}_i\text{-H}$  ( $n_i$ ). Для  $\text{CH}_4$  і  $\text{C}_2\text{H}_6$  з найбільшою  $D_{\text{Ci-H}}$  швидкість НАТ буде значно нижчою, ніж для  $\text{C}_3\text{H}_8$  і решти  $n\text{-алканів}$ . Отже, у ряді  $\text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$  внеском  $\text{C}_{\text{prim}}\text{-H}$  у гомоліз можна нехтувати і за варіації  $D_{\text{Cs-H}}$  від 98 до 99 ккал/моль (див. табл. 1) швидкість реакції переважно визначатиметься кількістю  $\text{C}_{\text{sec}}\text{-H}$  ( $n_{\text{sec}}$ ), яка була вибрана як характеристика  $X_{n\text{-AlkH}}$ .

У випадку відриву  $e^-$ , механізму ЕТ, швидкість реакції пов'язана з величиною  $I_{AlkH}$ , що, як і  $D_{\text{Ci-H}}$ , є значно вищою для метану й етану, ніж для пропану та решти алканів. Для  $\text{C}_3\text{-C}_{10}$  з високою величиною коефіцієнта детермінації  $R^2$  виконується лінійна залежність  $I$  від логарифма  $n_{\text{sec}}$ :

$$I_{n\text{-AlkH}} = -1,46 \times \lg(n_{\text{sec}}) + 11,4, R^2 = 0,997, \quad (2)$$

що робить неоднозначним висновок на користь гомолізу ( $k_{\text{rel}}$  від  $n_{\text{sec}}$ ), або відриву  $e^-$  ( $\lg k_{\text{rel}}$  від  $I_{n\text{-AlkH}}$ ), спираючись лише на ці дві кореляції. Використання  $I$  та  $n_{\text{sec}}$  для встановлення природи лімітуючої стадії – відрив  $e^-$  чи гомоліз C–H – є найбільш достовірним в аналізі всього ряду  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ .

Між величинами  $n_{\text{sec}} / n_{\text{all}}$ , які зростають від 0 в етані до 0,73 у декані, та  $I$  лінійна кореляція виконується:

$$I_{n\text{-AlkH}} = -2,60 \times (n_{\text{sec}} / n_{\text{all}}) + 11,56, R^2 = 0,997 \quad (3)$$

з високою точністю, що дорівнює точності залежності (2).

Лінійні кореляції  $I_{n\text{-Alk}}$  від  $I_{n\text{-AlkH}}$  у доступному ряді  $\text{C}_1\text{-C}_7$  (див. табл. 1) виконуються з низькою точністю,  $R^2 = 0,856$  і  $0,916$ , за використання для ряду  $\text{C}_3\text{-C}_7$  величин  $I_{p\text{-Alk}}$  і  $I_{s\text{-Alk}}$  відповідно. Лінійні залежності  $D_{(n\text{-AlkH}^+)}$  від  $D_{n\text{-AlkH}}$  для  $\text{C}_1\text{-C}_7$  практично відсутні,  $R^2 \leq 0,3$ .

Відсутність строгих лінійних кореляцій між  $I_{n\text{-Alk}}$  і  $I_{n\text{-AlkH}}$ ,  $D_{n\text{-AlkH}^+}$  і  $D_{n\text{-AlkH}}$  робить можливим використання цих  $X_{n\text{-AlkH}}$  у кореляційному аналізі для встановлення складних

Таблиця 1

Величини констант швидкості  $k_{\text{rel}}$  і парціальних  $(i\text{-}k_{\text{H}})_{\text{rel}}$  для реакцій  $n\text{-AlkH}$  у розчинах  $\text{Pd}^{2+} - 94,9\% \text{H}_2\text{SO}_4$  за  $90^\circ\text{C}$  та з радикалом  $\text{OH}^\bullet$  у газі за  $25^\circ\text{C}$ .

Величини  $X_{n\text{-AlkH}}$ :  $n_{\text{sec}}$ ;  $I_{AlkH}$  та  $I_{s\text{-Alk}}$ ;  $D_{\text{Ci-H}}$  та  $D_{(\text{Ci-H}^+)}$

AlkH	$n_{\text{sec}}$	$\text{Pd}^{2+}$		$\text{OH}^\bullet$		$I$ , eВ		$D_{\text{Ci-H}}$ , ккал/моль	
		$k_{\text{rel}}$	$(i\text{-}k_{\text{H}})_{\text{rel}}^*$	$k_{\text{rel}}$	$(i\text{-}k_{\text{H}})_{\text{rel}}^*$	AlkH	$i\text{Alk}^\bullet$	AlkH	$i\text{AlkH}^+$
$\text{CH}_4$	–	–	–	0,0017	$4,25 \cdot 10^{-4}$	12,61	9,8	105,0	41,1
$\text{C}_2\text{H}_6$	0	0,04	0,0067	0,065	0,011	11,52	8,3	100,5	26,3
$\text{C}_3\text{H}_8$	2	0,44	0,2	0,29	0,112	10,94	7,5	98,1	18,9
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	4	0,68	0,16	0,62	0,139	10,53	7,4	98,3	26,1
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	6	1,00	0,16	1	0,156	10,28	7,4	99,2	32,8
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	8	1,04	0,125	1,37	0,163	10,13	7,4	98,0	35,0
$\text{C}_7\text{H}_{16}$	10	1,36	0,132	1,78	0,172	9,93	7,2	98,0	35,0
$\text{C}_8\text{H}_{18}$	12	1,28	0,103	2,13	0,172	9,80	**	**	**
$\text{C}_9\text{H}_{20}$	14	1,40	0,097	2,55	0,178	9,71	**	**	**
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	16	1,56	0,095	2,9	0,177	9,65	**	**	**

\* Для реакцій  $\text{OH}^\bullet$  і  $\text{Pd}^{2+}$  з  $n\text{-алканами}$  використано: для  $\text{C}_3\text{-C}_{10}$  величини  $I_{s\text{-Alk}}$  для радикалів  $s\text{-Alk}^\bullet$ , утворених за відриву H від  $\text{C}_{\text{sec}}\text{-H}$ , і  $D_{(s\text{-AlkH}^+)}$  для катіонів  $s\text{-AlkH}^+$ , утворених за відриву  $e^-$  від  $\text{C}_{\text{sec}}\text{-H}$ , та  $k_{\text{rel}}$  і  $(s\text{-}k_{\text{H}})_{\text{rel}}$ ; для ряду  $\text{C}_1\text{-C}_2$  величини  $I_{Alk}$  для радикалів  $\text{CH}_3^\bullet$  і  $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ ;  $D_{(AlkH^+)}$  для катіонів  $\text{CH}_4^+$  і  $\text{C}_2\text{H}_6^+$ , а також  $k_{\text{rel}}$  і  $k_{\text{rel}}/4$  для  $\text{CH}_4$  та  $k_{\text{rel}}$  і  $(p\text{-}k_{\text{H}})_{\text{rel}}$  для  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

\*\* Дані відсутні.

механізмів з лімітуючими реакціями різної природи.

Співвідношення між характеристиками для метану, етану і пропану. Перші 2 алкани ряду  $C_1-C_{10}$ ,  $CH_4$  і  $C_2H_6$ , відрізняються від решти найбільшими величинами  $I_{n-AlkH}$ ,  $I_{n-Alk}$  та  $D_{AlkH}$ . Третій – пропан має 6 зв'язків  $C_{prim}-H$ , як  $C_2H_6$  і як усі наступні алкани, та мінімальну кількість  $C_{sec}-H$ , яка в ряду  $C_1-C_{10}$  зростає від 2 у  $C_3H_8$  до 16 у  $C_{10}H_{22}$ .

Для  $C_1-C_3$  розглянуто шість лінійних кореляцій між  $X_{AlkH}$ :  $I_{Alk}-D_{Ci-H}$ ;  $I_{AlkH}-I_{Alk}$ ;  $I_{AlkH}-D_{Ci-H}$ ;  $D_{C-H}-D_{(Ci-H+)}$ ;  $I_{Alk}-D_{(Ci-H+)}$ ;  $I_{AlkH}-D_{(Ci-H+)}$ , які за використання для  $C_3H_8$  характеристик за зв'язком  $C_{sec}-H$  ( $D_{Cs-H}$ ,  $I_{s-Alk}$ ,  $D_{(Cs-H+)}$ ) виконуються з коефіцієнтом  $R^2 = 1$ , що не дає змоги однозначно встановити природу швидкості визначальної реакції, виходячи лише з цих  $X_{n-AlkH}$ ; тоді як за зв'язком  $C_{prim}-H$  коефіцієнт  $R^2$  знижується від 0,982 для першої кореляції до 0,13 для останньої.

*Кінетичний розподільчий метод.* Кінетику реакцій  $n$ -алканів ряду від етану до декану  $C_2-C_{10}$ , які мають низьку розчинність і високу леткість у сірчаноокислих розчинах, досліджено кінетичним розподільчим методом (Volkova & Oreida I., 2023) у закритому реакторі, що вміщує розчин  $Pd^{2+}-H_2SO_4$  із суттєвим надлишком  $[Pd^{2+}]$  над концентрацією  $n-AlkH$ , і газову фазу з алканом. В умовах дослідження, 94,9%  $H_2SO_4$  за 90 °C, метан є інертним і тому використаний як внутрішній стандарт, який вводять у реактор разом із досліджуваними алканами і за яким визначають витрату в часі  $[n-AlkH]$  із газової фази. Рівноважний розподіл  $[AlkH]$  між газом і розчином та перебіг реакції у розчині в кінетичній області, що забезпечено енергійним струшуванням реактора, дає змогу використати рівняння:

$$-(d[n-AlkH]_p/dt) = k_1[n-AlkH]_p = k_2[n-AlkH]_p[Pd^{2+}]_p, \quad (4)$$

де  $[n-AlkH]_p$  і  $[Pd^{2+}]_p$  – концентрації алкану і паладію (II) у розчині (p) за  $[Pd^{2+}]_p \gg [n-AlkH]_p$ ,  $k_1$  і  $k_2$  – константи швидкості 1-го і 2-го порядку відповідно,  $k_1 = k_2[Pd^{2+}]$ ; а також за зміною у часі концентрації алкану в газовій фазі ( $[AlkH]_g$ ) виміряти за рівн. (5а) спостережувану константу  $k$ :

$$k_\lambda = d(\ln[AlkH]_g)/dt \quad (a), \quad k = k_\lambda(1+\alpha\lambda) \quad (б),$$

$$\alpha = [AlkH]_g/[AlkH]_p \quad (в), \quad \lambda = V_r/V_p \quad (г), \quad (5)$$

що пов'язана із  $k$  – константою швидкості визначальної реакції у розчині, рівн. (5б),

враховує  $\alpha$  – коефіцієнт рівноважного розподілу  $[AlkH]$  між газом і розчином (5в) та  $\lambda$  – відношення об'ємів газу ( $V_r$ ) і розчину ( $V_p$ ) у реакторі (5г).

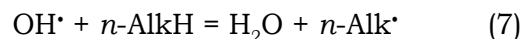
У цій роботі експериментальні величини констант  $k_2$  (Volkova & Oreida I., 2023) використані для оцінки такої важливої величини, як субстратна селективність, яка визначена як відношення (relations) констант  $k_2$  для кожного із  $n$ -алканів до  $k_2$  для вибраного як репер  $n$ -пентану:

$$k_{rel} = k_{n-AlkH} / k_{n-C_5H_{12}}, \quad \text{для } n-C_5H_{12} \quad k_{rel} = 1 \quad (6)$$

і застосована в кореляційному аналізі з  $X_{n-AlkH}$ . Величини  $k_{rel}$  наведено в табл. 1.

### Результати та їх обговорення

*Модельна реакція гомолізу C-H.* Газофазна реакція гідроксильних радикалів  $OH^\bullet$  за 25 °C з  $n$ -алканами ряду  $C_1-C_{10}$  відбувається через гомолітичний відрив радикалом  $OH^\bullet$  атома H від зв'язку C-H:



і утворення нового зв'язку  $HO-H$ , енергія якого  $D_{O-H} = (118,81 \pm 0,07)$  на 13 ккал/моль є більшою, ніж  $D_{C-H} = 105$  для метану – найінертнішого з  $AlkH$ , що забезпечує високу термодинамічну вигідність гомолізу зв'язків  $C_{sec}-H$  для ряду  $C_3-C_8$ , де  $D_{Cs-H} = 98-99$  ккал/моль, та дещо нижчу – для зв'язку  $C_{prim}-H$  у  $C_2H_6$ ,  $D_{Cp-H} = 100,5$ , і навіть C-H у  $CH_4$ . У табл. 1 для алканів  $C_1-C_{10}$  наведені величини  $k_{rel}$  в реакції (7), які розраховані за кінетичними даними (Atkinson, 2003) і свідчать про дуже високу селективність в ряді  $C_1-C_3$ .

Виявилось, що для ряду  $C_3-C_{10}$ , де  $n_{sec}$  зростає у 8 разів, лінійна кореляція  $k_{rel}$  від  $n_{sec}$  виконується дуже точно:

$$k_{rel} = 0,189 \times n_{sec} - 0,12, \quad R^2 = 0,9995, \quad (8)$$

що свідчить на користь механізму НАТ в реакції (7). У ряді  $C_2-C_{10}$  за умов  $n_{sec} = 0$  для  $C_2H_6$  (рис. 1, лінія 1) точність кореляції практично залишається такою ж високою:

$$k_{rel} = 0,183 \times n_{sec} - 0,05, \quad R^2 = 0,997. \quad (9)$$

*Порівняння реакцій алканів з  $OH^\bullet$  та в розчині  $Pd^{2+} - H_2SO_4$ .* Для реакцій  $C_2-C_{10}$  в системі  $Pd^{2+} - H_2SO_4$  кореляція  $k_{rel} - n_{sec}$  (див. рис. 1, лінія 2) виконується менш точно  $R^2 = 0,915$  і з огляду на характер залежності може бути розглянутою як дві кореляції. Перша, для ряду  $C_2-C_5$ , яка за даними  $k_{rel}$  близька до реакції з  $OH^\bullet$ , виконується з  $R^2 = 0,991$  (див. рис. 1, лінія 3), що узгоджується з переважним внеском гомо-

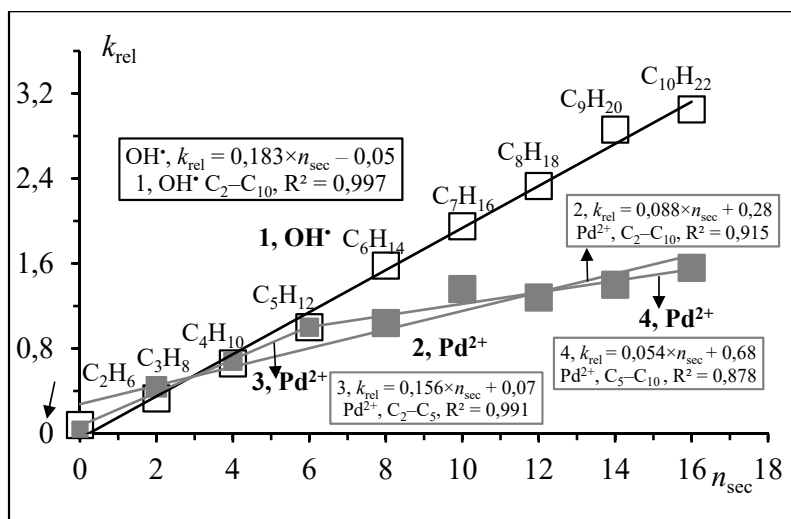


Рис. 1. Залежність відносних констант швидкості  $k_{rel}$  від  $n_{sec}$  (кількості  $C_{sec}-H$ ) в реакціях  $n$ -алканів ряду  $C_2-C_{10}$  з радикалом  $OH\cdot$  у газі (світлі квадрати), лінія 1, й у розчині  $Pd^{2+} - H_2SO_4$  (темні квадрати), лінія 2, та рядів  $C_2-C_5$  і  $C_5-C_{10}$ , лінії 3 і 4 відповідно. Для  $C_2H_6$   $n_{sec} = 0$

лізу  $C-H$  у константу швидкості для легших алканів.

Друга кореляція для  $C_5-C_{10}$ , де зростання  $k_{rel}$  з ростом  $n_{sec}$  є значно повільнішим (див. рис. 1, лінія 4), має нижчу точність ( $R^2 = 0,878$ ), що може вказувати на зменшення внеску НАТ, пов'язаного з більшою здатністю ланцюгів з кількістю зв'язків  $C-C \geq 6-8$  згорнутися в клубок в реакції  $n$ -AlkH з  $Pd^{2+} - H_2SO_4$ , ніж у газофазній з  $OH\cdot$ , що посилює стеричний фактор і зменшує вплив НАТ у розчині.

Парціальні константи швидкості гомолізу  $C_i-H$ . Можливість застосування адитивної моделі до  $n$ -алканів дало змогу уникнути математичного пояснення зв'язку між тим, що характеризує логарифм вимірюваної бруто константи  $k$ , яка є сумою парціальних констант ( $k_{Hi}$ ), і бруто характеристикою молекули, від якої лінійно залежить  $\lg k$ ; а також оцінити величини  $k_{Hi}$  та порівняти результати кореляційного аналізу залежностей  $k$  від  $X_{n-AlkH}$  та  $k_{Hi}$  від  $X_{n-AlkH}$  для реакцій з  $OH\cdot$  і з  $Pd^{2+}$ .

Отже, константу швидкості  $k_{rel}$  для ряду  $C_2-C_{10}$  було представлено як суму констант за зв'язками  $C_i-H$ , ( $i-k_{rel}$ ), а саме  $C_{prim}-H$  і  $C_{sec}-H$ :

$$k_{rel} = (prim-k)_{rel} + (sec-k)_{rel} = n_{prim} \times (prim-k_{Hi})_{rel} + n_{sec} \times (sec-k_{Hi})_{rel}, \quad (10)$$

кожна з яких дорівнює добутку «парціальної» константи ( $i-k_{Hi}$ )<sub>rel</sub>, віднесеної до одного зв'язку  $C_i-H$ , та  $n_i$  – кількості цих зв'язків, і позначених далі як  $(p-k_{Hi})_{rel}$  і  $(s-k_{Hi})_{rel}$ . З при-

пущенням для кожного  $n$ -AlkH ряду  $C_3-C_{10}$ , що величина константи  $(p-k)_{rel}$  для зв'язків  $C_{prim}-H$  дорівнює  $k_{rel}$  для етану  $C_2H_6$ , використовуючи (10), можна оцінити константу  $(s-k)_{rel}$  для зв'язків  $C_{sec}-H$  і парціальну  $(s-k_{Hi})_{rel}$  для одного зв'язку  $C_{sec}-H$ :

$$(s-k)_{rel} = k_{rel} - k_{rel}(C_2H_6) = n_{sec} \times (s-k_{Hi})_{rel};$$

$$(s-k_{Hi})_{rel} = (s-k)_{rel} / n_{sec}. \quad (11)$$

Величини парціальних констант,  $(s-k_{Hi})_{rel}$  для  $C_3-C_{10}$ ,  $(p-k_{Hi})_{rel} = k_{rel} / n_{prim}$  для  $C_2H_6$  і  $(k_{Hi})_{rel} = k_{rel} / 4$  для  $CH_4$ , в реакціях з  $OH\cdot$  і  $Pd^{2+}$  наведено в табл. 1.

Для реакцій  $OH\cdot$  з  $C_1-C_3$  кореляції логарифмів  $k_{rel}$  та парціальних  $(k_{Hi})_{rel}$ ,  $(p-k_{Hi})_{rel}$ ,  $(s-k_{Hi})_{rel}$  від  $D_{Ci-H}$  виконуються з високою точністю:

$$\lg k_{rel} = -0,327 \times D_{Ci-H} + 31,60, \quad R^2 = 0,996, \quad (12)$$

$$\lg (i-k_{Hi})_{rel} = -0,346 \times D_{Ci-H} + 32,93, \quad R^2 = 0,993. \quad (13)$$

Нижче порівняно реакції  $OH\cdot$  і  $Pd^{2+}$  з  $n$ -алканами у рядах:

$C_3-C_{10}$ ,  $k_{rel}$  зростає в 10 і в 3,5 раза для  $OH\cdot$  і  $Pd^{2+}$  відповідно; парціальна  $(s-k_{Hi})_{rel}$  зростає в 1,6 раза для  $OH\cdot$ , тоді як для  $Pd^{2+}$ , навпаки, зменшується у 2 рази;

$C_1-C_7$ , виконуються лінійні кореляції,  $\lg k_{rel} - D_{Ci-H}$  та  $\lg (i-k_{Hi})_{rel} - D_{Ci-H}$ , для яких  $R^2 = 0,912$  і  $0,956$  відповідно для  $OH\cdot$  та  $R^2 \leq 0,76$  для  $Pd^{2+} - H_2SO_4$ .

Ці дані свідчать про те, що врахування лише гомолізу зв'язку  $C-H$ , що рветься, є недостатнім, тобто  $D_{C-H}$  не є єдиним фактором, який впливає на реактивність моле-

кул, і слід очікувати посилення ролі факторів іншої природи на константи швидкості реакцій.

Відрив електрона в реакціях *n*-алканів з  $\text{OH}^\bullet$  та в системі  $\text{Pd}^{2+} - \text{H}_2\text{SO}_4$ . Для реакцій  $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  із радикалом  $\text{OH}^\bullet$  і  $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$  у розчині  $\text{Pd}^{2+} - \text{H}_2\text{SO}_4$  залежності  $\lg k_{\text{rel}}$  від потенціалу іонізації  $I_{\text{AlkH}}$  виявилися якісно однотипними, кожна складається з двох лінійних кореляцій, перша для метану, етану, пропану ( $\text{OH}^\bullet$ ) або  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  ( $\text{Pd}^{2+}$ ), друга – для  $\text{C}_3 - \text{C}_{10}$  (рис. 2).

Реакції з радикалом  $\text{OH}^\bullet$ . Як і очікувалося, для  $\text{C}_1 - \text{C}_3$  кореляції логарифма субстратної селективності ( $\lg k_{\text{rel}}$ ) від потенціалів іонізації  $I_{\text{AlkH}}$  та  $I_{\text{Alk}^\bullet}$ :

$$\lg k_{\text{rel}} = -1,351 \times I_{\text{AlkH}} + 14,30, R^2 = 0,996, \quad (14)$$

$$\lg k_{\text{rel}} = -0,981 \times I_{\text{Alk}^\bullet} + 6,88, R^2 = 0,996, \quad (15)$$

а також від енергії  $\text{C}_1 - \text{H}$  у катіоні  $\text{AlkH}^+$ :

$$\lg k_{\text{rel}} = -0,102 \times D_{(\text{C}_1 - \text{H}^+)} + 1,42, R^2 = 0,998; \quad (16)$$

та кореляції (12–13) виконуються з високою точністю ( $R^2 = 0,993 - 0,998$ ), що не дає змоги віддати перевагу жодному механізму за результатами кореляційного аналізу між  $\lg k_{\text{rel}}$  і величинами  $X_{\text{AlkH}}$  для метану, етану, пропану.

З іншого боку, виконання для реакцій  $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$  з  $\text{OH}^\bullet$  кореляції (9) з високим значенням

$R^2$  свідчить про роль гомолізу  $\text{C}_{\text{sec}} - \text{H}$  і  $\text{C}_{\text{prim}} - \text{H}$  як для  $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ , так і для рядів  $\text{C}_2 - \text{C}_3$  і  $\text{C}_3 - \text{C}_{10}$ .

Висока точність опису залежності між характеристиками  $I_{n\text{-AlkH}}$  та  $\lg(n_{\text{sec}})$ , рівн. (2), забезпечила для реакцій  $\text{C}_3 - \text{C}_{10}$  з  $\text{OH}^\bullet$  найбільш точне виконання лінійних кореляцій  $k_{\text{rel}} - n_{\text{sec}}$  (8) і  $\lg k_{\text{rel}} - I_{\text{AlkH}}$  (див. рис. 2, лінія 1)  $R^2 = 0,9995$  і  $0,997$  відповідно. Точність кореляції  $\lg k_{\text{rel}} - I_{\text{AlkH}}$  зі зростанням ряду від  $\text{C}_3 - \text{C}_{10}$  до  $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ :

$$\lg k_{\text{rel}} = -0,852 \times I_{\text{AlkH}} + 8,72, R^2 = 0,990 \quad (17)$$

лише дещо зменшується; у повному ряді  $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  суттєво зменшується:

$$\lg k_{\text{rel}} = -1,046 \times I_{\text{AlkH}} + 10,68, R^2 = 0,976, \quad (18)$$

що узгоджується зі збільшенням внеску НАТ для легших алканів.

На рис. 3 представлені лінійні кореляції  $\lg k_{\text{rel}}$  від потенціалів іонізації ( $I_{\text{Alk}^\bullet}$ ), утворюваних у гомолізі  $\text{C}-\text{H}$  радикалів  $\text{CH}_3^\bullet$ ,  $p\text{-C}_2\text{H}_5^\bullet$ ,  $s\text{-C}_3\text{H}_7^\bullet$ – $s\text{-C}_7\text{H}_{15}^\bullet$ .

Для реакцій  $\text{OH}^\bullet$  з алканами  $\text{C}_1 - \text{C}_7$  (див. рис. 3, лінія 1) кореляція:

$$\lg k_{\text{rel}} = -1,134 \times I_{\text{Alk}^\bullet} + 8,29, R^2 = 0,970 \quad (19)$$

виконується з найменшою точністю і суттєво зменшується для ряду  $\text{C}_2 - \text{C}_7$  без  $\text{CH}_4$  ( $R^2 = 0,87$ ). Отже, друга елементарна реакція, відрив  $e^-$  від утворюваного в реакції (7) радикала  $n\text{-Alk}^\bullet$ , є малоймовірною.

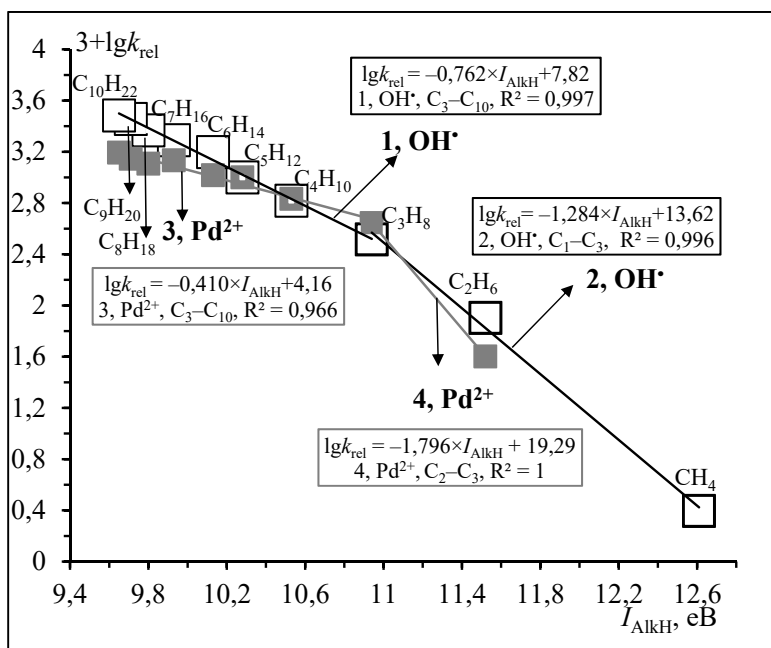


Рис. 2. Залежність  $\lg k_{\text{rel}}$  від потенціалу іонізації  $I_{\text{AlkH}}$  в реакціях алканів із радикалом  $\text{OH}^\bullet$  у газі (світлі квадрати) для  $\text{C}_3 - \text{C}_{10}$ , лінія 1,  $\text{C}_1 - \text{C}_3$ , лінія 2; та в розчині  $\text{Pd}^{2+} - \text{H}_2\text{SO}_4$  (темні квадрати) для  $\text{C}_3 - \text{C}_{10}$ , лінія 3,  $\text{C}_2 - \text{C}_3$ , лінія 4

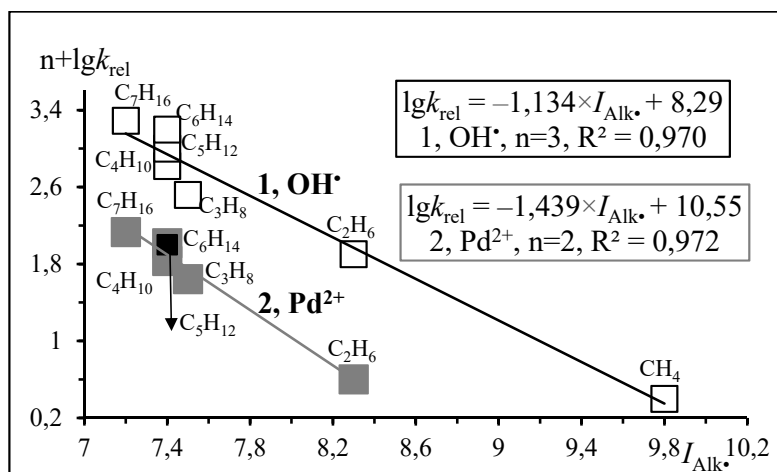


Рис. 3. Залежність  $\lg k_{rel}$  від потенціалу іонізації радикалів  $Alk^*$ ,  $I_{Alk^*}$ , в реакціях алканів із радикалом  $OH^*$  у газі (світлі квадрати) для ряду  $C_1-C_7$ , лінія 1; та в розчині  $Pd^{2+} - H_2SO_4$  (темні квадрати) для ряду  $C_2-C_7$ , лінія 2

Реакції у розчині  $Pd^{2+} - H_2SO_4$ . У системі  $Pd^{2+} - H_2SO_4$  для реакцій алканів усього дослідженого ряду  $C_2-C_{10}$  кореляція:

$$\lg k_{rel} = -0,741 \times I_{AlkH} + 7,47, R^2=0,858 \quad (20)$$

виконується з низькою точністю, дані для етану знаходяться значно нижче решти даних для ряду  $C_3-C_{10}$ , які лінійна кореляція:

$$\lg k_{rel} = -0,410 \times I_{AlkH} + 4,16, R^2=0,966 \quad (21)$$

описує з доброю точністю (див. рис. 2, лінія 3), що узгоджується з посиленням ролі внеску відриву електрона в першій повільній реакції, тоді як етан реагує переважно за механізмом НАТ.

Наступна реакція відриву Н від утворюваних катіонів  $s-C_3H_8^+$  –  $s-C_7H_{16}^+$  не підтверджується, про що свідчить кореляція:

$$\lg k_{rel} = 0,043 \times D_{(C-H)} + 2,69, R^2=0,949, \quad (22)$$

яка описує зростання константи  $\lg k_{rel}$  з ростом  $D_{(C-H)}$  від 19 для  $C_3H_8^+$  до 35 ккал/моль для  $C_7H_{16}^+$  (див. табл. 1), тобто має протилежний характер порівняно з рештою досліджених кореляцій і меншу точність, ніж  $\lg k_{rel} - I_{AlkH}$ .

Лінійна кореляція величин  $\lg k_{rel}$  від потенціалу іонізації  $I_{Alk^*}$  радикалів  $p-C_2H_5^*$ ,  $s-C_3H_7^*$ – $s-C_7H_{15}^*$ , утворених з  $C_{prim}-H$  для  $C_2H_6$  та  $C_{sec}-H$  для ряду  $C_3-C_7$  (див. рис. 3, лінія 2) виконується для реакцій з  $Pd^{2+}$  з найбільшою точністю:

$$\lg k_{rel} = -1,44 \times I_{Alk^*} + 10,55, R^2 = 0,972 \quad (23)$$

і свідчить про можливість конкуруючої реакції радикалів  $Alk^*$  з  $Pd^{2+}$  та ймовірність утворення  $C_2H_5^*$  через НАТ, тоді як  $s-C_3H_7^*$ –

$s-C_7H_{15}^*$  – шляхом відриву протона  $H^+$  від утворюваного катіона  $AlkH^+$ .

Зіставлення результатів кореляційного аналізу за даними для реакцій алканів з  $OH^*$  і  $Pd^{2+} - H_2SO_4$ . Нормальні алкани  $C_1-C_{10}$  виявилися надзвичайно різними за величинами своїх характеристик  $X_{AlkH}$  у ряді метан, етан і в решти  $C_3-C_{10}$ . Наслідком цього є те, що лінійні кореляції між використаними  $X_{AlkH}$  для  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  і  $C_3H_8$  виконуються з максимальною точністю  $R^2 = 1$ , що не дає можливості визначити природу повільної стадії для алканів ряду  $C_1-C_3$ .

Виконання лінійної кореляції, кінетичні параметри від  $X_{AlkH}$ , з високою точністю в усьому ряді  $C_1-C_{10}$  або  $C_2-C_{10}$  дає змогу припустити один механізм, передбачуваний вибраною кореляцією, як для  $C_1-C_{10}$ , так і для  $C_1-C_3$  і  $C_3-C_{10}$  або як для  $C_2-C_{10}$ , так і для  $C_2-C_3$  і  $C_3-C_{10}$ .

Реакції  $C_1-C_{10}$  з  $OH^*$ . Висока точність кореляції  $k_{rel} - n_{sec}$  ( $R^2 = 0,997$ ) для ряду  $C_2-C_{10}$  узгоджується з гомолізом  $C_{sec}-H$  і  $C_{prim}-H$ , механізмом НАТ у цьому ряді та, як наслідок, у рядах  $C_2-C_3$  (можна припустити  $C_1-C_3$ ) та  $C_3-C_{10}$ .

Відповідно до високої точності ( $R^2 = 0,997$ ) логарифмічної залежності  $I_{AlkH}$  від  $\lg(n_{sec})$  у ряді  $C_3-C_{10}$  лінійні кореляції  $k_{rel} - n_{sec}$  та  $\lg k_{rel} - I_{AlkH}$  для  $C_3-C_{10}$  виконуються дуже точно,  $R^2 = 0,9995$  і  $0,997$  відповідно, тобто не є достатніми аргументами на користь НАТ або ЕТ. Однак попередні висновки щодо гомолізу  $C-H$  в усьому ряді  $C_1-C_{10}$ , а отже, у  $C_1-C_3$  та  $C_3-C_{10}$  рядах узгоджуються з тим, що залежність  $\lg k_{rel} - I_{AlkH}$ , яка описує ЕТ, але не НАТ, із розширенням ряду від  $C_3-C_{10}$  до



повного  $C_1-C_{10}$  виконується з меншою точністю ( $R^2 = 0,976$ ), що дає змогу припустити значну перевагу НАТ над ЕТ для  $C_1-C_3$ , а також невідповідність кореляції  $\lg k_{\text{rel}} - I_{\text{AlkH}}$  природі лімітуючої стадії, де основну роль відіграє гомоліз  $C_1-H$  в усьому ряді  $C_1-C_{10}$ .

Виконання для реакцій  $C_1-C_7$  з  $OH^\bullet$  кореляції  $\lg k_{\text{відн}} - I_{\text{Alk}}$  з найменшою точністю із розглянутих ( $R^2 = 0,970$ ) і зменшення  $R^2$  до 0,857 для  $C_2-C_7$  може свідчити про «чистий» гомоліз без конкуренції інших лімітуючих стадій.

Реакції  $C_2-C_{10}$  у розчині  $Pd^{2+} - H_2SO_4$ . Кореляції  $k_{\text{rel}} - n_{\text{sec}}$  для рядів  $C_2-C_{10}$  і  $C_3-C_{10}$  мають близькі коефіцієнти  $R^2 = 0,915$  і  $0,920$  відповідно, які значно нижчі, ніж для реакцій з  $OH^\bullet$ , що може свідчити про перенос атома Н або протона  $H^+$ , як одну із швидких визначальних стадій, але не єдиною визначальну з конкуруючих, як у реакції з  $OH^\bullet$ .

Залежність  $\lg k_{\text{rel}} - I_{\text{AlkH}}$  для  $C_3-C_{10}$  виконується точніше  $R^2 = 0,966$ , ніж  $k_{\text{rel}}$  від  $n_{\text{sec}}$ , але для повного ряду  $C_2-C_{10}$  точність суттєво знижується  $R^2 = 0,858$ , що узгоджується з різними внесками конкуруючих реакцій НАТ і ЕТ для етану (можливо метану) і решти алканів  $C_3-C_{10}$ .

Найточніше з досліджених виконується кореляція  $\lg k_{\text{rel}} - I_{\text{Alk}}$ ,  $R^2 = 0,972$  для радикалів  $p-C_2H_5^\bullet$ ,  $s-C_3H_7^\bullet$  –  $s-C_7H_{15}^\bullet$ , що свідчить про можливість конкуруючої реакції відриву електрона іоном  $Pd^{2+}$  від  $Alk^\bullet$ .

Використання характеристик  $n$ -алканів  $X_{n-AlkH}$  (див. табл. 1), уявлень щодо відносно високого електродного потенціалу  $E_o = +0,91$  в окислювальному процесі  $Pd^{2+} + 2e^- \rightarrow Pd$  (Gunsalus et al., 2017), результатів кореляційного аналізу кінетичних даних  $k_{\text{rel}}$  ( $\lg k_{\text{rel}}$ ) із  $X_{n-AlkH}$  дає змогу зробити такі висновки щодо природи швидкості визначальних стадій.

1. Окиснення  $C_2H_6$  до карбокатиона  $C_2H_5^+$  відбувається за участі двох іонів  $Pd^{2+}$  з відривом Н-атома від  $C_2H_6$  (НАТ) та відривом  $e^-$  від утвореного  $C_2H_5^\bullet$ .

2. Окиснення  $C_3-C_{10}$  починається з відриву іонами  $Pd^{2+}$  електрона і переносу  $H^+$  на бісульфатний ліганд  $HSO_4^-$ , які відповідають механізму РСЕТ, переносу  $e^-$ , пов'язаного з  $H^+$ , з подальшим окисненням утвореного  $Alk^\bullet$  іоном  $Pd^{2+}$ .

Відмінність механізмів  $CH_4$  та  $C_2H_6$  у розчині  $Pd^{2+} - H_2SO_4$  може бути ще більшою, ніж продемонстровано в цій роботі між етаном і рештою  $C_3-C_{10}$ .

Так, у більш жорстких умовах, у системі Periana-Catalytica – розчин комплексів платини (II) в 98%-ній сірчаній кислоті

– за  $200^\circ C$  відбувається ефективно, селективно перетворення  $CH_4$  в метилбісульфат  $MeOSO_3H$ . З'ясувалося, що швидкість функціоналізації зв'язку  $C-H$  етану є в  $\sim 100$  разів більшою, ніж для метану (Konnick et al., 2014). Експеримент і квантово-механічні розрахунки свідчать про принципово різні каталітичні цикли й визначальні реакції, для метану це окиснення  $Pt^{II}$ , для етану – його активація. У комплексі  $Pt^{II}-Et$  через низьку енергію елімінування  $\beta$ -гідриду утворюються гідрид  $Pt^{II}$  та етилен, останній швидко окислюється концентрованою  $H_2SO_4$  до етилбісульфату  $EtOSO_3H$ , який далі реагує з  $H_2SO_4$  і утворює бісульфатний ефір ізетіонової кислоти  $HO_3S-CH_2-CH_2-OSO_3H$ .

Квантово-хімічна оцінка термодинамічних характеристик реакцій гексану в системі  $Pd^{2+} - H_2SO_4$ . Для вивчення функціоналізації алканів використано різні методи квантової хімії: ab initio, DFT (Crabtree, 1995; Chempath & Bell, 2006) та напівемпіричні методи, зокрема PM7, обчислення якими ентальпії реакції в багатьох випадках досягають «хімічної» точності (Stewart, 2013, 2016). Виконання принципу Бренстедта – Еванса – Поляні для реакцій  $C-H$  алканів (Niu et al., 2020) дає змогу використати розраховані ентальпії реакцій ( $\Delta H^\circ$ ) для характеристики їх кінетичних даних та уточнення механізмів.

На прикладі реакції  $n$ -гексану в розчині  $Pd^{2+} - H_2SO_4$  методом PM7 (пакет програм MORAC-2016) обчислені стандартні ентальпії утворення можливих реактантів ( $\Delta H_{298}^\circ$ ), які наведено в табл. 2.

У табл. 3 наведено ентальпії елементарних реакцій за механізмами гомолізу і гетеролізу зв'язку  $C_{\text{sec}}-H$ , обчислені за величинами  $\Delta H_{298}^\circ$ . Розглянуто відрив іонами  $Pd^{2+}$  від  $n-C_6H_{14}$  атома Н (гомоліз 1), гідрид іона Н (гетероліз 4) та електрона з утворенням радикала  $C_6H_{13}^\bullet$ ; карбокатиона  $C_6H_{13}^+$ , катиона  $C_6H_{14}^+$  відповідно, а також відрив  $e^-$  від бісульфатного ліганду  $HSO_4^-$  з утворенням радикала  $HSO_4^\bullet$ ; перенос протона  $H^+$  від утвореного  $C_6H_{14}^+$  на  $HSO_4^-$  через появу радикала  $C_6H_{13}^\bullet$  і  $H_2SO_4$ .

Двостадійні механізми гомолізу можна представити одною сумарною реакцією з однаковою величиною  $\Delta H^\circ = -407$  ккал/моль, тобто (2) і (3) є однаково термодинамічно вигідними, при цьому абсолютна величина  $\Delta H^\circ$  є значно більшою, ніж для одностадійного гомолізу (1).

У двостадійних механізмах гетеролізу в кожній реакції бере участь іон  $Pd^{2+}$ . У пер-

Таблиця 2  
Стандартні ентальпії утворення (ккал/моль) реагентів у реакціях *n*-гексану по зв'язку C<sub>sec</sub>-H у розчині Pd<sup>2+</sup> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Частинка	Pd <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup> H	Pd <sup>1+</sup>	Pd-H <sup>1+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> <sup>•</sup>
ΔH <sub>298</sub> <sup>o</sup>	886	699	406	294	-38,4	-10,4
Частинка	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HSO <sub>4</sub> <sup>•</sup>	tert-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> <sup>+</sup>
ΔH <sub>298</sub> <sup>o</sup>	168	183	-177	-222	-111	152

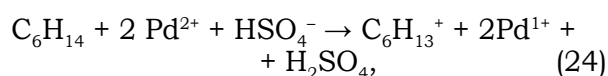
Таблиця 3  
Величини ΔH<sup>o</sup> (ккал/моль) для механізмів гомолізу і гетеролізу зв'язку C<sub>sec</sub>-H *n*-гексану в розчині Pd<sup>2+</sup> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Гомоліз		-ΔH <sup>o</sup>	Гетероліз		-ΔH <sup>o</sup>
1 C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> +Pd <sup>2+</sup> →C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> <sup>•</sup> +Pd <sup>2+</sup> -H		159	4 C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> +Pd <sup>2+</sup> →C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> <sup>+</sup> +Pd <sup>1+</sup> -H		385
2	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> +Pd <sup>2+</sup> →C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> <sup>+</sup> +Pd <sup>1+</sup>	259	5	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> +Pd <sup>2+</sup> →C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> <sup>•</sup> +Pd <sup>2+</sup> -H	159
	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> <sup>+</sup> +HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> →C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> <sup>•</sup> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	148		C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> <sup>•</sup> +Pd <sup>2+</sup> →C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> <sup>+</sup> +Pd <sup>1+</sup>	302
3	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> +Pd <sup>2+</sup> →HSO <sub>4</sub> <sup>•</sup> +Pd <sup>1+</sup>	369	6	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> +Pd <sup>2+</sup> →C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> <sup>+</sup> +Pd <sup>1+</sup>	259
	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> +HSO <sub>4</sub> <sup>•</sup> →C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> <sup>+</sup> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	38		C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> <sup>+</sup> +Pd <sup>2+</sup> →C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> <sup>+</sup> +Pd <sup>2+</sup> H	202
2=3 C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> +Pd <sup>2+</sup> +HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> → C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> <sup>•</sup> +Pd <sup>1+</sup> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		407	5=6 C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> +2Pd <sup>2+</sup> → C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> <sup>+</sup> +Pd <sup>1+</sup> +Pd <sup>2+</sup> H		461

шій – відбувається відрив Н-атома (5) або e<sup>-</sup> (6), у наступній – шляхом відриву e<sup>-</sup> від C<sub>6</sub>H<sub>13</sub><sup>•</sup> (5) або Н від C<sub>6</sub>H<sub>14</sub><sup>+</sup> (6) утворюється карбокатион C<sub>6</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>. Сумарна реакція для механізмів (5) і (6) є однаковою і за величиною ΔH<sup>o</sup> = -460 ккал/моль термодинамічно вигіднішою за гомоліз (2) і (3).

Кореляційна залежність lgk<sub>rel</sub> від D<sub>(C<sub>i</sub>-H<sub>i</sub>)</sub>, рівн. (22), спростовує відрив іоном Pd<sup>2+</sup> атома Н від катіонів C<sub>sec</sub>-H<sup>+</sup> ряду C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, до якого входить C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, залишаючи один двостадійний механізм гетеролізу (5).

Тристадійний механізм (7), що розпочинається з двостадійного гомолізу (2) і завершується утворенням карбокатиона C<sub>6</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup> через відрив паладієм (II) e<sup>-</sup> від C<sub>6</sub>H<sub>13</sub><sup>•</sup>, описується сумарною реакцією:



яка є термодинамічно найвигіднішою, ΔH<sup>o</sup> = -709 ккал/моль, із розглянутих (1-5).

Гетероліз, що веде до утворення sec-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup> з можливою ізомеризацією в більш стабільний tert-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>, ΔH<sub>298</sub><sup>o</sup> = 152 ккал/моль проти ΔH<sub>298</sub><sup>o</sup> = 168 для sec-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup> (див. табл. 2) і рівновагою карбокатион ↔ олефін, відповідає результатам ідентифікації продуктів взаємодії алканів з Pd<sup>2+</sup> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> через швидкі та різноманітні перетворення первинних продуктів олефінів.

### Висновки

1. Показано ефективність використання кореляційного аналізу між відносними константами швидкості (k<sub>rel</sub>) і характерис-

тиками *n*-алканів (X<sub>*n*-AlkH</sub>) для реакцій від метану до декану, ряд C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, із радикалом OH<sup>•</sup> у газі та C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> у розчині Pd<sup>2+</sup> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для вивчення природи швидкості визначальних стадій.

2. Вірогідність лімітуючої реакції оцінювали за величиною коефіцієнта детермінації R<sup>2</sup> для трьох лінійних кореляцій, що описують гомоліз, який дорівнює відриву атома Н (НАТ), k<sub>rel</sub> від n<sub>sec</sub> (кількість зв'язків C<sub>sec</sub>-H), відрив електрона (ЕТ) від *n*-алкана, lgk<sub>rel</sub> – I<sub>*n*-AlkH</sub> (потенціал іонізації *n*-AlkH), чи від утвореного радикала, lgk<sub>rel</sub> – I<sub>*n*-Alk•</sub>; а також за природою зміни R<sup>2</sup> для рядів C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>.

3. Для реакції AlkH + OH<sup>•</sup> найточніше виконується кореляція k<sub>rel</sub> – n<sub>sec</sub> для рядів C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> (0,9995), C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> R<sup>2</sup> = 0,997 за n<sub>sec</sub> = 0 для C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, що відповідає механізму НАТ. Залежність lgk<sub>rel</sub> – I<sub>*n*-AlkH</sub> для C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> також описується високою точністю R<sup>2</sup> = 0,997, але не є остаточною оцінкою вірогідності відриву електрона (e<sup>-</sup>), оскільки для кореляції між lg n<sub>sec</sub> та I<sub>*n*-AlkH</sub> R<sup>2</sup> = 0,997. Розширення ряду до C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> і C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> веде не до підвищення, а до зниження точності кореляції lgk<sub>rel</sub> – I<sub>*n*-AlkH</sub>; коефіцієнт R<sup>2</sup> зменшується до 0,990 і 0,976 відповідно, що узгоджується з домінуванням НАТ для C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>. Найменша точність, R<sup>2</sup> = 0,87, виявилася для кореляції lgk<sub>rel</sub> – I<sub>*n*-Alk•</sub> у ряді C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>, що узгоджується з малою вірогідністю відриву e<sup>-</sup> від утвореного через гомоліз радикала. Розширення ряду до C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> значно підвищує точність до R<sup>2</sup> = 0,970.

4. Для системи  $\text{Pd}^{2+} - \text{H}_2\text{SO}_4$  в усьому дослідженому ряді  $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$  кореляція  $k_{\text{rel}} - n_{\text{sec}}$  виконується з невисокою точністю,  $R^2 = 0,915$ , яка дещо збільшується – до  $R^2 = 0,920$  в коротшому  $\text{C}_3 - \text{C}_{10}$ , що може свідчити про посилення внеску повільної стадії іншої природи. Дійсно, кореляція  $\lg k_{\text{rel}} - I_{\text{AlkH}}$  виконується значно точніше в ряді  $\text{C}_3 - \text{C}_{10}$ , але суттєво погіршується від  $R^2 = 0,966$  до  $R^2 = 0,858$  із розширенням до  $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ , що узгоджується з конкуренцією НАТ і ЕТ, яка стає помітною, починаючи з  $\text{C}_3\text{H}_8$ . З найвищою точністю  $R^2 = 0,972$  виконується залежність  $\lg k_{\text{rel}} - I_{\text{Alk}}$  для ряду  $\text{C}_2 - \text{C}_7$ . Аналіз трьох кореляцій свідчить про різні механізми для етану й решти алканів  $\text{C}_3 - \text{C}_{10}$ .

Для  $\text{C}_3 - \text{C}_{10}$  першою повільною реакцією, що домінує над НАТ стає ЕТ з поступовим несуттєвим зростанням його внеску зі зменшенням  $I_{n\text{-AlkH}}$  в цьому ряді. Відрив іоном  $\text{Pd}^{2+}$  електрона від  $\text{AlkH}$  вимушує протон  $\text{H}^+$ , пов'язаний із цим  $e^-$ , до пере-

ходу на ліганд – бісульфатний аніон  $\text{HSO}_4^-$  з утворенням радикала  $\text{Alk}^\bullet$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , механізм PCET (proton-coupled electron transfer). Поява карбокатиона  $\text{Alk}^+$  відбувається у третій повільній реакції відриву  $e^-$  іоном  $\text{Pd}^{2+}$  від  $\text{Alk}^\bullet$ . Отже, карбокатиони  $\text{C}_3\text{H}_7^+ - \text{C}_7\text{H}_{15}^+$  утворюються в тристадійному переносі  $e^- - \text{H}^+ - e^-$  за участі  $\text{Pd}^{2+} - \text{HSO}_4^- - \text{Pd}^{2+}$  відповідно.

Функціоналізація етану до  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  йде через дві повільні реакції відривів атома  $\text{H}$  (НАТ) і  $e^-$  (ЕТ) за участі двох  $\text{Pd}^{2+}$ .

5. Розраховані напівемпіричним методом PM7 величини ентальпії окремих реакцій  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  у системі з  $\text{Pd}^{2+}$  свідчать про найвищу термохімічну вигідність трьох послідовних відривів  $e^- - \text{H}^+ - e^-$ , що узгоджується з результатами кореляційного аналізу  $k_{\text{rel}}$  чи  $\lg(k_{\text{rel}})$  від  $X_{n\text{-AlkH}}$  для ряду  $\text{C}_3 - \text{C}_{10}$ , що вміщує  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ .

Автори висловлюють подяку професору ІнФОВ НАН України Опейді Й. за допомогу в інтерпретації отриманих даних.

### Список використаної літератури

- Волкова А., Опейда Й. Аналіз механізму реакцій  $n$ -алканів у сірчаноокислих розчинах паладію (II). *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості – 2024*. Львів, 2024. С. 61–65.
- Волкова А.К., Опейда Й.О., Аніщенко В.М. Утворення подвійних зв'язків у дегідрогенізації циклогексану. *Хімічні проблеми сьогодення*. Вінниця, 2024. С. 107.
- Волкова А., Опейда Л., Пастернак О. Механізми окисної функціоналізації зв'язків  $\text{C}-\text{H}$   $n$ -алканів у сірчаноокислих розчинах паладію (II). *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості – 2022*. Львів, 2022. С. 49–52.
- Волкова А.К., Опейда Й.О. Активація зв'язків  $\text{C}-\text{H}$  нормальних алканів у сірчаноокислих розчинах  $\text{Mn(III)} / \text{Mn(II)}$ . *Каталіз та нафтохімія*. 2021. № 32. С. 75–85. <https://doi.org/10.15407/kataliz2021.32.075>.
- Alkane Functionalization. / Editor by A.J.L. Pombeiro and M.F.C. Guedes da Silva. John Wiley & Sons Ltd, 2019. 683 p. ISBN: 9781119378808. DOI: 10.1002/9781119379256.
- Anslyn E.V., Dougherty D.A. Modern physical organic chemistry. University science books. University Science Books Sausalito, California. 2006. 1095 p. [Electronic resource]. URL: <https://uscibooks.aip.org/books/modern-physical-organic-chemistry/> (access date 27.12.2024).
- Atkinson R. Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2003. Vol. 3. P. 2233–2307. <https://doi.org/10.5194/acp-3-2233-2003>.
- Chempath S., Bell A.T. Density Functional Theory Analysis of the Reaction Pathway for Methane Oxidation to Acetic Acid Catalyzed by  $\text{Pd}^{2+}$  in Sulfuric Acid. *Journal of the American Chemical Society*. 2006. Vol. 128. No. 14. P. 4650–4657. <https://doi.org/10.1021/ja055756i>.
- Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies. Edited by Yu-Ran Luo. Taylor and Francis Group, LLC. 2007. 1688 p. <https://doi.org/10.1201/9781420007282>.
- Crabtree R.H. Aspects of methane chemistry. *Chemical Reviews*. 1995. Vol. 95. No. 4. P. 987–1007. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr00036a005>.
- Crabtree R.H. Introduction to Selective Functionalization of  $\text{C}-\text{H}$  Bonds. *Chemical Reviews*. 2010. Vol. 110. P. 575. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr900388d>.
- Dalton T., Faber T., Glorius F.  $\text{C}-\text{H}$  activation: toward sustainability and applications. *ACS Central Science*. 2021. Vol. 7. No. 2. P. 245–261. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c01413>.
- Goldberg K.I., Goldman A.S. Large-Scale Selective Functionalization of Alkanes. *Accounts of Chemical Research*. 2017. Vol. 50. P. 620–626. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.accounts.6b00621>.

Gunsalus N.J., Koppaka A., Park S.H., Bischof S.M., Hashiguchi B.G., Periana R.A. Homogeneous Functionalization of Methane. *Chemical Reviews*. 2017. Vol. 117. No. 13. P. 8521–8573. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.6b00739>.

Gunsalus N.J., Koppaka A., Hashiguchi B.G., Konnick M.M., Park S.H., Ess D.H., Periana R.A. SN2 and E2 Branching of Main-Group-Metal Alkyl Intermediates in Alkane CH Oxidation: Mechanistic Investigation Using Isotopically Labeled Main-Group-Metal Alkyls. *Organometallics*. 2020. Vol. 39. No. 10. P. 1907–1916. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00120>.

Hartwig J.F. Evolution of C–H Bond Functionalization from Methane to Methodology. *Journal of the American Chemical Society*. 2016. Vol. 138. No. 1. P. 2–24. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b08707>.

He J., Wasa M., Chan K.S., Shao Q., Yu J.-Q. Palladium-catalyzed transformations of alkyl C–H bonds. *Chemical Reviews*. 2017. Vol. 117. No. 13. P. 8754–8786. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.6b00622>.

King C.R., Rollins N., Holdaway A., Konnick M.M., Periana R.A., Ess D.H. Electrophilic Impact of High-Oxidation State Main-Group Metal and Ligands on Alkane C–H Activation and Functionalization Reactions. *Organometallics*. 2018. Vol. 37. No. 18. P. 3045–3054. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.organomet.8b00418>.

King C.R., Holdaway A., Durrant G., Wheeler J., Suaava L., Konnick M.M., Periana R.A., Ess D.H. Supermetal: SbF<sub>5</sub>-mediated methane oxidation occurs by C–H activation and isobutane oxidation occurs by hydride transfer. *Dalton Transactions*. 2019. Vol. 48. P. 17029–17036. <https://doi.org/10.1039/C9DT03564H>.

Konnick M.M., Bischof S.M., Yousufuddin M., Hashiguchi B.G., Ess D.H., Periana R.A. A Mechanistic Change Results in 100 Times Faster CH Functionalization for Ethane versus Methane by a Homogeneous Pt Catalyst. *Journal of the American Chemical Society*. 2014. Vol. 136. P. 10085–10094. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja504368r>.

Koppaka A., Gunsalus N.J., Periana R.A. “Homogeneous Methane Functionalization” chapter 12, 46 p. in book Hu B., Shekhawat D. Direct Natural Gas Conversion to Value-Added Chemicals. Pub. Location Boca Raton, Imprint CRC Press. 2020. – eBook ISBN 9780429022852.

Krämer T., Gyton M.R., Bustos I., Sinclair M.J.G., Tan Sze-yin, Wedge C.J., Macgregor S.A., Chaplin A.B. Stability and C–H Bond Activation Reactions of Palladium (I) and Platinum (I) Metalloradicals: Carbon-to-Metal H-Atom Transfer and an Organometallic Radical Rebound Mechanism. *Journal of the American Chemical Society*. 2023. Vol. 145. P. 14087–14100. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c04167>.

Labinger J.A. Alkane Functionalization via Electrophilic Activation. In: Alkane CH Activation by Single-Site Metal Catalysis. Springer, Dordrecht. 2012. P. 17–71. [https://doi.org/10.1007/978-90-481-3698-8\\_2](https://doi.org/10.1007/978-90-481-3698-8_2).

Na H., Wessel A.J., Kim Seoung-Tae, Baik Mu-Hyun, Mirica L.M. Csp<sub>3</sub>–H Bond Activation Mediated by a Pd (II) Complex under Mild Conditions. *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2024. Vol. 11. P. 4415–4423. <https://doi.org/10.1039/D4QI01017E>.

NIST Chemistry WebBook. [Electronic resource]. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (access date 27.12.2024). <https://doi.org/10.18434/T4D303>.

Niu K., Chi L., Rosen J., Björk J. C–H activation of light alkanes on MXenes predicted by hydrogen affinity. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020. Vol. 33. No. 33. P. 18622–18630. <https://doi.org/10.1039/D0CP02471F>.

Periana R.A., Bhalla G., Tenn III W.J., Young K.J.H., Liu X.Y., Mironov O., Jones C.J., Ziatdinov V.R. Perspectives on some challenges and approaches for developing the next generation of selective, low temperature, oxidation catalysts for alkane hydroxylation based on the CH activation reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004. Vol. 220. No. 1. P. 7–25. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.05.036>.

Shilov A.E., Shul'pin G.B. Activation of C–H Bonds by Metal Complexes. *Chemical Reviews*. 1997. Vol. 97. No. 8. P. 2879–2932. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr9411886>.

Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *Journal of Molecular Modeling*. 2013. Vol. 19. P. 1–32. <https://doi.org/10.1007/s00894-012-1667-x>.

Stewart J.J.P. MOPAC 2016. Stewart Computational Chemistry. Colorado Springs, USA. 2016. [Electronic resource]. URL: <http://openmopac.net/MOPAC2016.html> (access date 27.12.2024).

Volkova L.K., Opeida I.A. On the mechanisms of reactions of saturated hydrocarbons in sulfuric acid solutions of manganese(III)/manganese(II) and palladium(II) complexes. P. 313–325. *Chemical*

and biopharmaceutical technologies: collection of scientific papers / by general ed. V. Bessarabov and V. Lubenets. Tallinn: Nordic Sci Publisher, 2023. 392 p.

Zerella M., Kahros A., Bell A.T. Methane oxidation to acetic acid by Pd<sup>2+</sup> cations in the presence of oxygen. *Journal of Catalysis*. 2006. Vol. 237. P. 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.10.023>.

## References

Volkova, L., & Opeida, I. (2024). Analiz mekhanizmu reaktsii n-alkaniv u sirchanokyslykh rozchynakh paladiiu (II) [Analysis of the mechanism of reactions of n-alkanes in palladium (II) sulfuric acid solutions]. *Zbirnyk naukovykh prats "Postup v naftohazopererobnii ta naftokhimichnii promyslovosti" [Collection of scientific works "Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry (APGIP-12)"]*. Lviv, 61–65 [in Ukrainian].

Volkova, L.K., Opeida, I.A., & Anishchenko, V.M. (2024). Utvorennia podviinykh zviazkiv u dehidrohenizatsii tsykloheksanu [Formation of double bonds in the dehydrogenation of cyclohexane]. *Zbirnyk naukovykh prats VII Mizhnarodna (XVII Ukrainiska) naukova konferentsiia "Khimichni problemy sohodennia" [Collection of scientific works VII International (XVII Ukrainian) scientific conference "Current chemical problems"]*. Vinnytsia, 107 [in Ukrainian].

Volkova, L., Opeida, L., & Pasternak, O. (2022). Mekhanizmy okycnoi funktsionalizatsii zviazkiv C–H n-alkaniv u sirchanokyslykh rozchynakh paladiiu(II) [Mechanisms of oxidative functionalization the bonds of C–H n-alkanes in palladium(II) sulfuric acid solutions]. *Zbirnyk naukovykh prats "Postup v naftohazopererobnii ta naftokhimichnii promyslovosti" [Collection of scientific works "Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry (APGIP-11)"]*. Lviv, 49–52 [in Ukrainian].

Volkova, L.K. & Opeida, I.A. (2021). Aktyvatsiia zviazkiv C–H normalnykh alkaniv u sirchanokyslykh rozchynakh Mn(III)/Mn(II) [Activation of C–H bonds of normal alkanes in sulfuric acid solutions of Mn(III)/Mn(II)]. *Kataliz ta naftokhimiia [Catalysis and Petrochemistry]*, 32, 75–85. <https://doi.org/10.15407/kataliz2021.32.075> [in Ukrainian].

Pombeiro, A.J.L., & Guedes da Silva, M.F.C. (ed.). (2019). Alkane Functionalization. John Wiley & Sons Ltd. ISBN: 9781119378808. DOI: 10.1002/9781119379256 [in English].

Anslyn, E.V., Dougherty, D.A. (2006). Modern physical organic chemistry. University Science Books Sausalito, California, 1095. [Electronic resource] URL: <https://uscibooks.aip.org/books/modern-physical-organic-chemistry/> (access date 27.12.2024) [in English].

Atkinson, R. (2003). Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 2233–2307. <https://doi.org/10.5194/acp-3-2233-2003> [in English].

Chempath, S. and Bell, A.T. (2006). Density Functional Theory Analysis of the Reaction Pathway for Methane Oxidation to Acetic Acid Catalyzed by Pd<sup>2+</sup> in Sulfuric Acid. *Journal of the American Chemical Society*, 128 (14), 4650–4657. <https://doi.org/10.1021/ja055756i> [in English].

Yu-Ran, Luo. (ed.) (2007). Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies. Taylor and Francis Group, LLC. 1688. <https://doi.org/10.1201/9781420007282> [in English].

Crabtree, R.H. (1995). Aspects of methane chemistry. *Chemical Reviews*, 95, 987–1007. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr00036a005> [in English].

Crabtree, R.H. (2010). Introduction to Selective Functionalization of C–H Bonds. *Chemical Reviews*, 110, 575. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr900388d> [in English].

Dalton, T., Faber, T., Glorius, F. (2021). C–H activation: toward sustainability and applications. *ACS Central Science*, 7 (2), 245–261. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c01413> [in English].

Goldberg, K.I., Goldman, A.S. (2017). Large-Scale Selective Functionalization of Alkanes. *Accounts of Chemical Research*, 50, 620–626. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.accounts.6b00621> [in English].

Gunsalus, N.J., Koppaka, A., Park, S.H., Bischof, S.M., Hashiguchi, B.G., Periana, R.A. (2017). Homogeneous Functionalization of Methane. *Chemical Reviews*, 117, 8521–8573. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.6b00739> [in English].

Gunsalus, N.J., Koppaka, A., Hashiguchi, B.G., Konnick, M.M., Park, S.H., Ess, D.H., Periana, R.A. (2020). SN2 and E2 Branching of Main-Group-Metal Alkyl Intermediates in Alkane CH Oxidation: Mechanistic Investigation Using Isotopically Labeled Main-Group-Metal Alkyls. *Organometallics*, 39, 1907–1916. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00120> [in English].

Hartwig, J.F. (2016). Evolution of C–H Bond Functionalization from Methane to Methodology. *Journal of the American Chemical Society*, 138, 2–24. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b08707> [in English].

- He, J., Wasa, M., Chan, K. S., Shao, Q., Yu, J.-Q. (2017). Palladium-catalyzed transformations of alkyl C–H bonds. *Chemical Reviews*, 117 (13), 8754–8786. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.6b00622> [in English].
- King, C.R., Rollins, N., Holdaway, A., Konnick, M.M., Periana, R.A., Ess, D.H. (2018). Electrophilic Impact of High-Oxidation State Main-Group Metal and Ligands on Alkane C–H Activation and Functionalization Reactions. *Organometallics*, 37, 3045–3054. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.organomet.8b00418> [in English].
- King, C.R., Holdaway, A., Durrant, G., Wheeler, J., Suaava, L., Konnick, M. M., Periana, R.A., Ess, D.H. (2019). Supermetal: SbF<sub>5</sub>-mediated methane oxidation occurs by C–H activation and isobutane oxidation occurs by hydride transfer. *Dalton Transactions*, 48, 17029–17036. <https://doi.org/10.1039/C9DT03564H> [in English].
- Konnick, M.M., Bischof, S.M., Yousufuddin, M., Hashiguchi, B.G., Ess, D.H., Periana, R. A. (2014). A Mechanistic Change Results in 100 Times Faster CH Functionalization for Ethane versus Methane by a Homogeneous Pt Catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 136, 10085–10094. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja504368r> [in English].
- Koppaka, A., Gunsalus, N. J., Periana, R. A. (2020). “Homogeneous Methane Functionalization” chapter 12, 46 p. in book Hu B., Shekhawat D. Direct Natural Gas Conversion to Value-Added Chemicals. Pub. Location Boca Raton, Imprint CRC Press. – eBook ISBN 9780429022852; <https://doi.org/10.1201/9780429022852> [in English].
- Krämer, T., Gyton, M.R., Bustos, I., Sinclair, M.J.G., Tan, Sze-yin, Wedge, C.J., Macgregor, S.A., Chaplin, A.B. (2023). Stability and C–H Bond Activation Reactions of Palladium (II) and Platinum (II) Metalloradicals: Carbon-to-Metal H-Atom Transfer and an Organometallic Radical Rebound Mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 145, 14087–14100. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c04167> [in English].
- Labinger, J.A. (2012). Alkane Functionalization via Electrophilic Activation. In: Alkane CH Activation by Single-Site Metal Catalysis. Springer, Dordrecht 17–71 [https://doi.org/10.1007/978-90-481-3698-8\\_2](https://doi.org/10.1007/978-90-481-3698-8_2) [in English].
- Na, H., Wessel, A.J., Kim, Seoung-Tae, Baik, Mu-Hyun, Mirica, L.M. (2024). Csp<sub>3</sub>-H Bond Activation Mediated by a Pd (II) Complex under Mild Conditions. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 11, 4415–4423. <https://doi.org/10.1039/D4QI01017E> [in English].
- NIST Chemistry WEbBook. [Electronic resource]. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (access date 27.12.2024) <https://doi.org/10.18434/T4D303> [in English].
- Niu, K., Chi, L., Rosen, J., Björk, J. (2020). C–H activation of light alkanes on MXenes predicted by hydrogen affinity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22, 18622–18630. <https://doi.org/10.1039/D0CP02471F> [in English].
- Periana, R.A., Bhalla, G., Tenn III, W.J., Young, K.J.H., Liu, X.Y., Mironov, O., Jones, C.J., Ziatdinov, V.R. (2004). Perspectives on some challenges and approaches for developing the next generation of selective, low temperature, oxidation catalysts for alkane hydroxylation based on the CH activation reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 220, 7–25. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.05.036> [in English].
- Shilov, A.E. & Shul’pin, G.B. (1997). Activation of C–H Bonds by Metal Complexes. *Chemical Reviews*, 97, 2879–2932. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr9411886> [in English].
- Stewart, J.J.P. (2013). Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *Journal of Molecular Modeling*, 19, 1–32. <https://doi.org/10.1007/s00894-012-1667-x> [in English].
- Stewart, J.J.P. (2016). MOPAC 2016. Stewart Computational Chemistry. Colorado Springs. USA. [Electronic resource] URL: <http://openmopac.net/MOPAC2016.html> (access date 27.12.2024) [in English].
- Volkova, L.K., Opeida, I.A. (2023). On the mechanisms of reactions of saturated hydrocarbons in sulfuric acid solutions of manganese (III)/manganese (II) and palladium (II) complexes. P. 313–325. Chemical and biopharmaceutical technologies: collection of scientific papers / by general ed. V. Bessarabov and V. Lubenets. Tallinn: Nordic Sci Publisher, 392 [in English].
- Zerella, M., Kahros, A., Bell, A.T. (2006). Methane oxidation to acetic acid by Pd<sup>2+</sup> cations in the presence of oxygen. *Journal of Catalysis*, 237, 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.10.023> [in English].

Отримано: 27.01.2025

Прийнято: 14.02.2025