

КОРЕЛЯЦІЙНИЙ АНАЛІЗ ЯК ТЕСТ НА МЕХАНІЗМИ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ ЗВ'ЯЗКІВ С–Н АЛКАНІВ У СІРЧАНОКИСЛИХ РОЗЧИНАХ Pd(II) і Mn(III)

Волкова Л.К.¹, Онейда Л.І.²

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,
volkovalk@gmail.com

²Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ НАН України

Для встановлення механізмів функціоналізації зв'язку С–Н насичених вуглеводнів (AlkH) у сірчанокислих розчинах металокомплексів (Me^{n+}) використано кореляційний аналіз між субстратною селективністю – відношенням констант швидкості реакцій ($k_{\text{відн}} = k_{\text{AlkH}} / k_{n\text{-C}_5\text{H}_{12}}$, де k_{AlkH} і $k_{n\text{-C}_5\text{H}_{12}}$ – константи швидкості для AlkH і *n*-пентану ($n\text{-C}_5\text{H}_{12}$) відповідно) та їх характеристиками (X_{AlkH}) такими як: потенціал іонізації вуглеводнів (I_{AlkH}) та відповідних утворюваних радикалів $\text{Alk}^\bullet$ ($I_{\text{Alk}^\bullet}$), енергією ($D_{\text{C-H}}$) і кількістю зв'язків С–Н ($n_{\text{C-H}}$) [1-3].

Для реакцій нормальних алканів (*n*-AlkH), які мають первинні (*перв-*, primary, *p*) і вторинні (*втор-*, secondary, *s*) зв'язки С–Н, а також *ізо*-алканів (*i*-AlkH), що складаються з розгалуженого ланцюга вуглець–вуглець і мають крім *перв-* і *втор-* ще й третинні (*трет-*, tertiary, *t*) зв'язки С–Н, запропоновано, як основні, механізми активації С–Н: гомоліз (*гомо-*) і гетероліз (*гетеро-*) з утворенням $\text{Alk}^\bullet$ або Alk^+ відповідно, які відбуваються або в один елементарний акт через гомолітичний відрив атома Н чи гетеролітичний – гібрид іона $\text{H}^\bullet$, або, як представлено в табл.1, складаються з 2-х елементарних реакцій [2-3].

Таблиця 1

Реакції алканів у розчинах $\text{Me}^{n+} - \text{H}_2\text{SO}_4$, що йдуть за *гомо-* або *гетеро-*механізмами, а також відповідні до них кореляції (номери з літерою «к»), що описують залежності $k_{\text{відн}}$ або $\lg k_{\text{відн}}$

від X_{AlkH}

№	Гомоліз	№	Гетероліз
2	$\text{AlkH} + \text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Me}^{(n-1)+} + \text{AlkH}^+$	7	$\text{AlkH} + \text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Me}^{n+} - \text{H} + \text{Alk}^\bullet$
2к	$\lg k_{\text{відн}} = -a \cdot I_{\text{AlkH}} + b$	7к	$k_{\text{відн}} = a \cdot n_{\text{sec}} + b$
3	$\text{AlkH}^+ + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Alk}^\bullet$	8	$\text{Alk}^\bullet + \text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Me}^{(n-1)+} + t\text{-Alk}^+$
3к	$k_{\text{відн}} = a \cdot n_{\text{sec}} + b$	8к	$\lg k_{\text{відн}} = -a \cdot I_{\text{Alk}^\bullet} + b$
4	$\text{HSO}_4^- + \text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Me}^{(n-1)+} + \text{HSO}_4^\bullet$	9	$\text{AlkH} + \text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Me}^{(n-1)+} + \text{AlkH}^+$
4к	Реакція (4) без участі AlkH	9к	$\lg k_{\text{відн}} = -a \cdot I_{\text{AlkH}} + b$
5	$\text{AlkH} + \text{HSO}_4^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Alk}^\bullet$	10	$\text{AlkH}^+ + \text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Me}^{n+} - \text{H} + t\text{-Alk}^+$
5к	$k_{\text{відн}} = a \cdot n_{\text{sec}} + b$	10к	$k_{\text{відн}} = a \cdot n_{\text{sec}} + b$
6	$\text{AlkH} + \text{Me}^{n+} + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{Alk}^\bullet + \text{Me}^{(n-1)+} + \text{H}_2\text{SO}_4$	11	$\text{AlkH} + 2\text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Me}^{(n-1)+} + \text{Me}^{n+} - \text{H} + t\text{-Alk}^+$

Відмінність розглянутих *гомо-* від *гетеро-*механізмів полягає в участі у першому поряд з іонами Me^{n+} також бісульфатних аніонів HSO_4^- , як у переносі протона H^+ від AlkH^+ з утворенням H_2SO_4 і $\text{Alk}^\bullet$, реакція (3) в табл.1, так і в генеруванні бісульфатного радикалу $\text{HSO}_4^\bullet$ через окисацію HSO_4^- (4) з подальшим гомолізом С–Н під дією $\text{HSO}_4^\bullet$ (5). У *гетеро-*механізмах беруть участь дві частинки Me^{n+} , що може проявлятися кінетично у 2-му порядку реакції за $[\text{Me}^{n+}]$. Гомоліз (2-3) або (4-5) переважає у розчинах з сильним оксидантом Me^{n+} , який окислює *n*-AlkH і HSO_4^- до $n\text{-AlkH}^+$ і $\text{HSO}_4^\bullet$ відповідно; гетероліз (7-8) або (9-10) – у розчинах з Me^{n+} , які мають більшу спорідненість до Н-атома, ніж до електрона. Кожен із двох механізмів, як гомолізу (2-3) і (4-5), так і гетеролізу (7-8) і (9-10), описуються одним сумарним процесом (6) або (11) відповідно.

У даній роботі для реакцій AlkH у розчинах Mn^{3+} –90% H_2SO_4 і Pd(II)–94,9% H_2SO_4 при 90°C, дослідні величини $k_{\text{відн}}$ яких отримані в [4], з метою встановлення їх механізмів проаналізовано залежності $k_{\text{відн}}$ або $\lg k_{\text{відн}}$ від характеристик X_{AlkH} для визначення лінійних кореляцій з найбільшими коефіцієнтами детермінації R^2 .

Pd(II) – H_2SO_4 . Для *n*-алканів $\text{C}_2\text{--C}_{10}$ найбільш точно виконуються лінійні кореляції:

$$k_{\text{відн}} = 0,088 \cdot n_{\text{sec}} + 0,28, R^2 = 0,915 \quad (7\text{к}), \quad \lg k_{\text{відн}} = -1,40 \cdot I_{\text{S-Alk}^\bullet} + 12,24, R^2 = 0,970, \quad (8\text{к})$$

де $k_{\text{відн}}$ від n_{sec} (кількості *втор*-С–Н) і $\lg k_{\text{відн}}$ від $I_{\text{s-Alk}}$ відповідають реакціям (7–8), тобто *гетеро*-механізму, який починається з відриву Н-атома від *втор*-С–Н іоном Pd(II) з подальшим окисненням паладієм(II) радикалів *втор*- $\text{Alk}^\bullet$ до *втор*-карбокатионів з можливою ізомеризацією до більш стійких *трет*- Alk^+ [2]. Для *ізо*-алканів найбільш точно виконуються лінійні кореляції з $I_{\text{i-AlkH}}$ та n'_{sec} – кількістю *втор*-С–Н в *i*- AlkH з одним *трет*-С–Н:

$$\lg k_{\text{відн}} = -0,68 \cdot I_{\text{i-AlkH}} + 7,94, R^2=0,948 \quad (2\text{к}, 9\text{к}) \quad \text{і} \quad k_{\text{відн}} = 2,14 \cdot n'_{\text{sec}} + 4,08, R^2=0,992, \quad (3\text{к}, 10\text{к})$$

які відповідають як *гетеро*-, реакції (9-10) [3], так і *гомо*-механізму, (2-3). При цьому гетероліз (9-10) і гомоліз (2-3) починаються з одного процесу відриву електрона (9) = (2), тоді як наступний відрив від AlkH^+ атома Н іоном Pd^{2+} , реакція (10), або протона H^+ іоном HSO_4^- , (3), є різними за природою реакціями.

Mn(III) – H_2SO_4 . Як знайдено в [1] для реакцій етану, *n*-пентану, *n*-гексану, *n*-гептану і *n*-октану (C_2 , C_5 – C_8) найбільш точно виконуються лінійні кореляції:

$$\lg k_{\text{відн}} = -0,557 \cdot I_{\text{n-AlkH}} + 5,748, R^2=0,995 \quad (2\text{к}), \quad k_{\text{відн}} = 0,154 \cdot n_{\text{sec}} + 0,135, R^2=0,971, \quad (3\text{к})$$

які відповідають реакціям (2-3), *гомо*-механізму, що розпочинається з відриву сильним окисдантом манган(III), $\text{Mn}^{3+} + e \rightarrow \text{Mn}^{2+}$, $E^0 = +1,51 \text{ В}$, електрону від AlkH , з послідовним відривом протона H^+ і утворенням радикалу $\text{Alk}^\bullet$. В цій роботі для реакцій *n*- AlkH і 2-х досліджених *ізо*-алканів, 2-метилбутану й 3-метилпентану, проаналізовано кореляції:

$$n\text{-AlkH: } k_{\text{відн}} = 0,154 \cdot n_{\text{sec}} + 0,135, R^2=0,971 \quad (7\text{к}), \quad \lg k_{\text{відн}} = -0,76 \cdot I_{\text{s-Alk}} + 5,66, R^2=0,995, \quad (8\text{к})$$

$$i\text{-AlkH: } k_{\text{відн}} = 0,3 \cdot n'_{\text{sec}} + 2,1, R^2=1 \quad (7\text{к}), \quad \lg k_{\text{відн}} = 0,51 \cdot I_{\text{t-Alk}} - 2,98, R^2=1, \quad (8\text{к})$$

які відповідають гетеролізу (7-8) в табл.1 і які представлені на рис.1.

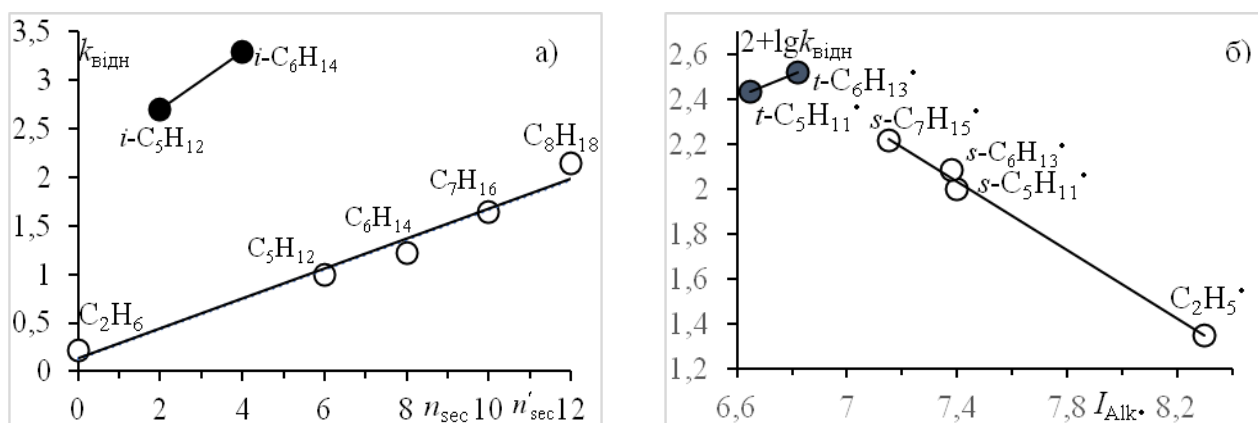


Рис. 1 Залежність субстратної селективності для реакцій *n*-алканів C_2 , C_5 – C_8 та *ізо*-алканів $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$, $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$ у розчинах Mn^{3+} – H_2SO_4 : (а) $k_{\text{відн}}$ від кількості *втор*-С–Н у *n*- AlkH (n_{sec}) та *i*- AlkH (n'_{sec}); (б) $\lg k_{\text{відн}}$ від I (в еВ) алкільних радикалів, що утворюються з *n*- AlkH ($I_{\text{s-Alk}}$) або з *i*- AlkH ($I_{\text{t-Alk}}$). Величини I взято з NIST Chemistry WebBook 25.08.2022

Для реакцій *n*- AlkH точність виконання кореляцій (2к-3к) та (7к-8к) однакова, що не дозволяє віддати перевагу гомолізу (2-3) або гетеролізу (7-8). Для 2-х *ізо*-алканів більш вірогідним може бути гетероліз (7-8) ніж гомоліз (2-3), який описується рівняннями:

$$i\text{-AlkH: } \lg k_{\text{відн}} = -0,26 \cdot I_{\text{n-AlkH}} + 3,08 \quad (2\text{к}) \quad k_{\text{відн}} = 0,3 \cdot n'_{\text{sec}} + 2,1. \quad (3\text{к})$$

Для $t\text{-C}_5\text{H}_{11}^\bullet$ і $t\text{-C}_6\text{H}_{13}^\bullet$ величина $I_{\text{t-Alk}} = (6,8 \pm 0,3) \text{ еВ}$ значно менше ніж $I_{\text{i-AlkH}} = 10,3$ і $10,0 \text{ еВ}$ для $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ й $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$, що дозволяє припустити менший енергетичний бар'єр реакції (8) ніж (2). Для встановлення *гомо*-, або *гетеро*-механізму не завжди достатньо кореляційного аналізу; суттєвих уточнень можна очікувати від використання результатів квантово-хімічних розрахунків термодинаміки елементарних реакцій.

1. Волкова Л.К., Опейда Й.О. Активация зв'язків С–Н нормальних алканів у сірчаноокислих розчинах Мп(III)/Мп(II) // Каталіз та нафтохімія. – 2021. № 32. – С. 75–85.
2. Волкова Л.К., Опейда Л.І., Пастернак О.М. Механізми окисної функціоналізації зв'язків С–Н *n*-алканів у сірчаноокислих розчинах паладію(II). Матеріали XI Міжнар. наук.-техніч. конф., 16–20 трав. 2022 р. Львів: Львівська політехніка, 2022. С. 49–52.
3. Волкова Л.К., Опейда Л.І., Пастернак О.М. XXXVII Наук. конф. з біоорган. хімії та нафтохімії, 16–17 черв. 2022 р. Вул. Мурманська 1, м. Київ, 2022. С. 261–266.
4. Рудаков Е.С., Луцык А.И. Окислительная активация насыщенных углеводородов в сернокислотных средах под действием металлокомплексов и окислителей // Нефтехимия. – 1980. – 20, № 2. – С. 163–179.

РЕАКЦІЇ РАДИКАЛІВ ОН З *n*-АЛКАНАМИ В ГАЗОВІЙ ФАЗІ Й ВОДНОМУ РОЗЧИНІ ЯК МОДЕЛІ ГОМОЛІЗУ ЗВ'ЯЗКУ С–Н

Волкова Л.К.¹, Опейда Й.О.²

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,
volkovalk@gmail.com

²Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ ім. Л.М. Литвиненка НАН України

Механізми функціоналізації зв'язків С–Н нормальних алканів (*n*-алканів, *n*-AlkH) у газовій фазі й розчинах залишаються предметом численних досліджень [1]. Для обґрунтованого вибору між механізмами гомолізу та гетеролізу С–Н запропоновано [2-4] кореляційний аналіз між кінетичними даними реакцій і характеристиками *n*-алканів ($X_{n\text{-AlkH}}$): потенціалами іонізації *n*-алканів ($I_{n\text{-AlkH}}$), відповідних їм алкільних радикалів $\text{Alk}^\bullet$ ($I_{\text{Alk}^\bullet}$), енергією ($D_{\text{C-H}}$) і кількістю зв'язків С–Н первинних (*перв-*) і вторинних (*втор-*) (n_{sec}); а також порівняння ентальпій елементарних реакцій. Дослідні дані щодо констант швидкості (k) першої повільної реакції *n*-AlkH у сірчаноокислих розчинах металокомплексів, окисників були використані для обчислення відношення цих констант:

$$k_{\text{відн}} = k_{n\text{-AlkH}} / k_{n\text{-C}_5\text{H}_{12}}, \text{ для } n\text{-C}_5\text{H}_{12} \quad k_{\text{відн}} = 1 \quad (1)$$

де $k_{\text{відн}}$ є «субстратна селективність» відносно *n*-пентана (*n*-C₅H₁₂), $k_{n\text{-AlkH}}$ і $k_{n\text{-C}_5\text{H}_{12}}$ – константи швидкості для *n*-AlkH і *n*-C₅H₁₂ відповідно. У ряду *n*-алканів C₂–C₁₀ кількість *перв*-С–Н однакова і дорівнює 6, а *втор*-С–Н зростає від 0 у етані й 2 у пропані до 16 у декані; величини $D_{\text{C-H}}$ (кДж/моль) співпадають для *перв*-С–Н у ряду C₂–C₁₀, (420±2), а також *втор*-С–Н у ряду C₃–C₁₀, (412±2), що дозволяє для реакцій гомолізу: 1) представити за принципом адитивності величину $k_{\text{відн}}$ як суму двох субстратних селективностей: $k_{(\text{C}_2\text{H}_6)\text{відн}}$, що обумовлена 6-а *перв*-С–Н у етані або у C₃–C₁₀, і $k(\text{S})_{\text{відн}}$, яка обумовлена лише *втор*-С–Н у ряду C₃–C₁₀: $k_{\text{відн}} = k_{(\text{C}_2\text{H}_6)\text{відн}} + k(\text{S})_{\text{відн}}$; $k(\text{S})_{\text{відн}} = k_{\text{відн}} - k_{(\text{C}_2\text{H}_6)\text{відн}}$; 2) використати лінійні кореляції $k_{\text{відн}} - n_{\text{sec}}$, $k(\text{S})_{\text{відн}} - n_{\text{sec}}$ як тест на гомолітичний розрив зв'язку *втор*-С–Н.

У цій роботі кореляційний аналіз використано для реакцій гідроксильних радикалів $\text{OH}^\bullet$ з *n*-AlkH у газовій фазі та водному розчині, для яких доведено гомоліз зв'язку С–Н у швидкість-визначальній стадії:



У табл.1 для реакцій (2) у газі й воді наведені величини дослідних констант швидкості другого порядку (k_2), розрахованих $k_{\text{відн}}$, рівн. (1), $k(\text{S})_{\text{відн}}$, а також характеристики *n*-алканів.

У табл. 2 порівняно величини коефіцієнтів детермінації R^2 для лінійних кореляцій:

$$k_{\text{відн}} - n_{\text{sec}}, k(\text{S})_{\text{відн}} - n_{\text{sec}}, \lg k_{\text{відн}} - D_{\text{C-H}}, \lg k_{\text{відн}} - I_{n\text{-AlkH}}, \lg k(\text{S})_{\text{відн}} - I_{n\text{-AlkH}}.$$