

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:

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

Таблиця 1

Константи швидкості k_2 (л·моль⁻¹·с⁻¹) [5] та величини $k_{\text{відн}}$ і $k(\text{S})_{\text{відн}}$ для реакцій $n\text{-AlkH} + \text{OH}^\bullet$ у газі й воді при 20-25°C; а також потенціали іонізації ($I_{n\text{-AlkH}}$) та кількість втор-С-Н ($n_{\text{сес}}$)

$n\text{-AlkH}$	I , eV*	$n_{\text{сес}}$	газова фаза			водний розчин		
			$k_2 \cdot 10^{-8}$	$k_{\text{відн}}$	$k(\text{S})_{\text{відн}}$	$k_2 \cdot 10^{-8}$	$k_{\text{відн}}$	$k(\text{S})_{\text{відн}}$
CH ₄	12,61	0	0,056	$25 \cdot 10^{-4}$	—	1,3	0,11	—
C ₂ H ₆	11,52	0	1,8	0,08	0	3,7	0,31	0
C ₃ H ₈	10,94	2	7,4	0,33	0,25	7,8	0,66	0,34
C ₄ H ₁₀	10,53	4	14,8	0,66	0,58	10,2	0,86	0,55
C ₅ H ₁₂	10,28	6	22,5	1	0,92	11,9	1	0,69
C ₆ H ₁₄	10,13	8	35,5	1,58	1,50	13,7	1,15	0,84
C ₇ H ₁₆	9,93	10	44,0**	1,95	1,87	16	1,34	1,03
C ₈ H ₁₈	9,8	12	52,5	2,33	2,25	18,9	1,58	1,28
C ₉ H ₂₀	9,71	14	64,4**	2,86	2,78	*NIST Chemistry		
C ₁₀ H ₂₂	9,65	16	68,6**	3,05	2,97	WEbBook 25.08.2022		

** Atkinson R., Aschmann S.M, Capter W.P.L., Winer A.M, Pitts J.N., Jr. Kinetics of the Reactions of OH Radicals with n -Alkanes at 299 ± 2 K // Int. J. Chem. Kinet. – 1982. – Vol.14. – P. 781-788.

Таблиця 2

Величини R^2 для кореляцій $k_{\text{відн}}$, $k(\text{S})_{\text{відн}}$ або $\lg k_{\text{відн}}$, $\lg k(\text{S})_{\text{відн}}$ від $n_{\text{сес}}$, $D_{\text{C-H}}$ та I за даними реакцій (2) у газовій фазі й водному розчині

$n\text{-AlkH} + \text{OH}^\bullet$, газ; рис.1, лінії 1,3,6					$n\text{-AlkH} + \text{OH}^\bullet$, вода; рис.1, лінії 2,5,7				
$k - n_{\text{сес}}$	$k(\text{S}) - n_{\text{сес}}$	$\lg k - D$	$\lg k - I$	$\lg k(\text{S}) - I$	$k - n_{\text{сес}}$	$k(\text{S}) - n_{\text{сес}}$	$\lg k - D$	$\lg k - I$	$\lg k(\text{S}) - I$
0,993	0,993	0,999, 1	0,979, 3	0,992, 6	0,983	0,983	0,986, 2	0,993, 5	0,996, 7

Для газофазної реакції в ряду від етану до декану найбільш точно виконуються кореляції $k_{\text{відн}} - n_{\text{сес}}$ і $k(\text{S})_{\text{відн}} - n_{\text{сес}}$, що узгоджується з гомолізом переважно втор-С-Н, оскільки розрив зв'язку С-Н визначається $D_{\text{C-H}}$. Для реакцій $\text{C}_1\text{--C}_3$ найбільш точно виконуються як кореляції $\lg k_{\text{відн}} - D_{\text{C-H}}$, рис. (1а) лінія 1, табл.2; так і $\lg k_{\text{відн}} - I$, рис. (1б) лінія 4 $R^2=0,996$.

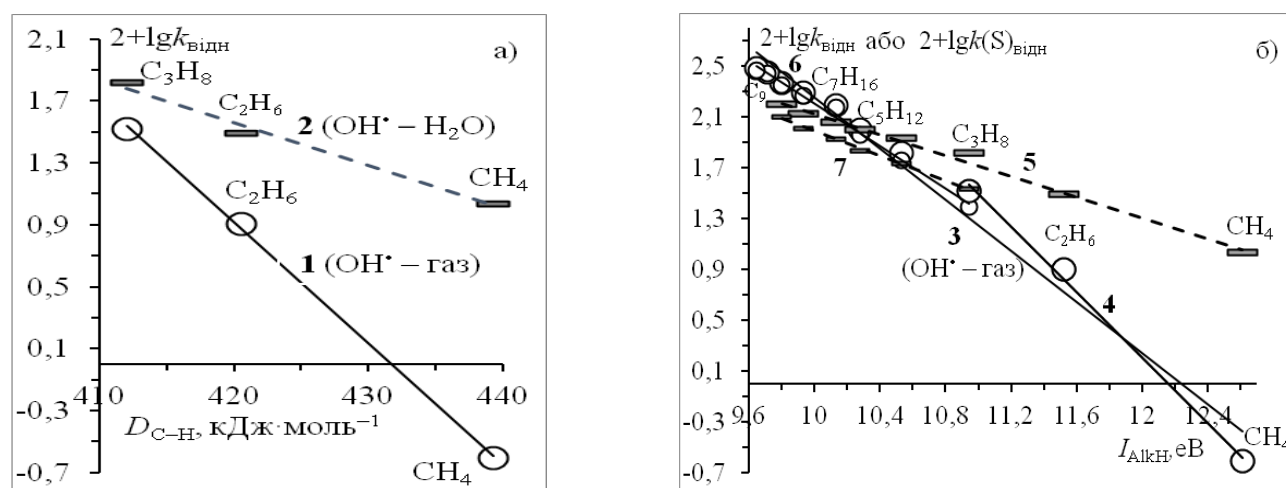


Рис.1 Кореляції субстратної селективності від характеристик n -алканів $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ у реакціях $n\text{-AlkH} + \text{OH}^\bullet$ у газі (світлі кола) і у воді (сірі прямокутники, штрих-лінія): а) $\lg k_{\text{відн}} - D_{\text{C-H}}$, лінії 1 – газ, 2 – вода; б) $\lg k_{\text{відн}} - I_{n\text{-AlkH}}$, лінії 3, 4 – газ, 5 – вода; $\lg k(\text{S})_{\text{відн}} - I_{n\text{-AlkH}}$, 6 – газ, 7 – вода.

Для водного розчину у ряду від метану до октану лінійні кореляції $\lg k_{\text{відн}}$ і $\lg k(S)_{\text{відн}}$ з потенціалом іонізації, рис. (16) лінії 5 і 7 відповідно, виконуються найбільш точно, табл.2, що узгоджується з відривом електрона у реакції, яка лімітує швидкість.

Висновки. 1) У газофазній реакції *n*-алканів з $\text{OH}^\bullet$ для рядів $\text{C}_3\text{--C}_{10}$ і $\text{C}_1\text{--C}_3$ відбувається гомоліз C--H з утворенням *втор*- $\text{Alk}^\bullet$ для $\text{C}_3\text{--C}_{10}$ і *перв*- $\text{Alk}^\bullet$ для $\text{C}_1\text{--C}_2$, що обумовлює високу селективність, $k_{\text{C}_{10}\text{H}_{22}}/k_{\text{CH}_4}=1220$ і $k_{\text{C}_2\text{H}_6}/k_{\text{CH}_4}=32$, коли за репер береться метан, в якого величина $D_{\text{C--H}}=439,3$ кДж·моль⁻¹. 2) У випадку води для ряду $\text{C}_1\text{--C}_8$ важливим є відрив електрона від *n*- AlkH радикалом $\text{OH}^\bullet$ і утворення іона гідроксилу OH^- ; завдяки перебігу у клітці розчинника [5], наступна реакція є $n\text{-AlkH}^+ + \text{OH}^-$, яка призводить також до утворення $\text{Alk}^\bullet$ і H_2O . Процес функціоналізації у випадку елементарної гомолітичної реакції C--H є більш селективним, ніж коли він відбувається як послідовний перенос електрона і протона.

1. Hartwig J. F. Evolution of C–H Bond Functionalization from Methane to Methodology // J. Am. Chem. Soc. – 2016. – 138, N1. – Р. 2–24.

2. Волкова Л.К., Опейда Й.О. Активация зв'язків C–H нормальних алканів у сірчаноокислих розчинах Mn(III)/Mn(II) // Каталіз та нафтохімія. – 2021. – № 32. – С. 75–85.

3. Волкова Л.К., Опейда Л.І., Пастернак О.М. Механізми окисної функціоналізації зв'язків C–H *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.

4. Волкова Л.К., Опейда Л.І., Пастернак О.М. Механізми окисної функціоналізації зв'язків C–H ізо-алканів у сірчаноокислих розчинах паладію(II). XXXVII Наук. конф. з біоорган. хімії та нафтохімії, 16–17 черв. 2022 р. Київ, 2022. С. 261–266.

5. Рудаков Е.С., Волкова Л.К. Эффект клетки в реакциях отрыва атома водорода от алканов $\text{RH}+\text{OH}$, $\text{RH}+\text{Cl}$, $\text{RH}+\text{Br}$ // Химическая физика. –1986. – Т.5, №1 – С. 45-53.

СИСТЕМА Gd–Ge–Sb ПРИ 600°C

Данкевич Р.В., Токайчук Я.О., Гладшевський Р.Є.

Львівський національний університет імені Івана Франка, roman.dankevych@lnu.edu.ua

Ізотермічний переріз діаграми стану потрібної системи Gd–Ge–Sb при 600°C побудовано в повному концентраційному інтервалі методами рентгенофазового, рентгеноструктурного та рентгеноспектрального аналізів.

Зразки для дослідження синтезували електродуговим сплавлянням наважок вихідних компонентів (з вмістом основного компонента не менше 99,9 мас.%) в атмосфері аргону, гомогенізували у вакуумованих кварцових ампулах при 600°C впродовж 720 годин, які загартовували у холодній воді. Втрати маси під час синтезу та термічної обробки сплавів не перевищували 1 мас.%.

Рентгенівський фазовий та структурний аналізи проводили за дифрактограмами полікристалічних зразків, одержаними на дифрактометрах ДРОН 2.0М (проміння Fe K α) і STOE Stadi P (проміння Cu K α_1). Елементний та кількісний склад індивідуальних фаз окремих зразків визначали за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega3 LMU. Уточнення параметрів кристалічної структури за дифракційними даними полікристалічних зразків здійснювали методом Рітвельда, використовуючи пакет програм FullProf Suite [1].

В результаті рентгенофазового аналізу синтезованих сплавів у подвійних системах Gd–Ge та Gd–Sb, що обмежують досліджувану потрібну, підтверджено існування при 600°C 12 бінарних сполук: GdGe_3 (структурний тип (CT) DyGe_3), Gd_3Ge_5 (Y_3Ge_5), $\text{GdGe}_{1,5}$ (AlB_2), Gd_3Ge_4 (Gd_3Ge_4), GdGe (TII), $\text{Gd}_{11}\text{Ge}_{10}$ ($\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$), Gd_5Ge_4 (Sm_5Ge_4), Gd_5Ge_3 (Mn_5Si_3), Gd_2Sb_5 (Dy_2Sb_5), GdSb (NaCl), Gd_4Sb_3 (Th_3P_4) та Gd_5Sb_3 (Mn_5Si_3). Між ізоструктурними сполуками Gd_5Ge_3 і Gd_5Sb_3 (CT Mn_5Si_3 , символ Пірсона (СП) *hP16*, просторова група (ПГ) $P6_3/mcm$) утворюється неперервний ряд твердих розчинів. На основі бінарних германідів $\text{Gd}_{11}\text{Ge}_{10}$ і