

УДК 541.127; 547.21; 546.226-325; 546.881.5

ВПЛИВ КИСЛОТНОСТІ СЕРЕДОВИЩА НА ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЙ ВУГЛЕВОДНІВ В СІРЧАНОКИСЛИХ РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОФІЛІВ

Волкова Л.К.¹, Опейда Й.А.²

¹Інститут Фізико-Органічної Хімії і Вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України, Відділ хімії вугілля, м. Київ, Україна, e-mail: volkovalk@gmail.com

² Відділення Фізико-Хімії Горючих Копалин ІнФОВ НАН України ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Львів, Україна, e-mail: opeida_i@i.ua

В сірчанокислотних розчинах метаванадієвої кислоти HVO_3 при $60\text{ }^\circ\text{C}$ кінетичним розподільчим методом вивчено реакції насичених вуглеводнів (RH). Для системи $HVO_3-H_2SO_4$ на прикладі 2,3-диметилбутану показано, що в інтервалі концентрацій (84–90) % H_2SO_4 константи швидкості (k) зростають \sim в 60 разів і виходять на плато при 92 % H_2SO_4 . Кислотно-каталітичний характер реакцій вуглеводнів в розчинах $HVO_3-H_2SO_4$ порівняно з впливом середовища на такі реакції в сірчанокислотних розчинах інших реагентів: 1-адамтанол; азотна кислота; комплекси хрому (6^+), ртуті (2^+), паладію (2^+), платини (3^+); формальдегід; пероксидисульфат амонію або пероксид водню; а також в розчинах самої сірчаної кислоти. Реакції RH в системах реагент – H_2SO_4 поділяються на дві групи відповідно до нахилу (m_0) залежності в координатах $\lg k - H_0$ (функція кислотності Гаммета). В одній $m_0 \sim 1$, в другій $1,3 \leq m_0 < 4$, що визначається природою активної частинки, яка утворюється при взаємодії реагенту з сірчаною кислотою.

Ключові слова: вуглеводні, сірчана кислота, метаванадієва кислота, кислотний каталіз, функція кислотності, електрофіл

EFFECT OF MEDIUM ACIDITY ON THE RATE OF HYDROCARBONS REACTIONS IN THE SULFURIC ACID SOLUTIONS OF ELECTROPHILES

Volkova L.K.¹, Opeida I.A.²

¹ L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine, Department of coal chemistry Kyiv, Ukraine, e-mail: volkovalk@gmail.com

² Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels L.M.Litvinenko InPOCC of the NAS of Ukraine, Lviv, Ukraine, e-mail: opeida_i@i.ua

In the sulfuric acid solutions of metavanadium acid HVO_3 at $60\text{ }^\circ\text{C}$ the reactions of saturated hydrocarbons (RH) was studied by kinetic distribution method. For the system $HVO_3-H_2SO_4$ in the example of 2,3-dimethylbutane it is shown that in the concentration range (84 – 90) % H_2SO_4 the rate constants (k) increase \sim 60 times and reach the plateau at 92 % H_2SO_4 . Acid-catalysis of hydrocarbons reactions in solutions $HVO_3-H_2SO_4$ compared with the influence of the medium in sulfuric acid solutions of other reagents: 1-adamantanol; nitric acid; chromium (6^+), mercury (2^+), palladium (2^+), platinum (3^+) complexes; formaldehyde; ammonium peroxydisulfate or hydrogen peroxide; as well as in solutions of the sulfuric acid. RH reactions in solutions of reagent – H_2SO_4 are divided into two groups according to the slope (m_0) of the dependence in the coordinates $\lg k - H_0$ (acidity function of the Hammett). In one $m_0 \sim 1$, in the second $1,3 \leq m_0 < 4$, which is determined by the nature of the active species formed by the interaction of the reagent with sulfuric acid.

Key words: hydrocarbons, sulfuric acid, metavanadium acid, acid catalysis, acidity function, electrophile

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ В СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОФИЛОВ

Волкова Л.К.¹, Опейда Й.А.²

¹ Институт Физико-Органической Химии и Углекимиим им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Отдел химии угля, г Киев, Украина, e-mail: volkovalk@gmail.com

² Отделение Физико-Химии Горючих Ископаемых ИнФОУ им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г Львов, Украина, e-mail: opeida_i@i.ua

В сернокислотных растворах метаванадиевой кислоты HVO_3 при $60^\circ C$ кинетическим распределительным методом изучены реакции насыщенных углеводородов (RH). Для системы $HVO_3-H_2SO_4$ на примере 2,3-диметилбутана показано, что в интервале концентраций (84-90)% H_2SO_4 константы скорости (k) растут ~ в 60 раз и выходят на плато при 92% H_2SO_4 . Кислотно-каталитический характер реакций углеводородов в растворах $HVO_3-H_2SO_4$ по сравнению с влиянием среды на такие реакции в сернокислых растворах других реагентов: 1 адамантанол; азотная кислота, комплексы хрома (6^+), ртути (2^+), палладия (2^+), платины (3^+); формальдегид; пероксидисульфат аммония или пероксид водорода, а также в растворах самой серной кислоты. Реакции RH в системах реагент - H_2SO_4 делятся на две группы в соответствии с наклоном (m_0) зависимости в координатах $lgk - H_0$ (функция кислотности Гаммета). В одной $m_0 \sim 1$, во второй $1,3 \leq m_0 < 4$, что определяется природой активной частицы, образуется при взаимодействии реагента с серной кислотой.

Ключевые слова: углеводороды, серная кислота, метаванадиевая кислота, кислотный катализ, функции кислотности, электрофил

Соединения ванадия (+5) широко используются в каталитическом жидкофазном окислении насыщенных углеводородов (RH) пероксидом водорода [1-2], а также представлены в группе комплексов «металл оксо», ответственных за гидрокселирование связей C-H [3], в гетерогенном катализе для селективного окисления алканов и других органических субстратов [4], в биохимических процессах [5] и в химической промышленности, например в многотоннажном производстве серной кислоты.

Ранее изучена активность сернокислотных растворов метаванадиевой кислоты (HVO_3) в окислении углеводородов ароматических (ArH) [6] и насыщенных, в основном циклоалканов (c -RH) и зависимость скорости реакций c -RH от температуры [7]. В [8] изучены изоалканы. Найдено [7-8], что при (30 – 90) °C в реакциях цикло- и изоалканов в растворах $(0,6 - 6) \cdot 10^{-2}$ моль·кг⁻¹ $HVO_3 - 93\% H_2SO_4$ кинетика описывается 1-м порядком по [RH]; эффективная жидкофазная константа скорости псевдопервого порядка (k_1) обратно пропорциональна исходной концентрации субстрата ($[RH]_0$) при $[RH]_0 > 1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ и не зависит от $[RH]_0$ в области $[RH]_0 \leq 1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹. При этом в конкурентном окислении R_1H и R_2H отношение их констант скорости не зависит от $[R_iH]_0$ во всей изученной области концентраций R_iH . Обратно пропорциональную зависимость k_1 от $[RH]_0$ можно объяснить снижением стационарной концентрации предполагаемой активной частицы тримера ванадия(+5), обозначим для краткости V_3O_2 , при $[RH]_0 > 1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹.

Цель исследования: Изучение влияния кислотности среды на кинетику реакций 2,3-диметилбутана в растворах $\text{HVO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ и сравнение их с реакциями углеводородов с другими реагентами в сернокислотных растворах и в самой серной кислоте для установления природы активной частицы – непосредственного реагента и механизма активации связи С–Н.

Материалы и методы исследования.

Использовали реагенты квалификации "х.ч.": концентрированную серную кислоту и метаванадиевую кислоту; субстраты – хроматографически чистые RH. Растворы $\text{HVO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ готовили по методике [7, 8].

Кинетические измерения и их обработка. Кинетику реакций RH в растворах $\text{HVO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ изучали кинетическим распределительным методом (КРМ) Рудакова [9] с ГЖХ-контролем убыли RH в газовой фазе над раствором:

$$-(d[\text{RH}]_G / d\tau) = k_\lambda \cdot [\text{RH}]_G, \quad k_1 = k_\lambda \cdot (1 + \alpha \cdot \lambda), \quad k = k_1 / [\text{HVO}_3]^n, \quad (1)$$

где k_λ – наблюдаемая константа скорости псевдопервого порядка; k_1 – жидкофазная константа скорости первого порядка; k – жидкофазная константа (n+1)-порядка; $\alpha = [\text{RH}]_G / [\text{RH}]_L$ – коэффициент равновесного распределения RH между газовой фазой (G) и сернокислотным раствором (L), который не зависит от концентрации в растворе метаванадиевой кислоты при $[\text{HVO}_3] = (0,6 - 7) \cdot 10^{-2}$ моль·кг⁻¹; $\lambda = V_G / V_L$ – отношение объемов двух фаз в закрытом термостатируемом реакторе, который интенсивно встряхивается, внутренний стандарт – метан. Значения константы k_λ находили по убыли [RH] (концентрации в газовой фазе) по уравнению:

$$\ln[\text{RH}] = -k_\lambda \cdot \tau + \text{const}. \quad (2)$$

Изучены реакции с двумя (или более) одновременно реагирующими RH (конкурентный вариант КРМ), что позволяет определить отношение наблюдаемых констант ($k_{\lambda, \text{отн}}$) и далее отношение констант k_{R1H} / k_{R2H} :

$$k_{\lambda, \text{отн}} = (k_{\lambda, R1H} / k_{\lambda, R2H}), \quad k_{\text{отн}} = (k_{R1H} / k_{R2H}) = [k_{\lambda, R1H} \cdot (1 + \alpha_{R1H} \cdot \lambda)] / [k_{\lambda, R2H} \cdot (1 + \alpha_{R2H} \cdot \lambda)]. \quad (3)$$

Алканы анализировали хроматографически (детектор пламенно-ионизационный, неподвижная фаза 5 % SE-30 на носителе Chromaton N-AW, силохром С-120 и С-80).

Коэффициенты распределения. Для перехода от наблюдаемых констант k_λ к константам скорости k_1 и k в жидкой фазе необходимы данные о коэффициентах

распределения. Поскольку опытные значения α для 2,3-диметилбутана в изученных в работе растворах серной кислоты отсутствуют, оценку α проводили по интерполяционным зависимостям, как в [7-8], опираясь на экспериментальные значения α для RH в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ в интервале от 0 до 100 % H_2SO_4 при 10 – 98 °С [9-10]. Полученные при 60 °С для 2,3-диметилбутана величины α приведены в табл.1.

Таблица 1. Значения α для 2,3-диметилбутана при 60 °С.

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$, в мас. %	84,2	87,1	90,1	93,0
α	77	54	32	18

Результаты исследования.

В данной работе кинетические измерения для 2,3-диметилбутана (2,3-ДМБ) проведены при $[\text{RH}]_0 \leq 1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹.

Порядок реакции по метаванадиевой кислоте. В растворах $\text{HVO}_3 - 93\% \text{H}_2\text{SO}_4$ порядок реакции (n) по концентрации метаванадиевой кислоты при 60 °С изучали на примере 2,3-диметилбутана. Концентрированные растворы ($[\text{HVO}_3] \cdot 10^2 = 6,67, 6,42, 5,18$ и $4,77$ моль·кг⁻¹) готовили по навеске HVO_3 , остальные – их разбавлением 93 %-ной серной кислотой. Величины k_λ во всех опытах измеряли при $\lambda = 1$. Величины k_1 для 2,3-ДМБ в зависимости от $[\text{HVO}_3]$ изменяются следующим образом, см. табл.2.

Таблица 2. Величины k_1 для 2,3-ДМБ в зависимости от $[\text{HVO}_3]$.

$[\text{HVO}_3] \cdot 10^2$, моль·кг ⁻¹	6,67	5,18	2,77	2,03	0,89	0,67	0,61
$k_1 = k_\lambda \cdot (1 + \alpha_{2,3\text{-ДМБ}} \cdot \lambda) \cdot 10^2$, с ⁻¹	4,0	2,7	1,2	0,84	0,21	0,14	0,09

Такое изменение константы k_1 с концентрацией HVO_3 хорошо описывается уравнением:

$$k_1 = k \cdot [\text{HVO}_3]^n. \quad (4)$$

При этом $n = 1,52$ (коэффициент детерминации $R^2 = 0,993$); $k_{2,3\text{-ДМБ}} = 2,6 \text{ кг}^{1,52} \cdot \text{моль}^{-1,52} \cdot \text{с}^{-1}$. По данным [7] для циклогексана получено $n = 1,61$, $k_{\text{C-C}_6\text{H}_{12}} = (0,7 \pm 0,1) \text{ кг}^{1,61} \cdot \text{моль}^{-1,61} \cdot \text{с}^{-1}$.

Влияние кислотности. Убыль RH наблюдали в сернокислотных растворах HVO_3 лишь начиная с $[\text{H}_2\text{SO}_4] \geq 84$ мас. %. Отметим, что в системах с меньшей кислотностью $\text{HVO}_3 - (54 - 70)\% \text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{HVO}_3 - 51\% \text{HClO}_4$ насыщенные углеводороды не окисляются. Зависимость

скорости реакции RH от кислотности среды изучена при 60 °С в растворах $(4,49 - 5,18) \cdot 10^{-2}$ моль·кг⁻¹ HVO₃ – (84 – 93) мас. % H₂SO₄ на примере реакции 2,3-диметилбутана, см. табл.3.

Таблица 3. Зависимость скорости реакции RH от кислотности среды на примере реакции 2,3-диметилбутана.

[H ₂ SO ₄], мас. %	84,2	87,1	90,1	92,7	92,7
k , кг ^{1,52} ·моль ^{-1,52} ·с ⁻¹	< 0,03	0,35	2,0	2,4	2,2

В растворе $4,67 \cdot 10^{-2}$ моль·кг⁻¹ HVO₃ – 92,7 % H₂SO₄ константа $k = 2,4$ измерена в условиях конкурентного окисления смеси 2,3-диметилбутана, 2-метилбутана и 2-метилгексана; остальные величины k получены в индивидуальном окислении 2,3-ДМБ. Для реакции в растворе 84,2 %-ной серной кислоты (наименьшей концентрации H₂SO₄) КРМ позволяет определить лишь верхний предел константы скорости. Константа скорости реакции для 2,3-ДМБ растет не менее чем в 60 раз в интервале от 84 % до 90 % H₂SO₄ и при 92 % H₂SO₄ выходит на плато. Наклоны зависимостей в координатах $\lg k$ от функции кислотности Гаммета H_0 [11], $(\Delta \lg k / \Delta H_0)$, и $\lg k$ от функции кислотности H_R [12], $(\Delta \lg k / \Delta H_R)$, в области линейности до плато оцениваются по трем измерениям как $\leq 2,1$ и $\leq 1,2$ соответственно. Использование величин H_0 при 60 °С [13] вместо H_0 при 25 °С [12] не сказывается на величине наклонов.

Кислотно-каталитический характер реакций углеводородов в системе HVO₃ – H₂SO₄.

Сравнение с сернокислотными растворами других реагентов. Для определения природы непосредственного реагента – активной частицы – в реакциях углеводородов в сернокислотных растворах ванадия(5+), наряду с анализом литературных данных о составе этих растворов [14-17], информативным является изучение зависимости скорости реакций от кислотности среды, для описания которой преимущественно используют уравнения:

$$\lg k = C_0 - m_0 \cdot H_0, \quad (5a)$$

$$\lg k = C_R - m_R H_R, \quad (5б)$$

где k – константа скорости; H_0 и H_R – функции кислотности, характеризующие способность кислотных растворов (а) протонировать реагент (функция Гаммета H_0), и (б) превращать спирты в карбокатионы (H_R); $m_0 = -(\Delta \lg k / \Delta H_0)$, $m_R = -(\Delta \lg k / \Delta H_R)$ – наклоны, а C_0 , C_R – отсекаемые на оси ординат отрезки для зависимостей (5a) и (5б) соответственно.

Как отмечено выше, для реакций в системе $\text{HVO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ наклоны этих зависимостей m_0 и m_R больше 1, особенно в координатах $\Delta \lg k - \Delta H_0$, что свидетельствует о значительном кислотно-каталитическом влиянии среды на реакции RH с комплексами ванадия(5+).

В табл. 4 для сравнения приведены данные по влиянию среды в реакциях RH и ароматических углеводородов (ArH) в сернокислотных растворах с реагентами: 1-адамантанол (AdOH), азотная (HNO_3) и HVO_3 кислоты, комплексы хрома(6+) и ртути(2+), формальдегид (CH_2O), комплексы палладия(2+) и платины(3+), пероксидисульфат аммония или пероксид водорода; и в самой серной кислоте (H_2SO_4 – реагент). Для этих систем рассмотренные реакции бензола и алкилбензолов зафиксированы при $[\text{H}_2\text{SO}_4] \geq 57\%$, тогда как изо- и циклоалканов – в более кислой среде при $[\text{H}_2\text{SO}_4] \geq 84\%$, за исключением растворов хрома(6+), где окисление RH зафиксировано уже в 40 % H_2SO_4 . Реакции в концентрированной серной кислоте и в системах, содержащих комплексы Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{3+} , изучены при 90 °С, остальные при 25 – 70 °С. Системы реагент – H_2SO_4 в табл. 1 представлены в виде 2-х групп, отличающихся значением m_0 : 1) системы с 1-й по 7-ю, $m_0 > 1$, 2) с 8-й по 10-ю, $m_0 \sim 1$.

Согласно [18] в растворах $\text{AdOH} - \text{H}_2\text{SO}_4$ протонирование AdOH и последующее отщепление воды приводят к образованию 1-адамантильного карбокатиона (Ad^+), который, по данным [19], является непосредственным реагентом в реакциях с ArH и с RH . Одним из результатов, подтверждающих этот вывод, являются наклоны зависимостей (5а) и (5б), найденные для реакций в растворах $\text{AdOH} - \text{H}_2\text{SO}_4$. Использование для описания данных о влиянии кислотности на скорость реакции как аренов, так и циклоалканов функции H_0 дает $m_0 = 1,4 - 1,5$, тогда как использование H_R дает наклоны более близкие к единице $m_R = 0,8 - 0,9$ (табл. 1), что позволяет представить общее кинетическое уравнение в виде:

$$-(d[\text{RH}] / d\tau) = k \cdot [\text{RH}] [\text{AdOH}] \cdot h_R . \quad (6)$$

Генерирование нитроний катиона NO_2^+ в растворах $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ [9] и VO_2^+ –диоксокациона ванадия(5+) и других комплексов ванадия(5+) в $\text{HVO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ [14-17] обусловлено протонированием соответственно HNO_3 и HVO_3 и последующей их дегидратацией, что позволяет применить к этим некарбокатионным частицам, как и к карбокатиону Ad^+ в системе $\text{AdOH} - \text{H}_2\text{SO}_4$, функцию кислотности H_R . В этих двух системах рост констант скорости с ростом $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ достигает максимума (в случае NO_2^+) или завершается выходом на плато (комплексы V^{5+}), а величины наклонов, приведенные в табл. 1, рассчитаны на участках до максимума или плато.

Таблица 4. Влияние кислотности среды на реакции субстратов RH и ArH в системах реагент – серная кислота и в самой серной кислоте¹⁾

№	Реагент	[H ₂ SO ₄]	El ²⁾	Субстрат, T в °C	m ₀ ³⁾	m _R ⁴⁾
1	1-адамтанол	85–94	Ad ⁺ [19]	<i>c</i> -C ₆ H ₁₂ , 70	1,5±0,1	0,8±0,1
		66–78	Ad ⁺ [19]	CH ₃ C ₆ H ₅ , 30	1,4±0,2	0,9±0,1
2	HNO ₃	86–92	NO ₂ ⁺ [9]	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀ , <i>c</i> -C ₆ H ₁₂ , 25	1,5 ^{5,6)}	0,8–0,9 ⁵⁾
3	HVO ₃	84–90	V ₃ O ₂	2,3-диметилбутан, 60	≤ 2,1 ⁵⁾	≤ 1,2 ⁵⁾
		57–65	VO ₂ ⁺ [6]	CH ₃ C ₆ H ₅ , CD ₃ C ₆ D ₅ , C ₂ H ₅ C ₆ H ₅ , 30	1,6±0,1 ⁵⁾	0,8±0,1 ⁵⁾
4	H ₂ CrO ₄	45–	HCrO ₃ ...	<i>c</i> -C ₆ H ₁₂ , <i>c</i> -C ₅ H ₁₀ , ⁷⁾ 25	1,6 ⁶⁾	0,8 ⁶⁾
		60,3 [9]	HSO ₄ [9, 20]	метилциклогексан ⁷⁾	1,5 ⁶⁾	0,7 ⁶⁾
5	H ₂ SO ₄	84– 99,5	SO ₃ H ⁺ [9]	<i>c</i> -C ₆ H ₁₂ , 90	1,3±0,2	–
				2,2,4- триметилпентан	1,5±0,1	
				Метилциклогексан	1,6±0,1	
				<i>i</i> -C ₄ H ₁₀ , <i>i</i> -C ₅ H ₁₂	1,7±0,1	
6	Hg(SO ₄) ₂	87–93	Hg(OSO ₃ H) ₂ [9]	метилциклопентан, 90	2,4 ⁶⁾	1,4 ⁶⁾
7	Формальдегид CH ₂ O	88,8– 93	CH ₂ OH ⁺ [21]	<i>c</i> -C ₆ H ₁₂ , 25	3,4 ⁸⁾	1,8 ⁸⁾
		60,2– 80		C ₆ H ₆ , 25	1,3 ⁸⁾	0,8
8	PdSO ₄	86,7– 96	Комплексы Pd ²⁺ [20]	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀ , <i>i</i> -C ₅ H ₁₂ , 90	0,9 – 1,0	–
		80–95		<i>c</i> -C ₆ H ₁₂ , 90	1,2	–
9	Pt ³⁺ – сульфат	86–93	Pt ³⁺ [9, 20]	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀ , 90	1,0	–
10	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ или H ₂ O ₂	90–96	H ₃ O ₂ ⁺ [9, 20]	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂ , <i>n</i> -C ₆ H ₁₄ , <i>c</i> -C ₆ H ₁₂ , 90	0,8	–

¹⁾Концентрация H₂SO₄ в мас.%. ²⁾El – предполагаемая активная частица электрофил.

³⁾m₀ – наклон зависимости lgk – H₀, уравнение (5а). ⁴⁾m_R – наклон зависимости lgk – H_R, уравнение (5б). ⁵⁾Оценка из зависимостей lgk – H₀ (или H_R) до максимума или плато.

⁶⁾Оценка по данным [9]. ⁷⁾Оценка по 2-м измерениям. ⁸⁾Оценка по данным [21].

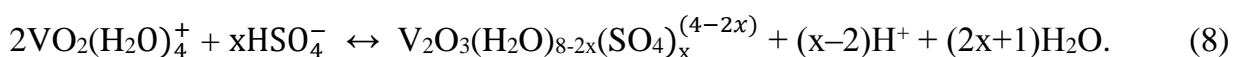
Согласно [9] скорости окисления RH в системе HNO₃ – H₂SO₄ растут и достигают максимума в области 92 – 94 %, при дальнейшем повышении [H₂SO₄] скорость снижается. В этой работе по данным [9] для реакций RH + NO₂⁺ в интервале (87 – 92) % H₂SO₄ показано, что наклон m_R ближе к 1, чем m₀.

В системе HVO₃ – H₂SO₄ окисление бензола и алкилбензолов наблюдается уже при [H₂SO₄] ≥ 54 мас. % [6]. С ростом концентрации серной кислоты от 57 до 65 % величины константы скорости растут, далее до 68 % H₂SO₄ перестают изменяться. Предположено, что в области (65 – 68) % H₂SO₄ концентрация активной частицы достигает равновесного предела и не изменяется. Поскольку у авторов [6] не было «возможности сделать обоснованный выбор между частицами», рассмотренными в литературе, в качестве непосредственного реагента остановились на VO₂⁺, образование которого передается схемой:

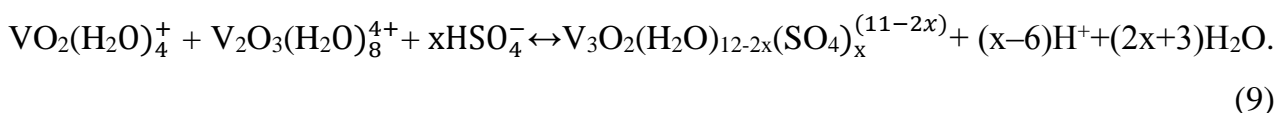


что согласуется с наклоном m_R более близким к 1, чем m₀.

Активация в системе HVO₃ – H₂SO₄ связи C–H в алканах наблюдается при [H₂SO₄] ≥ 84 мас. %. По данным [16] в концентрированных растворах серной кислоты из ионов аквадиоксованадия(5+) образуются димеры – ионы с центральной группой V₂O₃⁴⁺, стабилизированной за счет комплексообразования с лигандами HSO₄⁻ или SO₄²⁻:



Опираясь на выводы [16] о том, что в (76 – 88) % H₂SO₄ рост концентрации ванадия(5+) или температуры ведет к образованию тримерных частиц, обозначенных как V₃O₂, предположили, по аналогии с уравнением (8), что эти комплексы – результат реакции моно- и диоксокомплексов V⁵⁺ со связыванием избыточного кислорода также при участии лигандов HSO₄⁻:



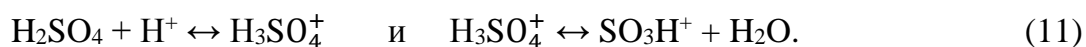
Найденный порядок по $[HVO_3]$ ($n = 1,5$) отвечает тримеру ванадия(5+) как активной частице, поскольку, по данным [7], из уравнений (7) – (9) следует, что $[V_3O_2] \sim [HVO_3]^{1,5}$.

Для реакций $RH + V_3O_2$ в интервале (84 – 90) % H_2SO_4 величины константы скорости растут, далее в области (90 – 93) % H_2SO_4 перестают изменяться, вероятно, из-за достижения равновесного предела концентрации активной частицы. Характер зависимости величин k от кислотности среды для реакций $ArH + VO_2^+$ и $RH + V_3O_2$ одинаков, при этом величины наклонов m_0 и m_R в $\sim 1,5$ раза выше в реакции RH , чем ArH , что может быть следствием более глубокого протонирования HVO_3 в случае образования тримера V_3O_2 , чем мономера VO_2^+ , уравнения (7) – (9).

Для реакций $H_2CrO_4 + c-RH$ по данным [9] m_R ближе к 1, чем m_0 , что согласуется с представлением авторов [9] о природе активной частицы, хромилсерной кислоты, образующейся по реакции:



Для 4-х рассмотренных систем, изученных при 25, 30, 60 и 70 °С, использованы H_0 и H_R при 25 °С. Наклоны m_0 в реакциях изо- и циклоалканов в системе серная кислота без реагента, полученные в [9] по кинетическим данным при 90 °С и величинам H_0 при 90 °С, также больше 1 и лежат в интервале 1,3 – 1,7. Возможный маршрут образования активных частиц в серной кислоте представлен на схеме:



Расчет по данным [9] наклона m_R некорректен, поскольку величины H_R [12] измерены в интервале (0,5 – 98) % H_2SO_4 при 25 °С, а константы в области $[H_2SO_4]$ до 99,5 % при 90 °С.

В работе [21] приведены данные по зависимости константы скорости реакции циклогексана и бензола в сернокислотных растворах формальдегида от $[H_2SO_4]$. Для бензола близкий к 1 наклон m_R позволил авторам [21] предположить быструю стадию кислотно-каталитической гидратации с образованием активной частицы протонированного формальдегида. По результатам [21] для реакции циклогексана в

данной работе получены самые высокие значения m_0 и m_R , обусловленные, возможно, полимеризацией формальдегида [22], приводящей к более сложной структуре непосредственного реагента.

В растворах $\text{HgSO}_4 - (87 - 92) \% \text{H}_2\text{SO}_4$ в реакции метилциклопентана при 90°C по оценке данных [9] $m_0 \approx 2,4$, $m_R \approx 1,4$. Остановимся подробно на этой системе.

В работах Перианы и сотр. [23-24] показано, что в более жестких условиях при $\sim 180^\circ\text{C}$ в растворе $20 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$ $\text{Hg}(\text{HSO}_4)_2$ в 96 %-ной серной кислоте метан превращается в метанол ($[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$) с выходом более 40 % на взятый CH_4 и с селективностью более 90 % на CH_3OH :



Предложен механизм электрофильного замещения, начинающийся с координации метана во внутреннюю сферу слабо сольватированных растворителем (Sol) частиц катализатора $[(\text{HSO}_4)\text{Hg} - \text{Sol}]^+\text{HSO}_4^-$, образующихся за счет автоионизации исходного $\text{Hg}(\text{HSO}_4)_2$. Замена Sol на CH_4 приводит к метановому комплексу $[(\text{HSO}_4)\text{Hg} \leftarrow \text{H}-\text{CH}_3]^+\text{HSO}_4^-$, в котором, в результате взаимодействия водорода метана с электрофильным двух координационным центром ртути и последующей «нуклеофильной атаки» серной кислоты отщепляется протон с образованием интермедиата $[\text{CH}_3\text{HgHSO}_4]$. Отщепление H^+ свидетельствует о том, что активированный метан приобретает достаточно кислые свойства. Получены экспериментальные доказательства [23] того, что метилбисульфат ртути есть продукт активации метана на $\text{Hg}(\text{II})$. Зафиксированы низкие стационарные концентрации этого комплекса в реакции $^{13}\text{CH}_4 + \text{Hg}(\text{HSO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Его идентичность подтверждена сравнением с образцом $\text{CH}_3\text{HgOSO}_3\text{H}$, полученным в реакции:



В реакции метана с D_2SO_4 в присутствии $\text{Hg}(\text{II})$ показано вхождение дейтерия в CH_4 , что объяснили дейтеролизом интермедиата: $\text{CH}_4 + \text{Hg}(\text{II}) \xrightarrow{-\text{H}^+} \text{CH}_3\text{Hg}(\text{II}) \xrightarrow{\text{D}^+} \text{CH}_3\text{D} + \text{Hg}(\text{II})$. В реакции с H_2SO_4 при 180°C микроскопическая обратимая стадия активации метана приводит к $\text{Hg}(\text{OSO}_3\text{H})_2$ и CH_4 . На стадии функционализации комплекс $\text{CH}_3\text{HgHSO}_4$ под действием $\text{Hg}(\text{HSO}_4)_2$ и воды превращается в метанол, а

восстановленный катализатор быстро окисляется горячей серной кислотой.

Для рассмотренной реакции $[(\text{HSO}_4)\text{Hg}]^+ + \text{CH}_4$ найденные активационные барьеры составляют ~ 29 ккал·моль⁻¹ теоретически рассчитанный и ~ 28 ккал·моль⁻¹ экспериментальный. Как теоретические, так и экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что частицы $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$ реагируют \sim в 10^3 раз быстрее со связью С–Н метана, чем метанола, который в серной кислоте существует в основном в протонированной $[\text{CH}_3\text{OH}_2]^+$ или сульфатной $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$ формах, что значительно снижает их электронную плотность на связях С–Н по сравнению со связью С–Н в метане.

Во вторую группу сернокислотных растворов электрофилов отнесены системы: $\text{PdSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$; растворы Pt^{3+} – сульфат, полученные кипячением H_2PtCl_6 с H_2SO_4 [9]; и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{H}_2\text{SO}_4$ или $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$. В двух последних системах при одинаковых условиях константы скорости равны. Для этой группы величины m_0 близки к единице, что отвечает переносу на реагент одного протона. В случае пероксида водорода непосредственный реагент H_3O_2^+ , для комплексов Pd^{2+} и Pt^{3+} протонирование усиливает их электрофильность, однако природа активных частиц не является полностью установленной.

Выводы.

1. Изучена активация связи С–Н насыщенных углеводородов (RH) в сернокислотных растворах электрофилов и окислителей в мягких условиях ($T < 100$ °С, $[\text{H}_2\text{SO}_4] \leq 100$ мас. %). Установлены закономерности влияния среды на скорость реакций RH. Поскольку субстраты RH в силу их инертности практически не подвержены этому влиянию, роль кислоты сводится к первоначальной активации реагента, к переводу его в активную ионизованную частицу.

2. Реакции RH с электрофильными реагентами зафиксированы при $[\text{H}_2\text{SO}_4] \geq 80$ %, с сильными окислителями, хром(6+), при $[\text{H}_2\text{SO}_4] \geq 40$ %. Характер зависимости скорости реакции от кислотности среды проанализирован с использованием шкалы Гаммета, функция кислотности H_0 , или в шкале H_R .

3. Определены наклоны зависимостей $\lg k - H_0$ (наклон m_0) и $\lg k - H_R$ (m_R) в реакциях RH в 10-и системах, что позволило разделить эти реакции на две группы: первая – $1,3 \leq m_0 < 4$ и вторая – $m_0 \sim 1$. В реакциях RH с $1,3 \leq m_0 < 2$ наклон m_R близкий

к 1, что согласуется с наличием активной частицы, образующейся в результате протонирования реагента и последующего отщепления воды. Такими частицами являются: Ad^+ , NO_2^+ , HCrO_3^+ . К ним отнесена частица SO_3H^+ . Для реакций RH с реагентами H_2CO , $\text{Hg}(\text{SO}_4)_2$, HVO_3 $4 > m_0 > 2$, что свидетельствует о более глубоком протонировании и о сложной природе активной частицы. В реакциях RH с H_2O_2 , Pt^{3+} – сульфат, PdSO_4 электрофильность реагентов растет за счет протонирования и $m_0 \sim 1$.

Список литературы.

1. Shul'pin G. V. Hydrocarbon Oxygenations with Peroxides Catalyzed by Metal Compound / G. V. Shul'pin // *Mini-Reviews in Organic Chemistry*. – 2009. – Vol. 6. – P. 95-104.
2. Гехман А. Е. Гидропероксидное окисление трудноокисляемых субстратов: Беспрецедентный разрыв связи С–С в алканах, окисление молекулярного азота / А. Е. Гехман, И. П. Столяров, Н. В. Ершова, Н. И. Моисеева, И. И. Моисеев // *Кинетика и катализ*. – 2004. – Т. 45, № 1. – С. 45-66.
3. Gunay A. C–H Bond Activations by Metal Oxo Compounds / A. Gunay, K.H. Theopold // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110, № 2. – P.1060-1081.
4. Maurua M.R. Vanadium complexes immobilized on solid supports and their use as catalysts for oxidation and functionalization of alkanes and alkenes / M.R. Maurua, A. Kumar, J.C. Pessoa // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2011.– Vol. 255. – P. 2315-2344.
5. Crans D.C. The Chemistry and Biochemistry of Vanadium and Biological Activities Exerted by Vanadium Compounds / D.C. Crans, J.J. Smee, E. Gaidamauskas, L. Yang // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol. 104. – P. 849-902.
6. Рудаков Е.С. Кинетика и механизм реакций аренов в системе HVO_3 – серная кислота. Расширенный компенсационный эффект / Е.С. Рудаков, Л.К. Волкова // *Кинетика и катализ*. – 2006. – Т. 47, № 6. – С. 885-893.
7. Рудаков Е.С. Кинетика, эффект (5/6) и кинетический изотопный эффект в реакциях циклоалканов C_5H_{10} , C_6H_{12} , C_6D_{12} в растворах метаванадиевая кислота – серная кислота / Е.С. Рудаков, Л.К. Волкова, М.А. Коробченко, М.А. Мерззликина // *Укр. хим. журн.* – 2014. – Т. 80, № 4.– С. 75-80.

8. Волкова Л.К. Кинетика реакций циклоалканов и алканов в растворах ванадий(V) – серная кислота / Л.К. Волкова, М.А. Мерзликина // Катализ и нефтехимия. – 2016. – №25. – С. 45-50.
9. Рудаков Е.С. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах / Е.С. Рудаков. Киев: Наук. думка, 1985. – 248 с.
10. Луцык А.И. Растворимость метана, пропана и *n*-гексана в системе вода – серная кислота при 283–343 К / А.И. Луцык, Е.С. Рудаков, Г.Г. Гундилович, В.Н. Мочалин // Журн. физ. химии. – 1999. – Т.73, №.3. – С. 460-464.
11. Винник М.И. Функция кислотности водных растворов сильных кислот / М.И. Винник // Успехи химии. 1966. – Т. 35, № 11. – С. 1922-952.
12. Deno N.C. Carbonium ions. I. An acidity function (C_0) derived from arylcarbonium ion equilibria / N.C. Deno, J.J. Jaruzelski, A. Schriesheim // J. Amer. Chem. Soc. 1955. – Vol. 77, № 11.– P. 3044-3051.
13. Johnson C.D. The temperature variation of the H_0 acidity function in aqueous sulfuric acid solution / C.D. Johnson, A.R. Katritzky, S.A. Shapiro // J. Amer. Chem. Soc. – 1969. – Vol. 91, № 24. – P. 6654-6662.
14. Ивакин А. А. Химия пятивалентного ванадия в водных растворах / А.А. Ивакин, А. А. Фотиев. Свердловск: Труды института химии АН СССР. Уральский научный центр, 1971. № 24. – 190 с.
15. Gillespie R.J. The sulfuric acid solvent systems. Part VIII. Solutions of some phosphorus(V) and vanadium(V) compounds / R. J. Gillespie, A. R. Kapoor, E. A. Robinson // Can. J. Chem. – 1966. – Vol. 44, № 10. – P. 1203-1210.
16. Madic C. Dimerization of aquadioxovanadium(V) ion in concentrated perchloric and sulfuric acid media / C. Madic, G.M. Begun, R. L. Hahn, J. P. Launay, W. E. Thiessen // Inorg. Chem. – 1984. Vol. 23, № 4. – P. 469-476.
17. Курбатова Л.Д. Комплексы ванадия(V) в растворах серной кислоты / Л.Д. Курбатова, Д.И. Курбатов // Журн. неорган. химии. – 2006. – Т. 51, № 5. – С. 908-910.
18. Geluk H. W. Hydride transfer reactions of the adamantyl cation I. A new and convenient synthesis of adamantanone / H. W. Geluk, J. L. M. A. Schlatmann // Tetrahedron. – 1968. – Vol.24. – P. 5361-5368.

19. Рудаков Е. С. Первые стадии реакций алканов и аренов с адамантальными катионами в серной кислоте в сравнении с другими реагентами / Е. С. Рудаков, Л. К. Волкова // Изв. Акад. наук. Сер. хим. – 2008, № 8. – С. 1581-1596.
20. Гончарук Г.А. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы / Г.А. Гончарук, Г.Л. Камалов, В.В. Ковтун, Е.С. Рудаков, В.К. Яцимирский. – Киев: Наук. думка, 2002. – 541 с.
21. Тищенко Н. А. Кинетика и механизмы гомогенных реакций алканов в серной кислоте в присутствии карбокатионов III. Первая стадия взаимодействия насыщенных и ароматических углеводородов с оксиметильными катионами / Н.А.Тищенко, Е.С. Рудаков // Кинетика и катализ. – 1990. – Т. 31, № 1. – С.32-36.
22. Мощинская Н.К. Полимерные материалы на основе ароматических углеводородов и формальдегида / Н.К. Мощинская. Киев: Техніка, 1970. – 256 с.
23. Periana R.A. A mercury-catalyzed, high-yield system for the oxidation of methane to methanol / R.A. Periana, D.J. Taube, E.R. Evitt, D.G. Loffler, P.R. Wentreck, G. Voss, T. Masuda // Science. – 1993. – Vol. 259. – P. 340-343.
24. Periana R.A. 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 / R.A. Periana, G. Bhalla, W.J. Tenn, III, Kenneth J.H. Young, X.Y. Liu, O. Mironov, CJ Jones, V.R. Ziatdinov // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2004. –Vol. 204. – P. 7-25.