

УДК 541.124; 541.127; 547.21; 537.56; 544.144.7; 546.226-325

<https://doi.org/10.15407/kataliz2021.32.075>

## Активация зв'язків С–Н нормальних алканів у сірчаноокислих розчинах Mn(III)/Mn(II)

Л.К. Волкова<sup>1</sup>, Й.О. Опейда<sup>2</sup><sup>1</sup>Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, вул. Харківське шосе, 50, Київ 02160, Україна, volkovalk@gmail.com<sup>2</sup>Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України, вул. Наукова, 3а, Львів 79060, Україна, opeida\_i@yahoo.co.uk

Для визначення природи лімітуючих стадій реакцій нормальних алканів методом кореляційного аналізу досліджено залежності між логарифмами субстратної селективності реакцій алканів у розчинах  $H_2SO_4$  з одним з найбільш активних іонів Mn(III) і властивостями молекул та типом зв'язків С–Н. Зіставлення отриманих результатів з квантово-хімічно обрахованими змінами ентальпії різних можливих варіантів перебігу цієї елементарної реакції дозволило уточнити механізм і запропонувати тести на виконання механізму повільної лімітуючої стадії. Показано, що для алканів (етан, пентан, гексан, гептан, октан) найбільш точно виконується лінійна залежність з потенціалом іонізації, найменш точно – з кількістю вторинних С–Н, що свідчить про відрив електрона в повільній лімітуючій стадії. Для коротшого ряду пентан–октан майже з однаковою точністю виконуються кореляційні залежності як від кількості вторинних С–Н, так і від потенціалів іонізації, що робить неможливим встановити природу повільної стадії. Результати квантово-хімічних розрахунків реакцій гексану в розчинах Mn(III)/Mn(II) –  $H_2SO_4$  показали, що найвигоднішими є відрив електрона Mn(III) і наступний перенос протона або гомоліз зв'язку С–Н під дією бісульфатного радикала, який, імовірно, утворюється при окисленні сірчаної кислоти Mn(III).

**Ключові слова:** *n*-алкани, субстратна селективність, енергія і кількість зв'язків С–Н, потенціал іонізації, лімітуюча стадія.

### Вступ

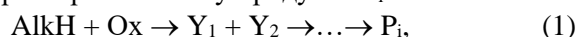
Алкани, які є основними компонентами природного газу та нафти, використовуються в основному як невідновлюване викопне паливо. Фактична інертність алканів перешкоджає їх хімічному перетворенню в продукти з високою доданою вартістю. Шляхом до таких продуктів є функціоналізація алканів [1–6], зокрема, пряме перетворення найбільш інертного з них – метану «в цінні хімічні речовини при температурі суттєво нижче 800 °С і виключаючи отримання синтез-газу є однією з “Grand Challenges” в хімії» [7]. Пошук нових активних, селективних та стійких каталітичних систем і оксидантів для прямого отримання продуктів з алканів [8–12] та вивчення механізмів функціоналізації алкану в присутності як гомогенних, так і гетерогенних каталізаторів, залишаються предметом численних досліджень [13–15].

Можна виділити три основні напрямки сучасних досліджень механізмів функціоналізації: 1) встановлення проміжних речовин і бруто реакцій їх перетворень на шляху від вихідної сировини до продукту; 2) вивчення кінетики елементарних реакцій усіх проміжних хімічних частинок (молекул, іонів, радикалів, комплексів і т. п.), що беруть участь

в окремих стадіях процесу; 3) встановлення механізму переміщення атомів та електронів у елементарних хімічних реакціях (актах), зокрема, в найбільш впливових, які визначають загальну швидкість та селективність усього процесу. Такою стадією звичайно є реакція по зв'язках С–Н як у насичених (AlkH), так і в ароматичних (ArH) вуглеводнях, і важливо зробити вибір між найбільш вірогідними механізмами відриву електрона (ET, electron transfer mechanism) або гомолізу С–Н (HAT, H-atom transfer mechanism).

Важливим напрямком є дослідження механізмів реакцій насичених вуглеводнів у м'яких умовах ( $t < 200$  °С, нормальний тиск тощо) у водних і сірчаноокислих розчинах окисників, металокомплексів і радикалів (Ox, загальне позначення цих реагентів) на підставі кінетичних закономірностей [16–21].

Окислювальна функціоналізація вуглеводнів по зв'язках С–Н схематично перебігає шляхом утворення першого інтермедіату  $Y_1$  (звичайно найповільніша стадія) і подальшими стадіями перетворення його у продукти  $P_i$ :



а розпочинається з перетворення Ox в таку частинку, взаємодія якої з алканом дозволяє компенсувати

енергію, потрібну на активацію С–Н. Для такої частинки використовують назви "активна частинка" або "безпосередній реагент".

Нестрогий термін "активація С–Н" у таких процесах визначає створення умов, які забезпечують здатність зв'язку С–Н до розщеплення [1, 16], з подальшою заміною атома Н в AlkH на функціональну групу X, що приводить до цінних сполук AlkX. Швидкість першої стадії реакції (1) описується рівнянням:

$$-(d[\text{AlkH}]_p/dt) = k_1[\text{AlkH}]_p = k_2[\text{AlkH}]_p[\text{Ox}]_p, \quad (2)$$

де  $[\text{AlkH}]_p$  і  $[\text{Ox}]_p$  – концентрації алкана і окисника у розчині (р),  $k_1$  і  $k_2$  – константи швидкості першого і другого порядку відповідно. Зміни величин цих констант дозволяють встановити вплив природи окисданта, субстрату, зв'язку С–Н, реакційного середовища та умов на перебіг реакцій, що є одним із шляхів встановлення її механізму (природи). Так, дослідження впливу кислотності середовища на величину константи швидкості дозволяє виявити кислотний каталіз і встановити природу активної частинки. На прикладі 10-и сірчаноокислих,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = (45\text{--}99,5)\%$ , розчинів Ох: пероксосулуки ( $\text{H}_2\text{O}_2$  або  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), метал-окомплекси (Pd(II), Pt(III), Hg(II)), кислоти ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HVO}_3$ ), 1-адамтанол (AdOH) і формальдегід ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) реакції були віднесені до трьох груп відповідно ступеню протонування окисданта [21]. У групі 1-й однократне протонування ( $\text{H}_2\text{O}_2$  або  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , Pd(II), Pt(III)), у 2-й – протонування з наступною дегідратацією (AdOH,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), у 3-й – більш глибоке 2-3-кратне протонування (Hg(II),  $\text{HVO}_3$  і  $\text{CH}_2\text{O}$ ).

Для порівняння реакційної здатності ряду алканів у реакціях з одним Ох, а також з різними окисниками поряд з константами швидкості використовують відносні константи швидкості ( $k_{\text{відн}}$ ), які ще називають субстратними селективностями:

$$k_{\text{відн}} = k_{\text{AlkH}}/k_{\text{AlkH}'}, \text{ для AlkH}' \quad k_{\text{відн}} = 1, \quad (3)$$

що демонструють зміну реакційної здатності вуглеводнів у дослідженому ряду по відношенню до одного AlkH', так званого репера, вибраного з ряду AlkH.

У даній роботі для встановлення природи повільних стадій у реакціях нормальних алканів ( $n$ -алканів,  $n$ -AlkH) запропоновано використати кореляції субстратна селективність  $n$ -AlkH – характеристика  $n$ -AlkH.

Мета цієї роботи: для нормальних алканів ряду  $\text{C}_2\text{--}\text{C}_{10}$  від етану до декану 1) дослідити зв'язок між їх характеристиками: потенціалом іонізації, кількістю вторинних зв'язків С–Н та їх енергій дисоціації; а також використати ці характеристики у кореляціях із субстратною селективністю для визначення повільної стадії, що

лімітує швидкість реакції; 2) на прикладі системи марганець(III)/марганець(II) –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  перевірити застосовність кореляцій субстратна селективність  $n$ -AlkH – характеристика  $n$ -AlkH, а також зіставити отримані висновки з квантово-хімічними оцінками зміни ентальпій першої стадії при її перебігу за ET та НАТ механізмами.

### Експериментальна частина

Кінетичні дослідження реакцій насичених вуглеводнів у водному й сірчаноокислому середовищах в умовах низької розчинності та високої леткості AlkH проводять за моделлю [16], яка дозволяє виділити першу повільну стадію – стадію входження алкана у реакцію – і дослідити її кінетику за зміною концентрації AlkH при суттєвому надлишку окисника над вуглеводнем ( $[\text{AlkH}] \ll [\text{Ox}]$ ):

$$W = - (d[\text{AlkH}]/dt). \quad (4)$$

Для вивчення першої стадії реакцій AlkH, що перебігають у розчині за умов, коли значно більша частка насичених вуглеводнів присутня у газовій фазі над розчином, використано кінетичний розподільчий метод (КРМ) [16]. Кінетику досліджують у закритому реакторі, що вміщує реакційний розчин і газову фазу з AlkH, за зміною у часі концентрації AlkH у газовій фазі. Енергійне струшування реактора забезпечує рівноважний розподіл алкану між газом і розчином та перебіг реакції у розчині в кінетичній області, що дозволяє використати рівн. (2). При цьому спостережувана константа  $k_\lambda$  не дорівнює істинній константі  $k$  з рівн. (2), а пов'язана з нею співвідношенням:

$$k_\lambda = d(\ln[\text{AlkH}]_r)/dt, \quad k = k_\lambda(1 + \alpha\lambda), \quad (5)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт рівноважного розподілу концентрацій алкану  $[\text{AlkH}]_r/[\text{AlkH}]_p$  між газом ( $[\text{AlkH}]_r$ ) і розчином ( $[\text{AlkH}]_p$ ),  $\lambda$  – відношення  $V_r/V_p$  об'ємів газу ( $V_r$ ) і розчину ( $V_p$ ) у реакторі.

*Аналіз механізмів реакції. Електронні та структурні характеристики алканів*

У фізико-органічній хімії [22] при аналізі механізмів реакції широко використовують кореляційний аналіз, де зіставляють різні характеристики хімічних частинок: структурні (кількість і тип зв'язків, наявність функціональних груп та їх характеристики, геометрія частинки), електронні (потенціали іонізації, спорідненість до електрону, розподіл електронів по атомах), з кінетичними (порядок реакції, константа швидкості, енергія активації) чи термодинамічними (константа рівноваги, вільна енергія реакції, ентальпії реакції, енергія дисоціації зв'язку) характеристиками їх реакцій.

Для  $n$ -алканів у ряду від етану до декану ( $\text{C}_2\text{--}\text{C}_{10}$ ) використано характеристики ( $X_{\text{alk}}$ ): енергія дисоціації зв'язку С–Н  $D_{\text{C-H}}$  і потенціали іонізації  $n$ -AlkH  $I$ ; а також кількість зв'язків С–Н, загальна

$n(\text{CH})_{\text{all}} = 6 \div 22$ , вторинних  $n(\text{CH})_{\text{sec}} = 0 \div 16$  та їх відношення  $n(\text{CH})_{\text{sec}}/n(\text{CH})_{\text{all}} = 0 \div 0,73$ , що характеризує внесок вторинних С–Н до загального числа С–Н у молекулі. Кількість зв'язків  $n(\text{CH})_{\text{all}}$ ,  $n(\text{CH})_{\text{sec}}$  та їх відношення  $n(\text{CH})_{\text{sec}}/n(\text{CH})_{\text{all}}$  позначено  $n_{\text{all}}$ ,  $n_{\text{sec}}$  та  $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$  відповідно (табл. 1).

#### Енергія дисоціації зв'язків С–Н.

Величини  $D_{\text{C-H}}$  первинних (перв.) і вторинних (втор.) зв'язків С–Н для  $n$ -алканів є відомими [23-24]. Величина  $D_{\text{C-H}}$  для зв'язку С–Н у метані максимальна й на  $\sim 20$  кДж/моль є більшою, ніж у етані. Усереднені експериментальні й розраховані  $D_{\text{C-H}}$  дорівнюють  $(420 \pm 2)$  для перв-С–Н у ряду  $\text{C}_2$ – $\text{C}_7$  і  $(412 \pm 2)$  кДж/моль для втор-С–Н у ряду  $\text{C}_3$ – $\text{C}_8$ . Оскільки  $D_{\text{перв-С-Н}} > D_{\text{втор-С-Н}}$ , то у випадку розриву С–Н у лімітуючій стадії найменш активним буде метан, швидкість реакцій  $n$ -AlkH у ряду від етану до декану ( $\text{C}_2$ – $\text{C}_{10}$ ) буде пропорційною до кількості втор-С–Н.

#### Потенціали іонізації $n$ -алканів.

Величини  $I$  (табл. 1), змінюються в широкому діапазоні [25]. У ряду  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{10}$   $I$  зменшується на 2,96 еВ, при цьому зменшення  $I$  найбільше, 1,09, при переході від  $\text{CH}_4$  до  $\text{C}_2\text{H}_6$ , далі 0,99 ( $\text{C}_2\text{H}_6$ – $n$ - $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), 0,73 ( $n$ - $\text{C}_4\text{H}_{10}$ – $n$ - $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ) і 0,15 ( $n$ - $\text{C}_8\text{H}_{18}$ – $n$ - $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ). У  $n$ -алканів  $\text{C}_2$ – $\text{C}_8$  потенціал іонізації зменшується на 1,72 еВ. Тобто, у випадку, коли основну роль відіграє відрив електрона від  $n$ -алкану в лімітуючій стадії швидкість реакції буде найменшою для  $\text{CH}_4$ , а величина відношення констант швидкості буде зменшуватися в ряду етан/метан  $\gg$  пропан/етан  $>$  бутан/пропан, далі у ряду  $\text{C}_5$ – $\text{C}_8$  зменшення буде повільніше і у ( $\text{C}_8$ – $\text{C}_{10}$ ) дуже повільне.

Залежності між характеристиками  $n$ -алканів та їх структурою.

За даними для  $n$ -алканів (табл.1) показано виконання кореляцій потенціалу іонізації  $I$  від числа втор-С–Н і відношення ( $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$ ). Залежність  $I$  –  $n_{\text{sec}}$  описується лінійними рівняннями з низькими коефіцієнтами детермінації  $R^2$ :

$$I = -0,108 \cdot n_{\text{sec}} + 11,14 \quad R^2 = 0,896, \quad (6)$$

$$I = -0,135 \cdot n_{\text{sec}} + 11,26 \quad R^2 = 0,926, \quad (7)$$

рівняння (6) для ряду  $\text{C}_2$ – $\text{C}_{10}$  та (7) для  $\text{C}_2$ – $\text{C}_8$ ; а також з високим коефіцієнтом  $R^2$  для ряду  $\text{C}_5$ – $\text{C}_8$ :

$$I = -0,082 \cdot n_{\text{sec}} + 10,73 \quad R^2 = 0,994. \quad (8)$$

При розгляді лінійної залежності  $I$ – $n_{\text{sec}}$ , відхилення від лінійності залежить від області вибору параметра  $n_{\text{sec}}$ . Дві ділянки  $\text{C}_2$ – $\text{C}_4$  і  $\text{C}_5$ – $\text{C}_{10}$  мають максимальні значення  $R^2=0,990$  і  $0,965$  відповідно. Аналіз залежності  $I$  від  $n_{\text{sec}}$  дозволяє припустити, що використання характеристик  $n$ -алканів  $I$  та  $n_{\text{sec}}$  для визначення природи повільної стадії як відрив електрона або як гомоліз С–Н, найбільш достовірне в усьому ряду  $\text{C}_2$ – $\text{C}_{10}$ .

Залежність  $I$ – $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$  описується лінійною кореляцією з високою точністю у всій області величин  $I$

та  $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$  для ряду  $\text{C}_2$ – $\text{C}_{10}$ :

$$I = -2,60 \cdot (n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}) + 11,56 \quad R^2 = 0,997 \quad (9)$$

і з таким самим  $R^2$  для  $\text{C}_2$ – $\text{C}_8$ . Відмітимо, що в ряду  $\text{C}_5$ – $\text{C}_8$  лінійна кореляція  $I$ – $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$ :

$$I = -2,93 \cdot (n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}) + 11,76 \quad R^2 = 0,985 \quad (10)$$

виконується найменш строго, тоді як лінійна кореляція  $I$ – $n_{\text{sec}}$  – найбільш точно,  $R^2=0,994$ .

#### Результати та їх обговорення

Для електрофільних реакцій алкілбензолів виконання лінійних кореляцій субстратної селективності з основністю AgH або з їх потенціалами іонізації свідчить про повільну стадію утворення  $\sigma$ -комплексу або комплексу з переносом заряду відповідно [26]. Нами для встановлення механізмів реакцій  $n$ -AlkH на основі кінетичних даних для системи Mn(III)/Mn(II)– $\text{H}_2\text{SO}_4$  використана ідея кореляцій субстратна селективність – параметри алканів.

#### Система Mn(III)/Mn(II) – $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Розчини Mn(III) у сірчаній кислоті нестійкі, оскільки Mn(III) як сильний окисник взаємодіє з розчинником з утворенням Mn(II). Для гальмування розпаду Mn(III) до його розчину додають Mn(II) [17]. При окисненні циклогексану в 90%-ній  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 90 °C константа швидкості розпаду Mn(III) дорівнює  $2 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ . Спектрофотометрично показано, що розпад Mn(III) у відсутності вуглеводня відбувається пропорційно швидкості реакції AlkH. Запропоновано [16-17] механізм, в якому ключову роль в окисненні AlkH і у розпаді Mn(III) відіграє окисдація Mn(III) сірчаної кислоти з утворенням радикалів, імовірно  $\text{HSO}_4^*$ , які швидко реагують з AlkH через гомоліз С–Н.

#### Субстратна селективність реакцій $n$ -алканів.

У табл. 1 для реакцій етану, пентану, гексану, гептану, октану у сірчаноокислих (90%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 90 °C) розчинах Mn(III)/Mn(II) наведені виміряні кінетичним розподільчим методом [16] величини констант швидкості 1-го порядку  $k_1$ . Те, що кінетичні дослідження проведено для кожного  $n$ -алкану в однакових умовах, дозволяє перейти від  $k_1$  до відносних констант швидкості  $k_{\text{відн}}$  – субстратної селективності, рівняння (3). В якості «реперного» алкану вибрали  $n$ -пентан:  $k_{\text{відн}} \text{AlkH} = k_1 \text{AlkH} / k_1 \text{C}_5\text{H}_{12}$ , для  $n$ - $\text{C}_5\text{H}_{12}$   $k_{\text{відн}} \text{C}_5\text{H}_{12} = 1$ . За даними табл.1 величина  $k_{\text{відн}}$  зростає від 0,22 у етану до 2,14 у октану і свідчить про вагомий внесок перв-С–Н у швидкість реакцій, який зменшується зі зростанням  $n_{\text{sec}}$ . Величина  $k_1 \text{C}_2\text{H}_6$  складає 20% від  $k_1 \text{C}_3\text{H}_8$  і знижується до 10% від  $k_1 \text{C}_8\text{H}_{18}$ .

Молекула етану має 6 перв-С–Н, молекули алканів ряду  $\text{C}_3$ – $\text{C}_{10}$ , як і  $\text{C}_2\text{H}_6$  – 6 зв'язків перв-С–Н, а також втор-С–Н, кількість яких залежить від  $n(\text{CH}_2)$  – кількості груп  $\text{CH}_2$ , що зростає від 1 для  $\text{C}_3\text{H}_8$  до 8 для  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ , і дорівнює  $2 \cdot n(\text{CH}_2)$ .

Таблиця 1. Характеристики  $n_{\text{sec}}$ ,  $n_{\text{all}}$ ,  $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$  і потенціали іонізації ( $I$ , eV) для  $n$ -алканів. Виміряні константи швидкості ( $k_1$  у  $\text{с}^{-1}$ ) для реакцій  $n$ -алканів у розчинах  $\text{Mn(III)/Mn(II)}-90\% \text{H}_2\text{SO}_4$  при  $90^\circ\text{C}$  [17], величини субстратної селективності  $k_{\text{відн}}$  і  $k(\text{S})_{\text{відн}}$

№	$n$ -AlkH	$n_{\text{sec}}$	$n_{\text{all}}$	$n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$	$I$ [25]	$k_1 \cdot 10^3$	$k_{\text{відн}}$	$k(\text{S})_{\text{відн}}$
1	$\text{C}_2\text{H}_6$	0	6	0	11,52	0,31	0,22	0,0
2	$\text{C}_3\text{H}_8$	2	8	0,25	10,94	–	–	–
3	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	4	10	0,4	10,53	–	–	–
4	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	6	12	0,5	10,28	1,4	1,00	0,78
5	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	8	14	0,57	10,13	1,7	1,21	0,99
6	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	10	16	0,62	9,93	2,3	1,64	1,42
7	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	12	18	0,67	9,80	3,0	2,14	1,92
8	$\text{C}_9\text{H}_{20}$	14	20	0,7	9,71	–	–	–
9	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	16	22	0,73	9,65	–	–	–

Такий спрощений підхід до опису  $n$ -алканів дозволяє величину  $k_{\text{відн}}$  для кожного  $n$ -AlkH, починаючи з пропану представити за принципом адитивності як суму субстратної селективності для етану, що обумовлена лише *перв*-C–H, і субстратної селективності  $k(\text{S})_{\text{відн}}$ , що обумовлена вторинними (second) зв'язками C–H:

$$k_{\text{відн}} = k_{(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{відн}}} + k(\text{S})_{\text{відн}}, \quad (11)$$

де  $k_{\text{відн}}$  і  $k_{(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{відн}}}$  – субстратні селективності для кожного  $n$ -алкану в ряду  $\text{C}_2$ – $\text{C}_{10}$  і етану відповідно;  $k(\text{S})_{\text{відн}}$  – субстратна селективність для кожного  $n$ -алкану в ряду  $\text{C}_3$ – $\text{C}_{10}$ , яка обумовлена *втор*-C–H; очевидно, що  $k(\text{S})_{\text{відн}} = k_{\text{відн}} - k_{(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{відн}}}$  і для етану  $k(\text{S})_{\text{відн}} = 0$ .

Кінетичні дослідження насичених вуглеводнів проведено [16-17, 21] у 14 системах  $\text{Ox}-\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для етану КРМ виміряна константа швидкості реакції лише з іонами  $\text{Mn(III)}$  та отримана оцінка величин  $k$  для систем з паладієм(II) і нітроній катіоном  $\text{NO}_2^+$ . Для решти 11-и систем реактивність етану виявилась недостатньою для вимірювання константи швидкості методом КРМ, а відтак  $k_{(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{відн}}}$  є значно меншою, ніж  $k_{\text{відн}}$  для алканів  $\text{C}_3$ – $\text{C}_{10}$ , тобто внеском *перв*-C–H можна знехтувати і тоді рівн. (11) зводиться до  $k_{\text{відн}} \cong k(\text{S})_{\text{відн}}$ .

Розглянемо можливі ET і НАТ механізми повільних стадій окислювальної функціоналізації зв'язків C–H.

#### Гомолітичний розрив зв'язку C–H.

У випадку, коли реакція відбувається через розрив C–H, її швидкість контролюється величиною енергії зв'язків C–H, що рвуться. Оскільки за даними [23-24] величини енергії зв'язків *перв*-C–H у молекулі етану ( $420,5 \pm 1,3$ ) і *перв*-C–H у  $n$ -алканах  $\text{C}_3$ – $\text{C}_7$  ( $420 \pm 2$ ) співпадають, а усереднених *втор*-C–H у  $n$ -алканах ( $\text{C}_3$ – $\text{C}_7$ ) дорівнюють ( $412 \pm 2$ ) кДж/моль. Тестом на гомоліз C–H можуть служити кореляції величин  $k_{\text{відн}}$  і  $k(\text{S})_{\text{відн}}$ , а також їх логарифмів,  $\lg k_{\text{відн}}$  і  $\lg k(\text{S})_{\text{відн}}$ , які пов'язані з енергетичними витратами на розрив зв'язку C–H, від кількості *втор*-C–H.

Врахування стеричних факторів, а також доступності зв'язків C–H для атаки Ox, яка залежить від місця в ланцюгу C-атомів, вимагає окремого розгляду.

#### Відрив електрона від молекули $n$ -алкану.

У випадку, коли реакція відбувається через відрив електрона від молекули алкану, її швидкість контролюється потенціалом іонізації  $n$ -AlkH. Висока точність виконання лінійної кореляції між характеристиками  $n$ -алканів  $I$  та  $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$ , рівн. (9) дозволяє в якості тестів на перенос електрона запропонувати кореляції величин  $k_{\text{відн}}$ ,  $k(\text{S})_{\text{відн}}$  і  $\lg k_{\text{відн}}$ ,  $\lg k(\text{S})_{\text{відн}}$  від  $I$  та від  $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$ .

Більш висока точність однієї з розглянутих лінійних кореляцій субстратної селективності від  $n_{\text{sec}}$ ,  $I$  чи  $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$  дозволяє віддати перевагу або гомолізу зв'язків C–H, або відриву електрона в повільній стадії, яка лімітує загальну швидкість. Невисока точність для будь-якого з тестів може свідчити про більш складний механізм повільних стадій, що лімітують швидкість реакції, чи наявність гетеролітичного розриву C–H з утворенням гідрид іона H тощо.

Про природу лімітуючих стадій у реакціях  $n$ -алканів у системі  $\text{Mn(III)/Mn(II)} - 90\% \text{H}_2\text{SO}_4$ . Розглянуто лінійні, експоненціальні, ступеневі та логарифмічні залежності  $k_{\text{відн}}$  і  $k(\text{S})_{\text{відн}}$ , а також  $\lg k_{\text{відн}}$  і  $\lg k(\text{S})_{\text{відн}}$  від величини потенціала іонізації, числа *втор*-C–H і відношення  $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$ . Досліджено виконання кореляційних рівнянь, які найбільш точно описують залежність  $k_{\text{відн}}$  субстратна  $k_{\text{відн}}$  селективність – характеристика. Оскільки для етану  $k(\text{S})_{\text{відн}} = 0$ , залежності  $\lg k(\text{S})_{\text{відн}} - X_{\text{alk}}$  перевірено лише для алканів  $\text{C}_5$ – $\text{C}_8$ ,  $k(\text{S})_{\text{відн}} - X_{\text{alk}}$  для  $\text{C}_5$ – $\text{C}_8$  і при  $X_{\text{alk}} = n_{\text{sec}}$  для  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_5$ – $\text{C}_8$ . Лінійні кореляційні залежності  $\lg k_{\text{відн}} - X_{\text{alk}}$  перевірені для  $\text{C}_5$ – $\text{C}_8$  і  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_5$ – $\text{C}_8$ .

1.  $X_{\text{alk}} = I$ . Залежності  $k_{\text{відн}} - I$  для  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_5$ – $\text{C}_8$  і  $\text{C}_5$ – $\text{C}_8$  та  $k(\text{S})_{\text{відн}} - I$  для  $\text{C}_5$ – $\text{C}_8$  найбільш точно описуються експоненціальними кореляціями з  $R^2 = 0,995$ .

Розгляд лінійних кореляційних залежностей

для ряду C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> як за даними  $\lg k_{\text{відн}}$ , так і  $\lg k(S)_{\text{відн}}$  показав, що вони виконуються досить точно:

$$\lg k(S)_{\text{відн}} = -0,811 \cdot I + 8,22 \quad R^2=0,995, \quad (12)$$

$$\lg k_{\text{відн}} = -0,684 \cdot I + 7,02 \quad R^2=0,992. \quad (13)$$

Така ж точність зберігається і для більш широкого діапазону C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub>:

$$\lg k_{\text{відн}} = -0,557 \cdot I + 5,75 \quad R^2=0,995. \quad (14)$$

Виконання з високою точністю лінійних залежностей  $\lg k_{\text{відн}}-I$  і  $\lg k(S)_{\text{відн}}-I$  узгоджується із припущенням, що лімітуюча стадія може включати перенос електрона від *n*-алкану на активну частинку.

2.  $X_{\text{alk}} = n_{\text{sec}}$ . З найбільшою точністю для *n*-алканів C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> виконуються лінійні кореляційні залежності  $\lg k(S)_{\text{відн}}-n_{\text{sec}}$  і  $\lg k_{\text{відн}}-n_{\text{sec}}$ :

$$\lg k(S)_{\text{відн}} = 0,067 \cdot n_{\text{sec}} + 0,481 \quad R^2=0,995, \quad (15)$$

$$\lg k_{\text{відн}} = 0,056 \cdot n_{\text{sec}} + 0,652 \quad R^2=0,993. \quad (16)$$

Це дозволяє припустити внесок гомолізу C–H у швидкість реакцій і не виключає інших лімітуючих стадій, наприклад переносу електрона.

3.  $X_{\text{alk}} = n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$ . Для C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> лінійні кореляції  $\lg k_{\text{відн}} - (n_{\text{sec}}/n_{\text{all}})$  та  $\lg k(S)_{\text{відн}} - (n_{\text{sec}}/n_{\text{all}})$ :

$$\lg k_{\text{відн}} = 1,98 \cdot (n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}) - 1,01 \quad R^2 = 0,965, \quad (17)$$

$$\lg k(S)_{\text{відн}} = 2,36 \cdot (n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}) - 1,31 \quad R^2 = 0,971, \quad (18)$$

так само як й експоненціальні  $k_{\text{відн}} - n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$  і  $k(S)_{\text{відн}} - (n_{\text{sec}}/n_{\text{all}})$ , виконуються з найнижчою точністю.

Залежності в координатах  $k_{\text{відн}}-X_{\text{alk}}$  і  $k(S)_{\text{відн}}-X_{\text{alk}}$  описуються експоненціальними рівняннями за виключенням лінійної залежності  $k_{\text{відн}}-n_{\text{sec}}$  для ряду алканів C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub>. При переході до логарифмів субстратної селективності точність лінійних кореляційних залежностей суттєво зростає і стає найвищою серед вивчених.

Обчислені за даними для алканів C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> величини коефіцієнту R<sup>2</sup> дозволяють порівняти точність лінійних кореляцій  $\lg k_{\text{відн}}-X_{\text{alk}}$  і  $\lg k(S)_{\text{відн}}-X_{\text{alk}}$  при  $X_{\text{alk}} = n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$ , *I* та *n<sub>sec</sub>*:

$\lg k_{\text{відн}}-X_{\text{alk}}$	<i>n<sub>sec</sub>/n<sub>all</sub></i>	0,965	<i>I</i>	0,992	<i>n<sub>sec</sub></i>	0,993
$\lg k(S)_{\text{відн}}-X_{\text{alk}}$		0,971		0,995		0,995

Для алканів C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> висока і однакова точність для кореляцій  $\lg k(S)_{\text{відн}}-I$  та  $\lg k(S)_{\text{відн}}-n_{\text{sec}}$  не дозволяє розрізнити механізми відриву електрона і гомолізу C–H.

Для алканів C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> із врахуванням найменш реактивного етану коефіцієнт кореляції, за винятком  $\lg k_{\text{відн}}-I$ , змінюється:

$\lg k_{\text{відн}}-X_{\text{alk}}$	<i>n<sub>sec</sub>/n<sub>all</sub></i>	0,987	<i>I</i>	0,995	<i>n<sub>sec</sub></i>	0,969
$\lg k(S)_{\text{відн}}-X_{\text{alk}}$		–		–		–

При розширенні діапазону до C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> бачимо, що найбільш точно виконується лінійна кореляційна залежність  $\lg k_{\text{відн}}-I$ , найменш точно  $\lg k_{\text{відн}}-n_{\text{sec}}$ . Це дозволяє зробити висновок про те, що стадією, яка лімітує швидкість реакції в усьому ряду C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub>, є

відрив електрона.

Внесок у вимірювану константу швидкості кожної із стадій залежить від природи *n*-AlkH і Oх. Якщо алкани C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> розглядати як такі, що відрізняються від етану C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> наявністю груп (CH<sub>2</sub>), кількість яких змінюється від 3-х до 6-и, то перехід для них від величин  $k_{\text{відн}}$  до  $k(S)_{\text{відн}}$ , рівн. (11) дозволяє розглядати  $k(S)_{\text{відн}}$  як відносну константу, що пов'язана лише з *втор*-C–H, які обумовлюють потенціал іонізації алкана, а також можуть брати участь у реакціях гомо-, гетеролітичного розщеплення та переносу електрона. Для C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> точність лінійних кореляцій  $\lg k_{\text{відн}}-X_{\text{alk}}$  і  $\lg k(S)_{\text{відн}}-X_{\text{alk}}$  зростає в одному ряду  $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}} < I \leq n_{\text{sec}}$  з незначною перевагою величини R<sup>2</sup> для другої кореляції, що не дозволяє зробити однозначний висновок про природу стадії, яка визначає швидкість реакцій *n*-алканів від пентану до октану. Параметри етану суттєво відрізняються від  $X_{\text{alk}}$  для (C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub>). Для етану  $n_{\text{sec}}=0$ ,  $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}=0$ ,  $k(S)_{\text{відн}}=0$ ; величина  $\Delta I = 1,24$  між C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> та C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, тоді як між C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> і C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>  $\Delta I = 0,48\text{eV}$ ; енергія дисоціації *перв*-C–H дорівнює (420±2) для етану та C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub>, тоді як  $D_{\text{втор-C-H}} = (412\pm 2)$  кДж/моль для C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub>.

Для перевірки висновків щодо двох лімітуючих і конкуруючих стадій реакцій *n*-алканів у розчині Mn(III)–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> було порівняно розраховані зміни ентальпій можливих реакцій.

*Квантово-хімічна оцінка термодинамічних характеристик реакцій *n*-гексану в системі Mn(III)/Mn(II)–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.* Для дослідження механізмів багатьох хімічних реакцій часто недостатніми є лише результати експериментів. Ефективним є використання кореляційних методів фізико-органічної хімії, а також квантово-хімічних розрахунків, які стали важливим інструментом у з'ясуванні деталей механізмів. Починаючи з 70-х років минулого століття зроблено суттєвий поступ у використанні квантової хімії для вивчення функціоналізації алканів; методами розрахунків зазвичай були *ab initio* та DFT [27-29], що накладало певні обмеження на розміри досліджуваних систем. Вважалося, що механізм оксидативної каталітичної функціоналізації включає лише гетеролітичні стадії [1, 30]. За останні десятиліття отримано докази участі радикалів, а відтак гомолітичних стадій у механізмах таких реакцій [31-35].

Виконання принципу Бренстедта–Еванса–Полянї в реакціях активації зв'язків C–H у легких алканах [36] дозволяє використати ентальпії реакцій для характеристики їх кінетичних параметрів та уточнення механізмів реакції. Сприяє цьому суттєве покращення напівемпіричних методів, зокрема PM7, що в багатьох випадках дозволяють обчислити ентальпії реакції з «хімічною» точністю [37-38].

Методом PM7 (пакет програм MOPAC-2016) обчислено стандартні ентальпії утворення

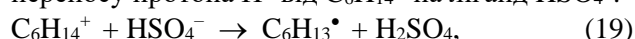
реагуючих частинок ( $\Delta H^\circ$ , ккал/моль) та їх зміни ( $\Delta\Delta H$ ) при можливих реакціях *n*-гексану (*n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) у сірчаноокислих розчинах Mn(III)/Mn(II). У табл. 2 представлено результати оцінки зміни ентальпії для розриву *втор*-C–H гомолітичного, відрив атома H, під дією Mn(III), Mn(II) і HSO<sub>4</sub><sup>•</sup>; реакції А і Д

Таблиця 2. Зміна ентальпії ( $\Delta\Delta H$ ) у реакціях Mn(III) і Mn(II) з *n*-гексаном при гомо-, гетеролітичному розривах *втор*-C–H, відриві електрона, а також із лігандом HSO<sub>4</sub><sup>•</sup>, реакції А–Г; радикала HSO<sub>4</sub><sup>•</sup> з C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, Д, у системі Mn(III)/Mn(II)–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Реакції <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> у розчинах Mn(III)/Mn(II)–H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					$\Delta\Delta H$ , ккал/моль		Позначення реакції
					Mn(+3)	Mn(+2)	
Mn(+3) + C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> → Mn–H(+3) + C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> <sup>•</sup>					–57	–60	А
$\Delta H^\circ$	1407	–38	1322	–10			
Mn(+3) + C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> → Mn(+2) + C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> <sup>+</sup>					–362	–176	Б
$\Delta H^\circ$	1407	–38	824	183			
Mn(+3) + C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> → Mn–H(+2) + C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> <sup>+</sup>					–464	–315	В
$\Delta H^\circ$	1407	–38	736	168			
Mn(+3) + HSO <sub>4</sub> <sup>•</sup> → Mn(+2) + HSO <sub>4</sub> <sup>•</sup>					–472	–285	Г
$\Delta H^\circ$	1407	–222	824	–111			
HSO <sub>4</sub> <sup>•</sup> + C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> → H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> <sup>•</sup>					–38	–38	Д
$\Delta H^\circ$	–111	–38	–177	–10			

Усі процеси за участю іонів Mn є термодинамічно вигідними. Абсолютні значення  $-\Delta\Delta H$  зростають у ряду гомоліз C–H < відрив електрона < гетероліз C–H; з Mn<sup>3+</sup> більше, ніж з Mn<sup>2+</sup>, відповідно до більшого стандартного потенціалу ( $E^\circ = +1,51$  В) електродного процесу Mn<sup>3+</sup> + e → Mn<sup>2+</sup>, що дозволяє розглядати в якості оксиданта саме Mn(III). Значно вигідніший за гомоліз C–H, А, є відрив електрона, Б, що може свідчити про його домінуючу роль у конкуренції двох стадій за участю Mn(III).

Враховуючи можливу наступну стадію переносу протона H<sup>+</sup> від C<sub>6</sub>H<sub>14</sub><sup>+</sup> на ліганд HSO<sub>4</sub><sup>•</sup>:



для якої  $\Delta\Delta H = -148$  ккал/моль, при участі в процесі іонів Mn<sup>3+</sup>, маємо:



Механізм (20) є термодинамічно вигіднішим,  $\Delta\Delta H = -510$  ккал/моль, за гетероліз, В.

Із розглянутих одностадійних процесів А–Д і (19) утворення радикала HSO<sub>4</sub><sup>•</sup> є найвигіднішим, реакція Г, а гомоліз C–H під дією HSO<sub>4</sub><sup>•</sup>, Д, найменш вигідним. Ентальпія гомолізу зв'язку C–H за механізмом, що складається з реакцій Г і Д, дорівнює ентальпії процесу (20), що складається з переносу електрона і відриву H<sup>+</sup>. При цьому механізм (20) узгоджується із кореляцією величин  $\lg k_{\text{відн}}$  від потенціалу іонізації (утворення C<sub>6</sub>H<sub>14</sub><sup>+</sup>).

### Висновки

1. Показано, що для встановлення природи стадії, яка лімітує швидкість, може бути використана ідея лінійних кореляційних

відповідно; гетеролітичного, з переносом гідрид-іона H<sup>•</sup>, В; для відриву електрона від молекули *n*-гексану, Б, а також для запропонованої [16-17] оксидації Mn(III) ліганда HSO<sub>4</sub><sup>•</sup> до радикала HSO<sub>4</sub><sup>•</sup>, Г.

залежностей субстратна селективність – характеристики алканів ( $X_{\text{Алк}}$ ). Субстратна селективність, як відносні константи швидкості ( $k_{\text{відн}}$ ), що виміряні при однакових умовах, найбільш точно характеризує зміну реактивності в ряду алканів. Здатність *n*-алканів до реакцій переносу електрона, гомо-, або гетеролітичного розриву зв'язків C–H пов'язана з потенціалом іонізації ( $I$ ), енергією та кількістю *втор*-C–H ( $n_{\text{sec}}$ ), а також їх відношенням до загального числа C–H у молекулі ( $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$ ). Доцільність використання саме цих характеристик для залежностей  $k_{\text{відн}}-X_{\text{Алк}}$  і  $\lg k_{\text{відн}}-X_{\text{Алк}}$  підтверджується відсутністю лінійної кореляції між  $I$  та  $n_{\text{sec}}$  і лінійною залежністю  $I-n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$  з високим коефіцієнтом детермінації  $R^2=0,997$  у ряду етан–декан.

2. Показано, що величина точності одного із тестів – лінійних кореляцій субстратна селективність –  $X_{\text{Алк}}$  у вигляді  $\lg k_{\text{відн}}-I$ ,  $\lg k_{\text{відн}}-n_{\text{sec}}$ ,  $\lg k_{\text{відн}}-(n_{\text{sec}}/n_{\text{all}})$  дозволяє зробити вибір між механізмами відриву електрона (ЕТ–механізм), або гомолізу C–H (НАТ–механізм) у повільній стадії. В більш складних процесах потрібні додаткові дослідження, наприклад, порівняння з субстратною селективністю *цикло-* та розгалужених алканів у тому ж самому реакційному розчині, а також квантово-хімічні розрахунки зміни ентальпій можливих реакцій.

3. За кінетичними даними, що отримані для реакцій етану, пентану, гексану, гептану й октану в сірчаноокислих розчинах Mn(III)/Mn(II), перевірені запропоновані тести. У ряду алканів C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub>

лінійна залежність  $\lg k_{\text{відн}}-I$  виконується найкраще,  $R^2=0,995$ , тоді як  $\lg k_{\text{відн}}-n_{\text{sec}}$  найгірше,  $R^2=0,969$ . Для ряду  $C_5-C_8$  без етану дві залежності  $\lg k_{\text{відн}}-n_{\text{sec}}$  і  $\lg k_{\text{відн}}-I$  виконуються з близькою високою точністю,  $R^2=0,993$  і  $0,992$  відповідно. Це дозволяє припустити, що для більш активних алканів  $C_5-C_8$  швидкість реакції контролюється двома повільними стадіями майже з однаковим внеском – відрив атома Н (гомоліз С–Н) і відрив електрона. У реакції з етаном домінує повільна стадія відриву електрона.

4. Для реакцій гексану з Mn(III) методом РМ7 отримано оцінку зміни величини ентальпії можливих реакцій. Два механізми узгоджуються з висновками, отриманими з тестів на природу лімітуючої стадії. Перший механізм складається з відриву Mn(III) електрона від  $C_6H_{14}$ , що узгоджується із залежністю  $\lg k_{\text{відн}}-I$ , і наступного переносу протона  $H^+$  від  $C_6H_{14}^+$  на ліганд  $HSO_4^-$ . Другий – починається з окисації Mn(III) бісульфатного аніону  $HSO_4^-$  до радикалу  $HSO_4^\bullet$ , який відриває атом Н від *втор-С*–Н, що узгоджується із залежністю  $\lg k_{\text{відн}}-n_{\text{sec}}$ . Показано, що термодинамічно вигідними є обидва механізми. Для алканів, де потенціали іонізації є високими, у випадку системи Mn(III)/Mn(II) у сірчаній кислоті термодинамічну перевагу має ET-механізм, тобто крім характеристик зв'язків С–Н, що рвуться, суттєву роль відіграє загальна характеристика електронної структури молекули – її потенціал іонізації.

### Література

- Shilov A.E., Shul'pin G.B. Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes. Kluwer Academic Publishers: New York, NY. USA. MA. USA. Dordrecht, Holland. London. UK. Moscow. Russia. 2002. 555.
- Pombeiro A. J. (Ed.). Alkane Functionalization. JohnWiley& Sons Ltd. 2019. 683.
- Goldberg K. I., & Goldman A. S. Large-scale selective functionalization of alkanes. *Accounts of chemical research*. 2017. **50** (3). 620-626.
- Hartwig J. F. Evolution of C–H Bond Functionalization from Methane to Methodology. *J. Am. Chem. Soc.* 2016. **138** (1). 2-24.
- Gunsalus N. J., Koppaka A., Hashiguchi B. G., Konnick M. M., Park S. H., Ess D. H., Periana R. A.  $S_N2$  and  $E2$  Branching of Main-Group-Metal Alkyl Intermediates in Alkane CH Oxidation: Mechanistic Investigation Using Isotopically Labeled Main-Group-Metal Alkyls. *Organometallics*. 2020. **39** (10). 1907-1916.
- Chepaikin E.G., Menchikova G.N., Pomogailo S.I. Homogeneous catalytic systems for the oxidative functionalization of alkanes: design, oxidants, and mechanisms. *Russ. Chem. Bull.* 2019. **68** (8). 1465-1477.
- 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.
- Orlyk S. M., Kantserova, M. R., Chedryk V. I., Kyriienko P. I., Balakin D. Y., Millot Y., & Dzwigaj S. Influence of Acid–Base Surface Characteristics of Ga(Nb,Ta) SIBEA Zeolites on their Catalytic Properties in the Process of Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene with Participation of  $CO_2$ . *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2021. **56** (6). 387-395.
- Zazhigalov V. A.; Diyuk E. A. Barothermal Synthesis and Catalytic Properties of Vanadium–Phosphorus Oxide Systems in Oxidative Transformations of Butane and Ethane. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2018. **54** (1). 66-72.
- Zazhigalov V. A., Kiziun E. V. Formation of Phthalic Anhydride by Diels–Alder Reaction During n-Pentane Oxidation on VPO Catalysts and Control of the Process Selectivity. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2017. **53** (3). 194-198.
- Nesterov D.S., Nesterova O.V., Pombeiro A. J. Alkane Oxidation with Multinuclear Heterometallic Catalysts. *Alkane Functionalization*. 2019. 125-140.
- Sanchez-Sanchez M., & Lercher J. A. Oxidative Functionalization of Methane on Heterogeneous Catalysts. *Alkane Functionalization*. 2019. 141-157.
- Soloviev S. O., Gubareni I. V., & Orlyk S. M. Oxidative Reforming of Methane on Structured Nickel–Alumina Catalysts: a Review. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2018. **54** (5). 293-315.
- Cundari T. R. Methane Manifesto: A Theorist's Perspective on Catalytic Light Alkane Functionalization. *Comments on Inorganic Chemistry*. 2017. **37**(5). 219-237.
- Nesterova O. V., Vassilyeva O. Y., Skelton B. W., Bieńko A., Pombeiro A. J., & Nesterov D. S. A novel o-vanillin Fe(III) complex catalytically active in C–H oxidation: exploring the magnetic exchange interactions and spectroscopic properties with different DFT functionals. *Dalton Transactions*. 2021. **50** (41). 14782-14796.
- Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А., Рудаков Е.С., Яцимирский В.К. *Каталіз. Механізми гомогенного і гетерогенного*

- катализа, кластерные подходы. Киев. Наук. думка. 2002. 541.
17. Рудаков Е.С., Луцык А.И. Окислительная активация насыщенных углеводородов в сернокислотных средах под действием металлокомплексов и окислителей. *Нефтехимия*. 1980. **20**. 163-179.
  18. Rudakov E.S., Shul'pin G.B. Stable organoplatinum complexes as intermediates and models in hydrocarbon functionalization *J. Organometal. Chem.* 2015. **793**. 4-16.
  19. Rudakov E. S. Mechanisms of alkane C-H activation: The 5/6 effect, single-factor compensation effect, strongest reactant and earliest transition state. A puzzle of Shilov reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2017. **426**. 465-473.
  20. Rudakov E.S., Shul'pin G.B. Hydrocarbon functionalization on palladium compounds in acidic solutions (a historical review) *J. Organometal. Chem.* 2018. **867**. 25-32.
  21. Volkova L. K., Opeida I. A. Effect of Medium Acidity on the Rate of Oxidative Functionalization of Hydrocarbons in Sulfuric Acid Solutions. *Kinetics and Catalysis*. 2020. **61** (4). 557-568.
  22. Anslyn E. V., & Dougherty D. A. Modern physical organic chemistry. University science books. [www.uscibooks.com](http://www.uscibooks.com), 2006, 1095.
  23. Denisov E. T., & Tumanov V. E. Estimation of the bond dissociation energies from the kinetic characteristics of liquid-phase radical reactions. *Russian chemical reviews*. 2005. **74** (9). 825-858.
  24. *Yu-Ran Luo*. Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies. Taylor and Francis Group LLC. 2007.
  25. NIST Chemistry WebBook DOI: <https://doi.org/10.18434/T4D303.08.11.2021>
  26. Рудаков Е.С., Лобачев В.Л. Кинетика, селективность и механизмы активации аренов электрофильными окислительными реагентами. *Изв. СО АН СССР*, сер. хим. наук. 1987. №3. 25-40.
  27. Tabata K., Teng Y., Takemoto T., Suzuki E., Banares M. A., Pena M. A., & Fierro J. G. Activation of methane by oxygen and nitrogen oxides. *Catalysis Reviews*. 2002. **44** (1). 1-58.
  28. Crabtree R. H. Aspects of methane chemistry. *Chemical Reviews*. 1995. **95** (4). 987-1007.
  29. Kirillova M. V., et al. Direct and remarkably efficient conversion of methane into acetic acid catalyzed by amavadin and related vanadium complexes. A synthetic and a theoretical DFT mechanistic study. *J. Am. Chem. Soc.* 2007. **129** (34). 10531-10545.
  30. Labinger J. A. Alkane Functionalization via Electrophilic Activation. In: Alkane C-H Activation by Single-Site Metal Catalysis. Springer. Dordrecht. 2012. 17-71.
  31. Shul'pin G.B. New Trends in Oxidative Functionalization of Carbon-Hydrogen Bonds: A Review. *Catalysts*. 2016. **6**. 1-40.
  32. Shul'pin G. B. Alkane-oxidizing systems based on metal complexes. Radical versus non-radical mechanisms. Alkane Functionalization; Pombeiro, AJL, Guedes da Silva. FC. Eds. 2018. 47-72.
  33. Fokin A. A., Schreiner P. R. Selective alkane transformations via radicals and radical cations: Insights into the activation step from experiment and theory. *Chemical reviews*. 2002. **102** (5). 1551-1594.
  34. Opeida L. I., & Popov A. F. Peculiarities of the Initial Stage of Oxidation of N-Hydroxyphthalimide by Potassium Permanganate. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2016. N4. 86-91.
  35. Opeida L. I., Grynda Y. M., Havunko O. Y., Matvienko A. G. Liquid phase oxidation of cumene in the presence of potassium permanganate. *Bulletin of Vasyl Stus Donetsk National University. Ser. chemical sciences*. 2017. N2. 4-8.
  36. 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. **22** (33). 18622-18630.
  37. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *J. Mol. Model.* 2013. **19**. 1-32.
  38. Stewart J.J.P., MOPAC2016, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, 2016, <http://openmopac.net/MOPAC2016.html>.

### References

1. Shilov A.E., Shul'pin G.B. Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes. Kluwer Academic Publishers: New York. NY. USA; MA. USA; Dordrecht. Holland; London. UK; Moscow. Russia. 2002. 555.
2. Pombeiro A. J. (Ed.). Alkane Functionalization. John Wiley & Sons Ltd. 2019. 683.
3. Goldberg K. I., & Goldman A. S. Large-scale selective functionalization of alkanes. *Accounts of chemical research*. 2017. **50** (3). 620-626.
4. Hartwig J. F. Evolution of C-H Bond Functionalization from Methane to Methodology. *J. Am. Chem. Soc.* 2016. **138** (1). 2-24.
5. Gunsalus N. J., Koppaka A., Hashiguchi B. G., Konnick M. M., Park S. H., Ess D. H., Periana



- R. A.  $S_N2$  and  $E2$  Branching of Main-Group-Metal Alkyl Intermediates in Alkane CH Oxidation: Mechanistic Investigation Using Isotopically Labeled Main-Group-Metal Alkyls. *Organometallics*. 2020. **39** (10). 1907-1916.
6. Cheraikin E.G., Menchikova G.N., Pomogailo S.I. Homogeneous catalytic systems for the oxidative functionalization of alkanes: design, oxidants, and mechanisms. *Russ. Chem. Bull.* 2019. **68** (8). 1465-1477.
  7. 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.
  8. Orlyk S. M., Kantserova, M. R., Chedryk V. I., Kyriienko P. I., Balakin D. Y., Millot Y., & Dzwigaj S. Influence of Acid-Base Surface Characteristics of Ga(Nb,Ta) SIBEA Zeolites on their Catalytic Properties in the Process of Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene with Participation of  $CO_2$ . *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2021. **56** (6). 387-395.
  9. Zazhigalov V. A.; Diyuk E. A. Barothermal Synthesis and Catalytic Properties of Vanadium-Phosphorus Oxide Systems in Oxidative Transformations of Butane and Ethane. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2018. **54** (1). 66-72.
  10. Zazhigalov V. A., Kiziun E. V. Formation of Phthalic Anhydride by Diels-Alder Reaction During n-Pentane Oxidation on VPO Catalysts and Control of the Process Selectivity. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2017. **53** (3). 194-198.
  11. Nesterov D.S., Nesterova O.V., Pombeiro A. J. Alkane Oxidation with Multinuclear Heterometallic Catalysts. *Alkane Functionalization*. 2019. 125-140.
  12. Sanchez-Sanchez M., Lercher J. A. Oxidative Functionalization of Methane on Heterogeneous Catalysts. *Alkane Functionalization*. 2019. 141-157.
  13. Soloviev S. O., Gubareni I. V., Orlyk S. M. Oxidative Reforming of Methane on Structured Nickel-Alumina Catalysts: a Review. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2018. **54** (5). 293-315.
  14. Cundari T. R. Methane Manifesto: A Theorist's Perspective on Catalytic Light Alkane Functionalization. *Comments on Inorganic Chemistry*. 2017. **37**(5). 219-237.
  15. Nesterova O. V., Vassilyeva O. Y., Skelton B. W., Bieńko A., Pombeiro A. J., Nesterov D. S. A novel o-vanillin Fe(III) complex catalytically active in C-H oxidation: exploring the magnetic exchange interactions and spectroscopic properties with different DFT functionals. *Dalton Transactions*. 2021. **50** (41). 14782-14796.
  16. Goncharuk V.V., Kamalov G.L., Kovtun G.A., Rudakov E.S., Yatsimirsky V.K. *Catalysis. Mechanisms of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Cluster Approaches*. Nauk. Dumka. Kyiv. 2002. 541. [In Russian].
  17. Rudakov E.S., Lutsyk A.I. Oxidative activation of saturated hydrocarbons in sulfuric acid media under the action of metal complexes and oxidants. *Petrochemistry*. 1980. **20**. 163-179. [In Russian].
  18. Rudakov E.S., Shul'pin G.B. Stable organoplatinum complexes as intermediates and models in hydrocarbon functionalization. *J. Organometal. Chem.* 2015. **793**. 4-16.
  19. Rudakov E. S. Mechanisms of alkane CH-activation: The 5/6 effect, single-factor compensation effect, strongest reactant and earliest transition state. A puzzle of Shilov reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2017. **426**. 465-473.
  20. Rudakov E.S., Shul'pin G.B. Hydrocarbon functionalization on palladium compounds in acidic solutions (a historical review) *J. Organometal. Chem.* 2018. **867**. 25-32.
  21. Volkova L. K., Opeida I. A. Effect of Medium Acidity on the Rate of Oxidative Functionalization of Hydrocarbons in Sulfuric Acid Solutions. *Kinetics and Catalysis*. 2020. **61** (4). 557-568.
  22. Anslyn E. V., Dougherty D. A. *Modern physical organic chemistry*. University science books. [www.uscibooks.com](http://www.uscibooks.com), 2006. 1095.
  23. Denisov E. T., Tumanov V. E. Estimation of the bond dissociation energies from the kinetic characteristics of liquid-phase radical reactions. *Russian chemical reviews*. 2005. **74** (9). 825-858.
  24. Yu-Ran Luo. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. Taylor and Francis Group LLC. 2007.
  25. NIST Chemistry WebBook DOI: <https://doi.org/10.18434/T4D303> 08.11.2021
  26. Rudakov E.S., Lobachev V.L. Kinetics, selectivity and mechanisms of activation of arenes by electrophilic oxidizing reagents. *Izv. Siberian Branch of the USSR Academy of Sciences, ser. chem. sciences*. 1987. **N3**. 25-40. [In Russian].
  27. Tabata K., Teng Y., Takemoto T., Suzuki E., Banares M. A., Pena M. A., & Fierro J. G. Activation of methane by oxygen and nitrogen oxides. *Catalysis Reviews*. 2002. **44** (1). 1-58.
  28. Crabtree R. H. Aspects of methane chemistry. *Chemical Reviews*, 1995, **95** (4), 987-1007.

29. Kirillova M. V., et al. Direct and remarkably efficient conversion of methane into acetic acid catalyzed by amavadine and related vanadium complexes. A synthetic and a theoretical DFT mechanistic study. *J. Am. Chem. Soc.* 2007. **129** (34). 10531-10545.
30. Labinger J. A. Alkane Functionalization via Electrophilic Activation. In: *Alkane CH Activation by Single-Site Metal Catalysis*. Springer. Dordrecht. 2012. 17-71.
31. Shul'pin G.B. New Trends in Oxidative Functionalization of Carbon–Hydrogen Bonds: A Review. *Catalysts*. 2016. **6**. 1-40.
32. Shul'pin G. B. Alkane-oxidizing systems based on metal complexes. Radical versus non-radical mechanisms. *Alkane Functionalization*; Pombeiro, A.J.L. Guedes da Silva. FC. Eds. 2018, 47-72.
33. Fokin A. A., Schreiner P. R. Selective alkane transformations via radicals and radical cations: Insights into the activation step from experiment and theory. *Chemical reviews*. 2002. **102** (5). 1551-1594.
34. Opeida L. I., & Popov A. F. Peculiarities of the Initial Stage of Oxidation of N-Hydroxyphthalimide by Potassium Permanganate. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2016. **N4**. 86-91.
35. Opeida L. I., Grynda Y. M., Havunko O. Y., & Matvienko A. G. Liquid phase oxidation of cumene in the presence of potassium permanganate. *Bulletin of Vasyl Stus Donetsk National University. Ser. chemical sciences*. 2017. **N2**. 4-8.
36. 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. **22** (33). 18622-18630.
37. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *J. Mol. Model.* 2013. **19**. 1-32.
38. Stewart J.J.P., MOPAC2016, Stewart Computational Chemistry. Colorado Springs. CO. 2016. <http://openmopac.net/MOPAC2016.html>.

Надійшла до редакції 10.11.2021 р

## Activation of C–H bonds of normal alkanes in sulfuric acid solutions of Mn(III)/Mn(II)

L.K. Volkova<sup>1</sup>, I.A. Opeida<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, st. Kharkivs'ke shose, 50, Kyiv, 02160 Ukraine, volkovalk@gmail.com*

<sup>2</sup>*Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels L.M. Litvinenko InPOCC of the National Academy of Sciences of Ukraine, st. Scientific, 3a, Lviv, 79060 Ukraine, opeida\_i@yahoo.co.uk*

One of the most important directions of establishing the mechanisms of activation of C–H bonds, both in saturated and aromatic hydrocarbons in aqueous and sulfuric acid solutions of oxidants, metal complexes and radicals, is to study the kinetics of reactions and the influence of temperature, environment, nature of reagents, etc. The study of mechanisms is important for the development of technologies for processing hydrocarbons into products with high added value. In this work, to determine the nature of limiting stages and mechanisms of reactions of one group of saturated hydrocarbons, normal alkanes, we use the dependences of substrate selectivity (relative rate constants) on their characteristics: ionization potentials, energy and number of primary and secondary C–H bonds. To determine the nature of the limiting stages of reactions of normal alkanes, the correlations between the logarithms of substrate selectivity of alkanes reactions in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions with one of the most active manganese(III) ions and molecule properties or C–H bond type were studied by the method of correlation analysis. Comparison of the obtained results with quantum-chemically calculated enthalpy changes of different possible variants of the course of this elementary reaction allowed to clarify the mechanism and propose tests to perform the mechanism of the slow limiting stage. It is shown that for alkanes (ethane, pentane, hexane, heptane, octane) the linear dependence with the ionization potential is most accurately performed, the least accurate is the correlation with the number of secondary C–H bonds, which indicates the electron abstraction in the slow limiting stage. For the shorter pentane – octane series, correlation dependences on both the number of secondary C–H bonds and the ionization potentials are performed with almost equal accuracy, which makes it impossible to establish the nature of the slow stage. The results of quantum-chemical calculations of hexane reactions in Mn(III)/Mn(II)–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions showed that the most favorable are the electron abstraction by manganese(III) and subsequent proton transfer or homolysis of the C–H bond under the action of bisulfate radical, which is likely formed in the oxidation of sulfuric acid by manganese(III).

**Keywords:** *n*-alkanes, substrate selectivity, energy and number of C–H bonds, ionization potential, limiting stage.