

УДК 541.127;541.128;547.215;546.226–325;546.881.5

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ В СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ

© 2020 г. Л. К. Волкова^{а, *}, И. А. Опейда^{б, с, **}^аИнститут физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины,
ул. Харьковское шоссе, 50, Киев, 02160 Украина^бОтделение физико-химии горючих ископаемых ИнФХОУ им. Л.М. Литвиненко НАН Украины,
ул. Научная, 3а, Львов, 79060, Украина^сДонецкий национальный университет имени В. Стуса,
ул. 600-летия, 21, Винница, 21021 Украина

*e-mail: volkovalk@gmail.com

**e-mail: opeida_i@yahoo.co.uk

Поступила в редакцию 09.09.2019 г.

После доработки 20.01.2020 г.

Принята к публикации 29.01.2020 г.

Проанализировано влияние кислотности среды на константу скорости (k) реакций алканов (AlkH), циклоалканов (c -AlkH) и аренов (ArH) в сернокислотных растворах с пероксисоединениями (H_2O_2 или $(NH_4)_2S_2O_8$), комплексами (Pd(II), Pt(III), Hg(II)), кислотами (H_2CrO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , HVO_3), 1-адамantanолом (AdOH) и формальдегидом (CH_2O) с использованием соотношения $lgk = C_0 - m_0H_0$, где H_0 – функция кислотности Гаммета, C_0 – отрезок, отсекаемый на оси ординат и m_0 – наклон прямой в координатах $lgk-H_0$. Показано, что в зависимости от величины наклона ($1 \sim m_0 \leq 3.4$) все реакции можно разбить на три группы в соответствии со степенью протонирования основной частицы: в группе 1-й происходит однократное протонирование (H_2O_2 или $(NH_4)_2S_2O_8$, Pd(II), Pt(III)), во 2-й – протонирование с последующей дегидратацией (AdOH, H_2CrO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , а также HVO_3 и CH_2O в реакциях с ArH в 57–65%-ной и в 60–80%-ной H_2SO_4 соответственно), в 3-й – более глубокое 2–3-кратное протонирование (Hg(II), HVO_3 и CH_2O в реакциях с AlkH и c -AlkH в 84–93%-ной H_2SO_4). Для активных частиц окислителей в системе $HVO_3-H_2SO_4$ и в самой H_2SO_4 с помощью квантово-химического метода DFT B3LYP/6-311G(d,p) оценены термодинамические характеристики их реакций с 2,3-диметилбутаном и проанализированы возможности альтернативных механизмов реакции.

Ключевые слова: насыщенные и ароматические углеводороды, окислители, сернокислотные растворы, константы скорости, кислотность среды

DOI: 10.31857/S0453881120040164

ВВЕДЕНИЕ

Производство углеводородов (RH) из природного газа и нефти – недорогих сырьевых материалов – является одним из крупнейших по объему в мире. Современные технологии по переработке RH в энергию, топливо, химические вещества требуют высоких температур ($>800^\circ C$) и предусматривают сложные стадии, что делает их неэффективными. Разработка низкотемпературного селективного процесса прямого окисления алканов (AlkH) может привести к новой парадигме в нефтехимической технологии – экологически

чистой, экономичной и позволяющей использовать большие запасы газа с удаленных месторождений как первичное сырье для получения топлива и химических веществ [1–5].

Одна из первых систем “истинной металлоорганической” активации связи C–H алканов и циклоалканов (c -AlkH), система Шилова $PtCl_2(H_2O)_2$ [6, 7], включает комплексы платины(II) и платины(IV). При температуре до $100^\circ C$ алканы: 1) подвергаются в присутствии соли Na_2PtCl_4 обмену H/D в растворах, содержащих дейтерированную воду или уксусную кислоту; 2) превращаются в спирты и алкилхлориды в растворах Na_2PtCl_6 в присутствии Na_2PtCl_4 . Кинетика и механизм реакции RH в растворах Pt(II)–Pt(IV)– H_2O были изучены в лаборатории Рудакова [8, 9]. В работах Перианы (Periana), Сена (Sen) и др. [1–5, 10–12] исследованы реакции активации связи C–H ал-

Сокращения и обозначения: RH – углеводороды; DFT – метод функциональной плотности; AlkH – алканы, c -AlkH – циклоалканы; ArH – арены; КПЗ – комплекс с переносом заряда; трет. C–H – третичная связь C–H; k – константа скорости реакции; $-lgK_B$ – основность ArH; I – потенциал ионизации ArH; H_0 и H_R – функции кислотности среды; ГОМ и ГЕТ – го-мо- и гетеролитический разрывы трет. связи C–H в AlkH.

канов, в первую очередь метана, в мягких условиях (при 180–250°C) в сернокислотных растворах комплексов Pt(II), Hg(II), Pd(II) с возможной их реализацией в промышленности. Разработка новых катализаторов для активации связи C–H или принципиально других подходов требует накопления и анализа фундаментальных знаний, в том числе и о влиянии кислотности среды.

В настоящей работе с целью определения особенностей химического строения активной частицы и механизма ее взаимодействия с насыщенными (AlkH, *c*-AlkH) и ароматическими (ArH) углеводородами в сернокислотных растворах окислителей, металлокомплексов и электрофилов в мягких условиях: 1) проанализировано влияние кислотности на скорость реакций AlkH, *c*-AlkH и ArH [8, 9, 13–18] при температуре до 100°C, а также метана и этана при 160–180°C, и рассмотрены механизмы превращений CH₄ в присутствии Pt(II), Hg(II) и Pd(II) при температуре до 250°C [1–3, 10–12]; 2) дана оценка реакционной способности предполагаемых активных частиц с помощью квантово-химического метода DFT B3LYP/6-311G(*d,p*).

СЕРНАЯ КИСЛОТА – СРЕДА ДЛЯ АКТИВАЦИИ СВЯЗИ C–H УГЛЕВОДОРОДОВ

Серная кислота при концентрациях >85% – полярная, сильно кислая, слабо нуклеофильная жидкость. Химические частицы со связями C–H в отличие от тех, что содержат связи C=C или функциональные группы, являются наиболее слабыми из известных лигандов и не конкурируют с более сильными лигандами (L_n). В реакциях по связи C–H в AlkH и *c*-AlkH влияние кислоты H₂SO₄ в основном распространяется на окислитель. Активация окислителя в зависимости от его природы может происходить по трем основным маршрутам:

1) протонирование окислителя с образованием ионизированной активной частицы либо однократное протонирование с последующей дегидратацией;

2) координация окислителя с наиболее сильным нуклеофилом самой серной кислоты, лигандом HSO₄⁻, что приводит к образованию высокоактивного катализатора, в котором HSO₄⁻ достаточно легко замещается на алкан. Более сильные нуклеофилы (например, вода), в отличие от менее сильного HSO₄⁻, в этих условиях полностью протонированы и не способны координировать с окислителем, а, значит, ингибировать катализ [10–12];

3) координирование окислителя с HSO₄⁻ как с мостиковым лигандом-основанием, способным связывать отщепляющийся H⁺. В последующих после активации связи C–H стадиях H₂SO₄ влияет на образование продуктов.

При [H₂SO₄] < 85% кислотность быстро падает, активность воды растет. Протонирование окислителей становится недостаточным для их активации, и включение могут составлять очень сильные окислите-

ли, которые работают в менее кислых средах. Свободная H₂O координирует с окислителем и, в отличие от более слабого нуклеофила HSO₄⁻, не замещается на RH, что ведет к ингибированию катализатора.

Функции кислотности среды

Для описания зависимости скорости реакций от кислотности среды использованы следующие уравнения:

$$\lg k = C_0 - m_0 H_0, \quad (1a)$$

$$\lg k = C_R - m_R H_R, \quad (16)$$

где *k* – константа скорости; H₀ и H_R – функции кислотности, характеризующие способность кислотных растворов: а) протонировать реагент (функция Гаммета H₀) и б) превращать спирты в карбокатионы (H_R); m₀ = –(Δlgk/ΔH₀), m_R = –(Δlgk/ΔH_R) – наклоны прямых в координатах lgk – ΔH₀ и lgk – ΔH_R, а C₀, C_R – отсекаемые на оси ординат отрезки для этих прямых. При 25°C с ростом [H₂SO₄] кислотность возрастает: H₀ изменяется от +0.84 (1% H₂SO₄) до –11.93 (100% H₂SO₄) [19, 20], а H_R – от +1.25 (0.5% H₂SO₄) до –19.64 (98% H₂SO₄) [21, 22]. Применение уравнений (1a) и (16) корректно при использовании величин *k*, H₀ и *k*, H_R, измеренных при одной температуре. Температурные зависимости функции кислотности H₀ в водных растворах серной кислоты [9, 19, 20] позволили представить параметры в уравнении (1a) при одинаковой температуре в интервале 25–90°C. Поскольку для функции кислотности H_R располагали данными лишь при 25 и 45°C [21, 22], проверку уравнения (16) осуществляли, используя значение H_R при 25°C для реакций, проводимых при 25 и 30°C, и значение H_R при 45°C – для реакций, протекающих при 60, 70 и 90°C. Рост реакционной способности окислителя связан с его однократным протонированием, что соответствует величине m₀, близкой к 1. В случае, когда m₀ > 1, величины *k* обрабатывали по уравнению (16). Значение m_R, близкое к 1, свидетельствует о протонировании и последующей дегидратации частицы, причем не только карбокатионной природы.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ RH ОТ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ В СИСТЕМАХ ОКИСЛИТЕЛЬ–H₂SO₄ ПРИ T ≤ 90°C

В настоящей работе использованы результаты изучения реакций насыщенных и ароматических углеводородов с 10-ю различными реагентами в сернокислотных растворах, полученные Рудаковым и сотр. в течение последних 45 лет [8, 9, 13–18]. Из соображений удобства к AlkH, *c*-AlkH и ArH применили термин “субстрат” (RH), термин “окислитель” употребляли для исходных окислителей, металлокомплексов, альдегида и спирта, в сернокислотных растворах которых генерируется активная частица (синоним – “непосредственный реактант”), вступающая в реакцию с субстратом.

Реакции окисления углеводов изучены кинетическим распределительным методом и методом шприц-реактора. Это позволило исследовать первую стадию – вхождение RH в реакцию в первой лимитирующей стадии [8, 9].

В табл. 1 для реакций RH в сернокислотных растворах с рядом реагентов – пероксидисульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ или пероксидом водорода H_2O_2 , комплексами палладия(II) и платины(III), 1-адамтанолом (AdOH), хромовой (H_2CrO_4), азотной (HNO_3) и самой серной (H_2SO_4) кислотами; метаванадиевой (HVO_3) кислотой, комплексами ртути(II), формальдегидом (CH_2O) – приведены величины m_0 и m_R , характеризующие влияние среды в каждой системе. Реакции в концентрированной серной кислоте и в системах, содержащих комплексы Hg(II), Pd(II), Pt(III), изучены при 90°C, остальные – при 25, 30, 60 и 70°C. Реакции AlkH и *c*-AlkH представлены в табл. 1 в виде 3-х групп, отличающихся значением m_0 : I) системы 1–3, $m_0 \approx 1$; II) системы 4–7, $1.3 \leq m_0 \leq 1.7$; III) системы 8–10, $2.2 \leq m_0 \leq 3.4$. Влияние кислотности на протекающие реакции AdOH, HVO₃ и CH₂O с аренами исследовано в менее кислой среде ($57\% \leq [\text{H}_2\text{SO}_4] \leq 80\%$) по сравнению со взаимодействием тех же реагентов с AlkH и *c*-AlkH, ($84\% \leq [\text{H}_2\text{SO}_4] \leq 94\%$), табл. 1. На основании значения $m_0 = 1.4 \pm 0.1$ реакции бензола и алкилбензолов отнесены к группе II.

Реакции AlkH и c-AlkH в растворах окислитель–H₂SO₄ с $m_0 \approx 1$

В эту группу отнесены системы $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ – H_2SO_4 или H_2O_2 – H_2SO_4 , в которых при одинаковых условиях константы скорости равны, PdSO₄– H_2SO_4 и Pt(III)– H_2SO_4 . Для реакции в каждой из этих систем величина m_0 близка к 1 (табл. 1), что отвечает однократному протонированию исходного реагента с образованием активных частиц H_3O^+ , PdHSO₄⁺ и HSO₄[–] Pt(III) соответственно. По данным [23] при нагревании соединений Pt(IV) с H_2SO_4 до 100°C образуется димерный анион $[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, в котором ионы Pt(III) связаны друг с другом 4-я мостиковыми сульфатными лигандами. Первые порядки по концентрациям AlkH и платины и величина $m_0 = 1.0$ свидетельствуют о том, что активной частицей скорее является мономерный комплекс платины, чем димерный.

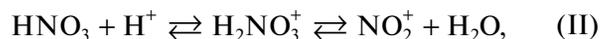
Реакции AlkH, c-AlkH и ArH в растворах окислитель–H₂SO₄ с $1.3 \leq m_0 \leq 1.7$

Для систем H_2CrO_4 – H_2SO_4 и HNO_3 – H_2SO_4 результаты лучше описываются в координатах уравнения (16), чем (1а). Для реакций H_2CrO_4 + *c*-AlkH в 45–60% H_2SO_4 по данным [9] значение m_R составляет 0.7–0.8. Близость m_R к 1 позволяет предположить, что активной частицей является

хромилсерная кислота, образующаяся при протонировании H_2CrO_4 и последующей дегидратации:



Скорость реакций AlkH и *c*-AlkH в системе HNO_3 – H_2SO_4 , генерирующей NO_2^+ :



растет с увеличением $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ от 87 до 92%, достигает максимума при $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 92$ –94% и при возрастании концентрации серной кислоты от 94 до 100% снижается [9]. Концентрация нитроний-катиона NO_2^+ в растворе HNO_3 –86–100% H_2SO_4 увеличивается с ростом $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ до 92%, достигая при этом предельной максимальной величины. Уменьшение скорости после экстремума связывают с существенным снижением активности HSO_4^- при концентрации H_2SO_4 от 94 до 100%. По величинам k , взятым до максимума, оценили величины наклонов прямых в координатах зависимостей (1а) и (16). Оказалось, что значение m_R ближе к единице, чем m_0 (табл. 1). Это свидетельствует о том, что в растворах HNO_3 –87–92% H_2SO_4 активная частица представляет собой скорее NO_2^+ , чем H_2NO_3^+ .

Согласно [24] в растворах AdOH– H_2SO_4 протонирование AdOH и последующее отщепление воды приводят к образованию 1-адамантильного карбокатиона (Ad⁺), который по данным [15] является активной частицей в реакциях с RH. Для реакций циклогексана и толуола величины m_R , полученные из зависимости (16), примерно одинаковы и близки к 1 (табл. 1). Это позволило предположить [15], что в растворах AdOH–66–94% H_2SO_4 непосредственный реагент в реакциях с RH – это катионы Ad⁺, активность и количество которых возрастают с повышением кислотности среды. Основной вклад в реакцию ArH + Ad⁺ в 66.5–78% H_2SO_4 вносит адамантилирование в *пара*- и *мета*-положения по отношению к заместителю в бензольном кольце, тогда как *орто*-положения из-за большого размера Ad⁺ стерически не доступны. В 85–94% H_2SO_4 катион Ad⁺ отрывает гидрид-ион от алканов с образованием карбокатиона.

В растворах HVO₃–57–65% H_2SO_4 скорость реакции аренов описывается уравнением 1-го порядка по $[\text{ArH}]$ и $[\text{HVO}_3]$ [14]. Величины k для толуола, толуола-d₆ и этилбензола растут по мере уменьшения H_0 (или H_R), далее в интервале 65–68% H_2SO_4 остаются неизменными, что может быть объяснено достижением равновесного предела для концентрации активной частицы. Наклоны зависимостей (1) в области прямолинейности примерно одинаковы и равны $m_0 = 1.6 \pm 0.1$ и $m_R = 0.8 \pm 0.1$.

При $[\text{H}_2\text{SO}_4] \leq 60\%$ ванадий(V) представлен в виде мономера [25]:

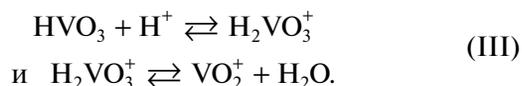


Таблица 1. Влияние кислотности среды на реакции алканов и циклоалканов в системах реагент–серная кислота и в самой серной кислоте. Для сравнения приведены данные для реакций аренов

№	Реагент	[H ₂ SO ₄], мас. %	Активная частица	Субстрат/(T, °C)	m ₀ *	m _R *
Реакции алканов и циклоалканов						
Реакции с m ₀ ~ 1						
1	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ или H ₂ O ₂	90–96	H ₃ O ⁺ [8, 9]	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂ , <i>n</i> -C ₆ H ₁₄ , <i>c</i> -C ₆ H ₁₂ /(25)	0.8	–
2	PdSO ₄	86.7–96	PdHSO ₄ ⁺ [8, 9]	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀ , <i>i</i> -C ₅ H ₁₂ /(90)	0.9–1.0	–
		80–95				
3	Сульфаты Pt(III)	86–93	HSO ₄ ⁻ Pt(III) [8, 9]	2-Метилпропан/(90)	1.0	–
Реакции с m ₀ > 1						
4	1-Адамантанол	85–94	Ad ⁺ [15]	<i>c</i> -C ₆ H ₁₂ /(70)	1.5±0.1	0.8±0.1
5	H ₂ CrO ₄	45–60.3	HCrO ₃ ...HSO ₄ [8, 9]	<i>c</i> -C ₆ H ₁₂ , <i>c</i> -C ₅ H ₁₀ **/(25) Метилциклогексан**	1.6*** 1.5***	0.8*** 0.7***
6	HNO ₃	86–92	HSO ₄ ⁻ ...NO ₂ ⁺ [8, 9]	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀ , <i>c</i> -C ₆ H ₁₂ /(25)	1.5***	0.8–0.9***
7	H ₂ SO ₄	84–99.5	HSO ₄ ⁻ ...SO ₃ H ⁺ [8, 9]	Циклогексан, 2,2,4-Триметилпентан Метилциклогексан <i>i</i> -C ₄ H ₁₀ , <i>i</i> -C ₅ H ₁₂ /(90)	1.3±0.2 1.5±0.1 1.6±0.1 1.7±0.1	–
8	HVO ₃	84–90	V ₃ O ₂ [16, 18]	2,3-Диметилбутан/(60)	~2.2***	~1.2***
9	HgSO ₄	87–93	HSO ₄ ⁻ ...Hg ²⁺ [8, 9]	Метилциклопентан/(90)	2.9***	1.2***
10	Формальдегид CH ₂ O	88.8–93	CH ₂ OH ⁺ [13]	<i>c</i> -C ₆ H ₁₂ /(25)	3.4***	1.8***
Реакции аренов с m ₀ > 1						
4	1-Адамантанол	66–78	Ad ⁺ [15]	CH ₃ C ₆ H ₅ /(30)	1.4±0.2	0.9±0.1
8	HVO ₃	57–65	VO ₂ ⁺ [14]	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	0.8±0.1
10	CH ₂ O	60.2–80	CH ₂ OH ⁺ [13]	C ₆ H ₆ /(25)	1.3***	0.8

* m₀ и m_R – наклоны зависимостей lgk–H₀ и lgk–H_R, уравнения (1а) и (1б) соответственно.

** Оценка по 2-м измерениям.

*** Оценка произведена по данным [8] – для Cr(VI), NO₂⁺, Hg(II); по данным [13] – для CH₂OH⁺; для NO₂⁺, V₃O₂ и VO₂⁺ значения m₀ или m_R найдены из зависимостей lgk–H₀ или lgk–H_R до максимума или плато соответственно. Проверки означают, что расчет m_R не производили.

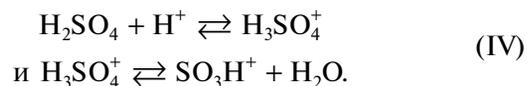
При $[\text{H}_2\text{SO}_4] \geq 60\%$ образуются димеры с центральной группой $\text{V}_2\text{O}_3^{4+}$ [25, 26]. Авторы работы [14] в качестве активной частицы предложили VO_2^+ . Линейная зависимость между $\lg k$ и потенциалом ионизации арена в ряду бензол–алкилбензолы, а также накопление продукта сочетания $\text{PhCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ в реакции толуола (PhCH_3) позволили сделать вывод, что реакция начинается с переноса электрона от PhCH_3 к VO_2^+ и последующего отрыва атома H, приводящих к карбокатиону PhCH_2^+ , который, атакуя PhCH_3 , дает $\text{PhCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

Кинетика реакций ArH в растворах H_2CO – H_2SO_4 была изучена в работах [13, 27]. Величины наклонов $m_0 = 1.3$ и $m_R = 0.8$ в реакции бензола в 60–80% H_2SO_4 объяснены [13] появлением активной частицы $^+\text{CH}_2\text{OH}$ через протонирование метилгликоля (продукта быстрой кислотной каталитической гидратации формальдегида) с последующим отщеплением воды: $\text{HOCH}_2\text{OH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons ^+\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ [28–30].

В системе CH_2O –52.5% H_2SO_4 [27] реакция имеет 1-й порядок по $[\text{ArH}]$ и меньше 1-го – по $[\text{CH}_2\text{O}]$. Предложен механизм реакции с участием активной частицы, которая отвечает уравнению (1а), $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons ^+\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, однако в растворах 50–60% H_2SO_4 зависимость $\lg k$ – H_0 не изучена. Субстратная селективность, отношение константы скорости реакции ArH к константе скорости реакции толуола ($k_{\text{отн}} = k_{\text{ArH}}/k_{\text{PhCH}_3}$), в ряду толуол (1), *орто*-, *мета*-, *пара*-ксилолы (6.4, 182, 4.4), псевдокумол (160), мезитилен (4200) описывается зависимостью $\lg(k_{\text{отн}}) = -0.600 \times (-\lg K_B) + 3.971$, $R^2 = 0.988$, где $-\lg K_B$ – основность ArH [31], R – коэффициент корреляции. Эти результаты позволили авторам [27] предложить механизм быстрого равновесного образования комплекса с переносом заряда (КПЗ) между ArH и $^+\text{CH}_2\text{OH}$ с последующей медленной стадией его превращения в σ -комплекс. Оказалось, что субстратная селективность, приведенная в [13] для ряда: бензол (0.003), толуол (1), этилбензол (0.7), *n*-пропилбензол (0.4), изопропилбензол (0.25), *орто*-, *мета*-, *пара*-ксилолы (5.0, 2.1, 3.5), лучше коррелирует с потенциалом ионизации ArH (I , кДж/моль [32]), $\lg(k_{\text{отн}}) = -0.040 I + 33.92$, $R^2 = 0.873$, чем с его основностью, $\lg(k_{\text{отн}}) = -0.517(-\lg K_B) + 2.879$, $R^2 = 0.708$. К реакциям ArH , контролируемым I , относятся реакции с NO_2^+ в 64.9% H_2SO_4 при 25°C, $\lg(k_{\text{отн}}) = -0.027I + 23.25$, $R^2 = 0.950$ [33] и с VO_2^+ в 59.7% H_2SO_4 при 30°C, $\lg(k_{\text{отн}}) = -0.058I + 49.25$, $R^2 = 0.918$ [14], при этом учет этил-, *n*-пропил-, изопропил- и *трет*-бутилбензолов в системах CH_2O , NO_2^+ , VO_2^+ несколько ухудшает корреляцию, возможно, вследствие стерических препятствий. Это позволяет предположить, что в системе CH_2O –60% H_2SO_4 медленной стадией скорее будет образование КПЗ или ион-радикальной па-

ры, чем появление σ -комплекса, либо конкуренция этих двух маршрутов.

В растворах самой высококонцентрированной серной кислоты (84–99.5%) величины m_0 , полученные для реакций *c*- AlkH и AlkH [8, 9], также больше 1 и лежат в интервале 1.3–1.7. Возможный маршрут образования активных частиц в H_2SO_4 представлен ниже:



Оценка m_R по данным [9] некорректна, поскольку H_R даны для интервала 0.5–98% H_2SO_4 при 25°C [21, 22], а константы измерены в области $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ до 99.5% при 90°C.

Реакции AlkH и *c*- AlkH в растворах окислитель– H_2SO_4 с $2.2 \leq m_0 \leq 3.4$

Для реакций 2,3-диметилбутана в растворах HVO_3 –84–90% H_2SO_4 величины констант скорости растут, далее в области 90–93% H_2SO_4 не изменяются, вероятно, из-за достижения равновесного предела для концентрации активной частицы; область $[\text{H}_2\text{SO}_4] > 94\%$ не изучена. Величины m до плато составляют $m_0 \approx 2.2$, $m_R \approx 1.2$, при этом m_R ближе к 1 [18].

В работе [34] было предположено, что в растворах 76–88% H_2SO_4 повышение концентрации ванадия(V) или температуры ведет к образованию тримерных частиц, $-\text{V}-\text{O}-\text{V}-\text{O}-\text{V}-$, обозначенных для краткости V_3O_2 . Растворы ванадия(V) в 90–99% H_2SO_4 не изучены. В 100% H_2SO_4 образуется кислота $\text{H}[\text{VO}(\text{HSO}_4)_4]$, а с ростом $[\text{V(V)}]$ – димер $\text{H}_2[\text{V}_2\text{O}_3(\text{HSO}_4)_6]$ и, возможно, более высокомолекулярные олигомеры [35].

В реакциях AlkH и *c*- AlkH в растворах HVO_3 – H_2SO_4 экспериментальный порядок по $[\text{HVO}_3]$ составляет 1.5 [16], что соответствует модели образования тримера V_3O_2 при взаимодействии моно- и дикомплексов ванадия(V) [34, 35]. Возможные структуры активной частицы тримера – $\text{H}[\text{V}_3\text{O}_3(\text{SO}_4)_5]$ или $\text{H}_3[\text{V}_3\text{O}_5(\text{HSO}_4)_8]$.

Для реакций $\text{ArH} + \text{VO}_2^+$ в 57–68% H_2SO_4 и $\text{AlkH} + \text{V}_3\text{O}_2$ в 84–93% H_2SO_4 характер зависимости величин k от кислотности среды одинаков: после достижения максимумов при $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ равной 65 и 90–92% соответственно рост k для ArH и AlkH прекращается. Величины m_0 и m_R , найденные до выхода констант скорости на плато, в ~1.4–1.2 раза выше в реакции с AlkH , чем с ArH , что может быть следствием более глубокого протонирования ванадия(V).

В растворах HgSO_4 –87–92% H_2SO_4 в реакции метилциклопентана по оценке с использованием результатов работы [9] величины $m_0 \approx 3$, $m_R \approx 1.2$. Интересно отметить, что согласно [36] переходные состояния в двух предложенных механизмах катализа ртутью(II) в серной кислоте включают две молекулы H_2SO_4 . Однако, как было показано Казанским

[37], учет только двух молекул серной кислоты может оказаться недостаточным, на что, можно предполагать, также указывают высокие значения m_0 .

На основании зависимости констант скорости реакций циклогексана в сернокислотных растворах формальдегида от $[H_2SO_4]$ в интервале 88–93% (данные [13]) получены самые высокие значения $m_0 = 3.4$ и $m_R = 1.8$, что может быть связано с олигомеризацией CH_2O или его сольватацией [37], приводящих к более сложной структуре активной частицы, чем катион $^+CH_2OH$.

Различные механизмы в реакции AgH в 60% H_2SO_4 [13] и в 52.5% H_2SO_4 [27], рост m_0 от 1.3 в реакциях с AgH в 60–80% H_2SO_4 до 3.4 в реакциях с $c-AlkH$ в 88–93% H_2SO_4 согласуются с изменением природы активной частицы и увеличением ее объема с ростом кислотности. Анализ данных [13, 27–30, 37] позволяет предложить 2 механизма образования активных частиц при растворении навески параформальдегида (параформ, гидратированный полимер формальдегида состава $(CH_2O)_nH_2O$, где $n = 8–100$) в H_2SO_4 необходимой концентрации:

1) деполимеризация параформа, $m(CH_2O)_n \rightleftharpoons \left(\frac{m \times n}{x}\right)(CH_2O)_x$, в моно- ($x = 1$), ди- ($x = 2$) и тример ($x = 3$) формальдегида с уменьшением H_0 , которая отвечает 1-му порядку по концентрации параформа в случае, когда эти равновесия смещены вправо. Действительно, в реакциях с $c-AlkH$ порядок по концентрации параформа, в редакции авторов [13] – по $[CH_2O]$, равен единице. Высокое значение $m_0 = 3.4$ в реакции с $c-AlkH$ при высокой кислотности согласуется с возможностью протонирования по каждому атому O в триоксане (циклическая форма $(CH_2O)_3$);

2) альтернативный механизм предполагает, что во всем исследованном интервале концентраций серной кислоты (52–93%) деполимеризация параформа идет до формальдегида, однократное протонирование которого ведет к появлению активной частицы $^+CH_2OH$, как в [27]. С уменьшением H_0 растет сольватация $^+CH_2OH$ молекулами H_2SO_4 [37]. В 52% H_2SO_4 ($-H_0 = 3.6$) сольватация не влияет на кинетику реакции AgH с $^+CH_2OH$. При снижении H_0 катион $^+CH_2OH$ сольватируется в 60–80% H_2SO_4 ($-H_0 = 4.5–7.5$) 1–2 молекулами H_2SO_4 , а в 89–93% H_2SO_4 ($-H_0 = 8.9–9.45$) – 2–3 молекулами H_2SO_4 , что приводит к росту объема активной частицы и увеличению наклона m_0 , а также к разным механизмам в реакциях с AgH при различных H_0 .

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ В H_2SO_4 И В СИСТЕМЕ $HVO_3-H_2SO_4$

Для ряда процессов окислительной функционализации по связи $C-H$ были получены доказательства [38, 39] того, что кроме механизма с уча-

стием гетеролитических стадий, происходящих с образованием карбокатионов:



возможны механизмы с участием радикальных стадий типа:



В [36] методом функционала плотности (DFT) детально были проанализированы и сопоставлены два механизма катализа ртутью(II) в серной кислоте: активация связи $C-H$ и перенос электрона, а также радикальное окисление. Показана предпочтительность радикального пути реакции окисления.

Представляет интерес сопоставить вероятность механизма (VI) с реакцией отрыва гидрид иона (V) в растворе $HVO_3-H_2SO_4$ и в самой серной кислоте, а также выяснить, как влияет протонирование частиц окислителя на оба процесса.

Экспериментально изучить кинетику реакций отдельных частиц в растворах для сравнения их реакционной способности сложно. С этой целью представляется целесообразным в качестве первого приближения использовать оценки термодинамических характеристик их предполагаемых реакций, которые, как показывает практика [40], хорошо коррелируют с кинетическими параметрами.

Термохимические данные оценены с использованием метода квантовой химии DFT B3LYP/6-311G(d,p) при полной оптимизации всех геометрических параметров частиц. Исходная геометрия частиц была оптимизирована методом PM7 (пакет MOPAC2016) [41, 42]. Учет влияния среды сложен и требует специального исследования. В работе [43] с помощью DFT B3LYP были выполнены расчеты молекулы H_2SO_4 в вакууме и в жидкой серной кислоте с использованием модели COSMO. Рассчитанное значение для энергии ее сольватации относительно большое и составляет -18.6 ккал/моль. Сравнение термохимических свойств реакций в ряду, где сохраняются типы разрываемых и образующихся связей, а также заряды на молекулярных частицах реактантов и продуктов, становится возможным, так как при этом просходит существенное нивелирование ошибок в разностях энтальпий реакций, вызванных неточностью метода и неучетом сольватации. В этом случае можно считать разницу в несколько десятков ккал/моль достаточной для качественного сравнения реакционной способности частиц.

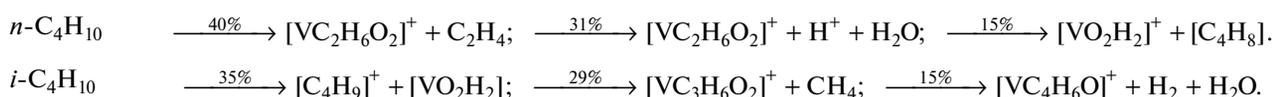
Однако для более точных исследований, как было показано в работах [44, 45], необходим учет явного (имплицитного) присутствия молекул среды в ближайшем окружении сольватированной частицы, особенно ионов.

Возможные маршруты образования активных частиц в H_2SO_4 и в системе $HVO_3-H_2SO_4$ представлены уравнениями реакций (IV) и (III) соответственно. Для реагирующих частиц – HVO_3 ,

протонированных H_3SO_4^+ , H_2VO_3^+ и образующихся в результате дегидратации последних HSO_3^+ и VO_2^+ — на примере реакций с 2,3-диметилбутаном (AlkH) рассчитаны энтальпии (ΔH) двух маршрутов: гомолитического (ГОМ, (VI)), и гетеролитического (ГЕТ, (V)), протекающих с образованием радикалов Alk \cdot или карбокатионов Alk $^+$ вследствие гомо- или гетеролитического разрыва трет. связи С—Н в AlkH соответственно (табл. 2).

Система $\text{HVO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$. Величины ΔH в маршрутах отрыва как Н, так и Н $^-$ изменяются в ряду $\text{HVO}_3 > \text{H}_2\text{VO}_3^+ > \text{VO}_2^+$ от положительных к отрицательным значениям, что определяет существенный рост реакционной способности образо-

вавшейся по реакциям (III) частицы VO_2^+ , особенно в случае ГЕТ-механизма (табл. 2). Сравнение величин ΔH для реакций частиц H_2VO_3^+ и VO_2^+ с трет. связью С—Н свидетельствует о предпочтении механизма ГЕТ над ГОМ. Данные табл. 2 согласуются с экспериментальными результатами для газофазных реакций VO_2^+ с этаном, пропаном, бутаном и изобутаном при 25 $^\circ\text{C}$ [46]. В реакции $\text{VO}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_6$ образуются этилен (100%) и $[\text{VO}_2\text{H}_2]^+$. В случае пропана 2% превращается в пропилен, 92% — в $[\text{VC}_3\text{H}_6\text{O}_2]^+$ и H_2 . В реакциях VO_2^+ с бутанами расщепляются как связи С—Н, так и С—С:



При взаимодействии VO_2^+ с *n*-алканами ряда $\text{C}_2\text{—C}_4$ преобладает гомолиз перв. и втор. связей С—Н. Трет. связь С—Н в *i*- C_4H_{10} реагирует в основном (35%) по маршруту отрыва Н $^-$ с образованием карбокатиона $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$ и частицы $[\text{VO}_2\text{H}]$. В реакции VO_2^+ с *i*- C_4H_{10} [46], как и с изогексаном (табл. 2), гетеролиз трет. связи С—Н выгоднее гомолиза.

Система AlkH- H_2SO_4 . Величины ΔH в маршрутах отрыва как Н, так и Н $^-$ изменяются в ряду $\text{H}_3\text{SO}_4^+ > \text{HSO}_3^+$. При этом значения ΔH , рассчитанные для механизма ГОМ, выше в H_2SO_4 , чем в системе $\text{HVO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$, что отвечает большей активности ванадийсодержащих реагентов по сравнению с рассмотренными частицами серной кислоты (табл. 2). В механизме ГЕТ наблюдается обратная тенденция: величины ΔH в реакциях AlkH с H_3SO_4^+ и с HSO_3^+ существенно ниже, чем в реакциях AlkH в системе $\text{HVO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$. Частицы серной кислоты значительно активнее ванадийсодержащих частиц в реакциях отрыва гидрид-иона. Величины ΔH для реакций частиц H_3SO_4^+ и HSO_3^+ с трет. связью С—Н отражают преобладающее предпочтение механизма ГЕТ над ГОМ.

Величины ΔH реакций свидетельствуют о том, что протонирование частицы делает ее более активной. В реакциях гетеролиза связи С—Н наиболее активна частица HSO_3^+ , образованная по двухступенчатому процессу, уравнение (IV). Отрыв катионом HSO_3^+ гидрид-иона Н $^-$ от третичной связи С—Н с появлением Alk $^+$ значительно выгоднее, чем отрыв атома Н с образованием Alk \cdot . Данные табл. 2 согласуются с гипотезой [8, 9] о том, что для растворов H_2SO_4 активной частицей,

действительно, является HSO_3^+ , отрывающая Н $^-$ от третичной связи С—Н.

Полученные методом DFT структуры для реакционноспособных частиц в окислении углеводорода в системе $\text{HVO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$ или в самой серной кислоте удовлетворительно согласуются с ранее предполагаемыми структурами промежуточных активных частиц, принимающих участие в реакциях протекающих в этих системах.

АКТИВАЦИЯ МЕТАНА НА КОМПЛЕКСАХ Pt(II), Hg(II), Pd(II) В СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 180–250 $^\circ\text{C}$

В 10-ти приведенных в табл. 1 системах окисление CH_4 не наблюдали. В работах [1–3, 10–12] для активации метана использовали сернокислотные ($85\% \leq [\text{H}_2\text{SO}_4] \leq 100\%$) растворы комплексов переходных элементов ($\text{L}_n\text{M—X}$, где $\text{M} = \text{Pt(II), Hg(II), Pd(II)}$, $\text{X} = \text{Cl}^-$, $\text{L}_n = \text{HSO}_4^-$) при более высокой температуре (180–250 $^\circ\text{C}$). Оказалось, что влияние кислотности среды на скорость реакции такое же, как и при температуре до 100 $^\circ\text{C}$.

Активация метана начинается с координации М с лигандом HSO_4^- и последующих внутрисферной замене HSO_4^- на CH_4 , либо межмолекулярной реакции М с CH_4 и средой, приводящих к формированию метанового комплекса. В результате взаимодействия связи С—Н метана с двухкоординационным центром М по механизму электрофильного замещения и “нуклеофильной атаки” частицами серной кислоты Н $^+$ отщепляется от CH_4 с появлением интермедиата $[\text{CH}_3\text{MHSO}_4]$, в результате гетеролиза которого по связи $[\text{CH}_3\text{—M}]^+$ образуется продукт $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$ при отсутствии свободных радикалов или карбокатионов [47].

Таблица 2. Изменения энтальпии для гомо- и гетеролитического разрывов третичной связи С–Н в реакциях 2,3-диметилбутана (C₆H₁₄) в системах HVO₃–H₂SO₄ и в самой H₂SO₄, рассчитанные по методу DFT B3LYP/6-311G(d,p)

№	Тип реакции	ΔH, ккал/моль
Реакции RH в системе HVO₃–H₂SO₄		
Отрыв атома Н		
1	HVO ₃ + C ₆ H ₁₄ → H ₂ VO ₃ + C ₆ H ₁₃	49.7
2	H ₂ VO ₃ ⁺ + C ₆ H ₁₄ → H ₃ VO ₃ ⁺ + C ₆ H ₁₃	7.2
3	VO ₂ ⁺ + C ₆ H ₁₄ → HVO ₂ ⁺ + C ₆ H ₁₃	–0.8
Отрыв гидрид-иона Н [–]		
4	HVO ₃ + C ₆ H ₁₄ → H ₂ VO ₃ [–] + C ₆ H ₁₃ ⁺	191.8
5	H ₂ VO ₃ ⁺ + C ₆ H ₁₄ → H ₃ VO ₃ + C ₆ H ₁₃ ⁺	6.7
6	VO ₂ ⁺ + C ₆ H ₁₄ → HVO ₂ + C ₆ H ₁₃ ⁺	–4.0
Реакции RH с серной кислотой		
Отрыв атома Н		
7	H ₃ SO ₄ ⁺ + C ₆ H ₁₄ → H ₄ SO ₄ ⁺ + C ₆ H ₁₃	51.7
8	HSO ₃ ⁺ + C ₆ H ₁₄ → H ₂ SO ₃ ⁺ + C ₆ H ₁₃	13.1
Отрыв гидрид-иона Н [–]		
9	H ₃ SO ₄ ⁺ + C ₆ H ₁₄ → H ₄ SO ₄ + C ₆ H ₁₃ ⁺	–5.8
10	HSO ₃ ⁺ + C ₆ H ₁₄ → H ₂ SO ₃ + C ₆ H ₁₃ ⁺	–75.9

Платина(II). Сернокислотные растворы комплексов платины нестабильны из-за их необратимого перехода в металлическую платину (чернь) или нерастворимые полимерные соли (PtCl₂)_n. Использование дипиримидинового (bрум) лиганда позволяет дольше сохранять окисленное состояние платины и ее электрофильность [10]. Комплекс с водой, [(Hbрум)PtCl(H₂O)]²⁺, который образуется при [H₂SO₄] < 90%, стабильнее [(Hbрум)PtCl(HSO₄)]⁺, что согласуется с данными о влиянии кислотности среды в реакции обмена H/D метана в растворе Pt(bрум)(SO₄)–D₂SO₄ при 75°C. В 80% D₂SO₄ протекание реакции не обнаружено. В интервале концентраций от 84% D₂SO₄ до 6% олеума наблюдаемая константа скорости обмена H/D ($k_{\text{набл}} \times 10^5$, л моль^{–1} с^{–1}) возрастает в ~20 раз.

В системе (bрум)Pt(II)Cl₂–H₂SO₄, названной “Periana-Catalytica”, при [H₂SO₄] = 100%, [Pt(bрум)Cl₂] = 0.05 моль/л и T = 200°C с селективностью 90% образуется CH₃OH при конверсии метана 80%. Комплекс [(Hbрум)PtCl(HSO₄)]⁺, благодаря замене HSO₄[–] на CH₄ во внутренней сфере платины, переходит в метановый, превращения которого по механизму электрофильного замещения обеспечиваются повышенной электрофильностью Pt(II) за счет протонирования лиганда брум. Скоростьопределяющей стадией является скорее формирование метанового комплекса, чем расщепление связи С–Н.

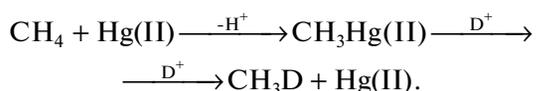
В системе Pt(II)–98% H₂SO₄ при 160°C этан связывается в комплекс Pt(II)–Et [48]. Элиминирование β-гидрида ведет к этилену и Pt(II)–гидриду, который быстро окисляется серной кислотой с регенерацией Pt(II)–X₂. Этилен в реакции с H₂SO₄

превращается в этилбисульфат, взаимодействие которого с H₂SO₄ приводит к бисульфатному эфиру изетионовой кислоты HO₃S–CH₂–CH₂–OSO₃H. В случае C₂H₆ лимитирующая стадия – активация связи С–Н, что объясняет рост скорости функционализации этана в 100 раз по сравнению с CH₄. При 160°C в растворах Pt(II)–H₂SO₄ с ростом [H₂SO₄] от 84 до 98% константа скорости реакции этана возрастает примерно на два порядка [48], что при использовании значения H₀ для 90°C дает m₀ ≈ 1. Интересно, что при 90°C в реакции 2-метилпропана в системе Pt(III)–86–93% H₂SO₄ величина m₀ равна 1 (табл. 1).

Ртуть(II). В растворе 0.02 моль/л Hg(HSO₄)₂ в 96% H₂SO₄ при 180°C образуется 1 моль/л CH₃OH с селективностью 90% и выходом > 40% на взятый CH₄ [10]. Реакция начинается с автоионизации Hg(HSO₄)₂ и образования комплекса [(HSO₄)Hg–Sol]⁺HSO₄[–], сольватированного растворителем (Sol). Координация CH₄ в его внутреннюю сферу приводит к метановому комплексу, в котором по механизму электрофильного замещения отщепляется H⁺ и образуется интермедиат [CH₃Hg–HSO₄]. Гетеролиз по связи [CH₃–Hg]⁺ с одновременным захватом уходящей электрофильной группы CH₃ серной кислотой, HSO₄[–] или H₂O ведет к образованию CH₃OSO₃H или CH₃OH. Восстановленная ртуть не обнаружена из-за окисления H₂SO₄.

В обратимой стадии активации метана образуются исходные Hg(OSO₃H)₂ и CH₄. Частицы [(HSO₄)Hg]⁺ реагируют в ~10³ 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. Доказательством того, что метилбисульфат ртути является продуктом активации метана, служит обнаружение такого комплекса в реакции $^{13}\text{CH}_4 + \text{Hg}(\text{HSO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ [10]. Его идентичность подтверждена сравнением с образцом $\text{CH}_3\text{HgOSO}_3\text{H}$, полученным при взаимодействии $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$. В реакции метана с D_2SO_4 в присутствии $\text{Hg}(\text{II})$ показано вхождение дейтерия в CH_4 , что объяснили [10] дейтеролизом интермедиата:

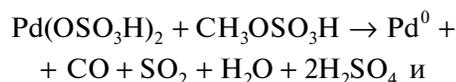


Палладий(II). Реакции с метаном изучены в растворах 0.02 моль/л $\text{Pd}(\text{II})$ –96% H_2SO_4 при 180°C и отношении давлений (атм : атм) метана и необходимого для стабилизации системы кислорода $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 13-27 : 0-10$ [11]. В этих условиях более 99% $\text{Pd}(\text{II})$ находится в виде частиц $\text{Pd}(\text{OSO}_3\text{H})_2$, ответственных за активацию CH_4 . Окисление CH_4 начинается внешнесферно с образования метилпалладиевого комплекса:



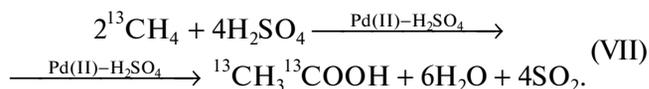
Бисульфатные ионы, как нуклеофилы, отщепляют протон от CH_4 ; ионы $\text{Pd}(\text{II})$, как электрофилы, связываются с метилидным анионом. Комплекс $(\text{CH}_3)\text{Pd}(\text{OSO}_3\text{H})$ превращается по двум маршрутам:

1) окисляется серной кислотой до $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$. Добавка $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$ к реакционной смеси приводит к выделению CH_4 , а также к CO , CO_2 и SO_2 , SO_3 . Оксиды являются продуктами реакций:



и дезактивируют катализатор, переводя его в палладиевую чернь. Окисление Pd^0 происходит за счет O_2 и H_2SO_4 ;

2) взаимодействует по связи $\text{Pd}-\text{CH}_3$ с накапливающимся CO , образуя комплекс $(\text{CH}_3\text{CO})\text{Pd}(\text{OSO}_3\text{H})$, реакция которого с серной кислотой приводит к CH_3COOH . Доказательства протекания этой стадии получены при изучении реакций с добавками к реакционной смеси [49]. При добавлении ^{13}CO или $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ к $^{12}\text{CH}_4$ преимущественно образуется $^{12}\text{CH}_3^{13}\text{COOH}$, при добавлении $^{12}\text{CH}_3\text{OH}$ к $^{13}\text{CH}_4$ – $^{13}\text{CH}_3^{12}\text{COOH}$. Высокая селективность по уксусной кислоте по сравнению с серусодержащими кислотами (метансульфоновой $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, метандисульфоновой $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$, сульфоуксусной $\text{HO}_3\text{SCH}_2\text{COOH}$) подтверждает, что CO быстрее, чем SO_2 , внедряется по связи $\text{Pd}-\text{CH}_3$. В палладиевой системе удалось с помощью O_2 поддерживать соотношение $[\text{Pd}^{2+}]/[\text{CO}]$, необходимое для образования CH_3COOH , катализировать окислительное присоединение CO по связи $\text{Pd}-\text{CH}_3$ и получить уксусную кислоту из двух молекул CH_4 без добавок CO :



На скорость реакции (VII) влияет $[\text{H}_2\text{SO}_4]$, что продемонстрировано в [11] на примере роста выхода CH_3COOH (в относительных единицах) с ростом кислотности среды при 180°C:

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$, моль/л / $[\text{H}_2\text{SO}_4]$, % / $-H_0$	14.1 / 80 / 6.16	16.7 / 90 / 7.44	18.0 / 96 / 8.44
Выход CH_3COOH	1	30	71

Использование в уравнении (1a) данных [11] и величин H_0 при 90°C дает значение $m_0 = 0.9$, $R^2 = 0.949$, близкое к m_0 в реакциях RH в растворах $\text{Pd}(\text{II})$ –80–96% H_2SO_4 при 90°C (табл. 1). Это может свидетельствовать о том, что при 90 и 180°C активная частица одна и та же, $[\text{PdOSO}_3\text{H}]^+$, и механизмы активации ею связей $\text{C}-\text{H}$ подобны.

Система $\text{Pd}(\text{OSO}_3\text{H})_2$ – H_2SO_4 имеет следующие особенности:

1) При 90°C [8, 50] комплексы Pd^n ($n = 0-2$) направляют реакцию с $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ по маршруту окислительного дегидрирования в бензол, “защищая” появляющиеся интермедиаты циклогексен и диен от побочных превращений. Ни в одной из известных систем металлокомплексов или электрофилов при окислении циклогексана бензол не обнаружен в продуктах реакции [7, 8].

2) При ~200°C [10, 11] метилпалладиевый комплекс: а) окисляется серной кислотой до метилбисульфата, который в реакции с $\text{Pd}(\text{II})$ дает CO ; б) взаимодействует по связи $\text{Pd}-\text{CH}_3$ с накапливающимся CO , образуя комплекс $(\text{CH}_3\text{CO})\text{Pd}(\text{OSO}_3\text{H})$, реакция которого с H_2SO_4 приводит к уксусной кислоте. Это первая система [10], в которой превращение $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ не требует добавок CO .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Реакции алканов (AlkH), циклоалканов ($c\text{-AlkH}$) и аренов (ArH) с окислителями в сернокислотных растворах (табл. 1) являются кислотно-каталитическими. Реакции с AlkH и $c\text{-AlkH}$ протекают при $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ не менее 45% в присутствии $\text{Cr}(\text{VI})$, 80% – $\text{Pd}(\text{II})$, 84% – остальных рассмотренных окислителей. В соответствии с типом протонирования окислителя (однократное, с последующей дегидратацией или более глубокое), приводящего к появлению

активной в катализе частицы, и связанного с этим значения наклона (m_0) для зависимости $\lg k - H_0$, реакции *c*-AlkH и AlkH можно отнести к 3-м группам: I) $m_0 \approx 1$; II) $1.3 \leq m_0 \leq 1.7$; III) $2.2 \leq m_0 \leq 3.4$.

В группу I вошли реакции, в которых активная частица образуется при однократном протонировании: H_2O_2 , Pd(II) и Pt(III). Для реакций CH_4 в Pd(II)–80–96% H_2SO_4 при 180°C и C_2H_6 в Pt(II)–84–98% H_2SO_4 при 160°C значения m_0 равны 1. Группа II включает реакции с активными частицами (Ad^+ , $HCrO_3^+$, NO_2^+ , SO_3H^+), образующимися в результате дегидратации протонированного реагента, для которых зависимость k от кислотности лучше описывается в координатах $\lg k - H_R$ с $m_R = 0.8 \pm 0.1$. В группу III отнесены реакции с $HgSO_4$, HVO_3 и CH_2O , для которых влияние кислотности на их скорость наибольшее, $m_0 \geq 2.2$.

2. Влияние кислотности в реакциях ArH (бензола и метилбензолов) изучено в сернокислотных растворах, содержащих $AdOH$, HVO_3 , CH_2O , при $[H_2SO_4]$ примерно на 25% ниже, чем в реакциях AlkH и *c*-AlkH с этими же реагентами. Реакции с аренами отнесены в группу II, поскольку найденные для них $m_R = 0.8 - 0.9$ отвечают образованию активной частицы в результате дегидратации протонированного реагента. В растворах $AdOH - H_2SO_4$ для реакций ArH и *c*-AlkH влияние кислотности на скорость описывается в координатах $\lg k - H_R$ с близкими значениями $m_R - 0.8$ и 0.9 соответственно. Это согласуется с тем, что в реакцию как с ArH, так и с *c*-AlkH вступает одна частица Ad^+ , реакционная способность и концентрация которой повышаются с уменьшением H_0 .

В системах, содержащих HVO_3 и CH_2O , со снижением величины H_0 (с ростом $[H_2SO_4]$) влияние кислотности на скорость реакций увеличивается, значения m_0 в реакциях с AlkH выше по сравнению с m_0 в реакциях с ArH. В сернокислотных растворах HVO_3 в реакции с ArH участвует активная частица VO_2^+ – продукт дегидратации $H_2VO_3^+$; в реакции с AlkH $m_0 \approx 2.2$, $m_R \approx 1.2$. Рост m_0 объясняется появлением новой олигомерной частицы, тримера ванадия(V).

В системе $CH_2O - H_2SO_4$ для концентраций серной кислоты 52.5, 60–80 и 88–93% рассмотрено участие различных активных частиц, которые можно расположить в два ряда: 1) протонированные CH_2O , $(CH_2O)_2$, $(CH_2O)_3$; 2) $^+CH_2OH$ почти несольватированная, сольватированная 1–2 молекулами серной кислоты и далее 2–3 молекулами H_2SO_4 . В каждом ряду за счет либо олигомеризации, либо сольватации объем активной частицы растет, что увеличивает стерические затруднения, которые она испытывает при приближении к реакционному центру. Это позволяет объяснить различия в значениях субстратных селективностей и в механизмах реакций ArH при $[H_2SO_4]$ равной 52 и 60%. В случае тримера $(CH_2O)_3$ протонирование

возможно по каждому из кислородов, что отвечает росту m_0 с уменьшением величины H_0 .

3. Сильное влияние кислотности в группе III реакций AlkH и *c*-AlkH с $Hg(II)$, HVO_3 и CH_2O может быть вызвано как олигомеризацией, так и сольватацией реагентов, которые требуют дополнительного протонирования при участии в них 2–3 молекул H_2SO_4 .

4. Результаты квантово-химических расчетов для реакций ванадийсодержащих частиц в H_2SO_4 и частиц самой серной кислоты свидетельствуют о влиянии протонирования на реакционную способность исходных молекул, подтверждают важность процессов переноса H^- и показывают, что для отдельных частиц, образовавшихся в результате протонирования, реакции, протекающие через гомолиз связи C–H, могут конкурировать с теми, что идут через гетеролиз этой связи.

В дальнейшем представляется интересным получить термодимические данные для образования комплексов как окислителя, так и окисляющегося углеводорода с частицами серной кислоты, а также для гомо- и гетеролитических маршрутов с участием этих комплексов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят к.х.н. Е.Н. Пастернак за выполненные расчеты свойств частиц методом DFT (данные табл. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gunsalus N.J., Koppaka A., Park S.H., Bischof S.M., Hashiguchi B.G., Periana R.A.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 13. P. 8521.
2. *Mironov O.A., Bischof S.M., Konnick M.M., Hashiguchi B.G., Ziatdinov V.R., Goddard W.A. 3rd, Ahlquist M., Periana R.A.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 39. P. 14644.
3. *Hashiguchi B.G., Bischof S.M., Konnick M.M., Periana R.A.* // Acc. Chem. Res. 2012. V. 45. № 6. P. 885.
4. *Ченайкин Е.Г.* // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 4. С. 384.
5. *Chepaikin E.G., Menchikova G.N., Potogailo S.I.* // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 8. P. 1465.
6. *Shilov A.E., Shul'pin G.B.*, Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes. Dordrecht/Boston/London/Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2000. 555 p.
7. *Rudakov E.S., Shul'pin G.B.* // J. Organometal. Chem. 2015. V. 793. P. 4.
8. *Гончарук Г.А., Камалов Г.Л., Ковтун В.В., Рудаков Е.С., Яцимирский В.К.* Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. Киев: Наук. думка, 2002. 541 с.
9. *Рудаков Е.С.* Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах. Киев: Наук. думка, 1985. 248 с.
10. *Periana R.A., Bhalla G., Tenn W.J., Young III, Kenneth J.H., Liu X.Y., Mironov O.A., Jones C.J., Ziatdinov V.R.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. V. 220. P. 7.
11. *Zerella M., Kahros A., Bell A.T.* // J. Catal. 2006. V. 237. P. 111.
12. *Sen A.* // Acc. Chem. Res. 1998. V. 31. № 6. P. 550.
13. *Тищенко Н.А., Рудаков Е.С.* // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 1. С. 32.
14. *Рудаков Е.С., Волкова Л.К.* // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 6. С. 885.

15. Рудаков Е.С., Волкова Л.К. // Изв. Акад. Наук. Сер. хим. 2008. № 8. С. 1581.
16. Рудаков Е.С., Волкова Л.К., Коробченко М.А., Мерзликина М.А. // Укр. хим. журн. 2014. Т. 80. № 4. С. 75.
17. Волкова Л.К., Мерзликина М.А. // Катализ и нефтехимия. 2016. № 25. С. 45.
18. Волкова Л.К., Опейда Й.А. / Фізико-органічна хімія, фармакологія та фармацевтична технологія біологічно активних речовин. Зб. наук. праць. Київ, 2018. С. 91.
19. Винник М.И. // Успехи химии. 1966. Т. 35. № 11. С. 1922.
20. Johnson C.D., Katritzky A.R., Shapiro S.A. // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 24. P. 6654.
21. Deno N.C., Jaruzelski J.J., Schriesheim A. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 11. P. 3044.
22. Arnett E.M., Bushick R.D. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 8. P. 1564.
23. Муравейская Г.С., Кукина Г.А., Орлова В.С., Естафьева О.Н., Порай-Кошиц М.А. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. № 3. С. 596.
24. Geluk H.W., Schlattmann J.L.M.A. // Tetrahedron. 1968. V. 24. P. 5361.
25. Ивакин А.А., Фотиев А.А. Химия пентавалентного ванадия в водных растворах. Тр. Ин-та химии Уральского науч. центра АН СССР. Вып. 24. Свердловск, 1971. 190 с.
26. Курбатова Л.Д., Курбатов Д.И. // Журн. неорганической химии. 2006. Т. 51. № 5. С. 908.
27. Лобачев В.Л., Зимцева Г.П., Рудаков Е.С. Теорет. и эксперим. химия. 2001. Т. 37. № 1. С. 15.
28. Уокер Дж. Формальдегид. Москва: Госхимиздат, 1957. 608 с.
29. Мощинская Н.К. Полимерные материалы на основе ароматических углеводородов и формальдегида. Киев: Техніка, 1970. 256 с.
30. Савченко В.И. // Изв. АН СССР Отд. хим. наук. 1969. № 11. С. 2603.
31. Коптюг В.А. Аренииевые ионы. Строение и реакционная способность. Новосибирск: Наука, 1982. 272 с.
32. Fukuzumi S., Kochi J.K. // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 24. P. 7240.
33. Рудаков Е.С., Лобачев В.Л. // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. 1987. Вып. 3. № 9. С. 25.
34. Madic C., Begun G.M., Hahn R.L., Launay J.P., Thiesen W.E. // Inorg. Chem. 1984. V. 23. № 4. P. 469.
35. Gillespie R.J., Kapoor R., Robinson E.A. // Can. J. Chem. 1966. V. 44. № 10. P. 1203.
36. Fuller III J.T., Butler S., Devarajan D., Jacobs A., Hashiguchi B.G., Konnick M.M., Ess D.H. // ACS Catal. 2016. V. 6. № 7. P. 4312.
37. Kazansky V.B., Senchenya I.N. // J. Mol. Catal. 1992. V. 74. P. 257.
38. Limberg C. // Wiley Online Library. 2003. V. 42. № 48. P. 5932.
39. Shul'pin G.B. // Catal. Rev. 2016. V. 6. № 4. P. 1.
40. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. Москва: Химия, 2000. 568 с.
41. Stewart J.J.P. // J. Mol. Modeling. 2013. V. 19. № 1. P. 1.
42. Stewart J.J.P. MOPAC2016, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA. 2016. <http://openmopac.net/MOPAC2016.html>.
43. Ahlquist M., Periana R.A., Goddard III W.A. // Chem. Commun. 2009. № 17. P. 2373.
44. Kazansky V.B. // Catal. Rev. 2001. V. 43. № 3. P. 199.
45. Kazansky V.B. // Top. Catal. 2000. V. 11. № 1–4. P. 55.
46. Engeser M., Schlangen M., Schroder D., Schwarz H., Yumura T., Yoshizawa K. // Organometallics. 2003. V. 22. P. 3933.
47. Basickes N., Terrence E., Hogan E., Sen A. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 51. P. 13111.
48. Konnick M.M., Bischof S.M., Yousufuddin M., Hashiguchi B.G., Ess D.H., Periana R.A. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 28. P. 10085.
49. Periana R.A., Mironov O.A., Taube D., Bhalla G., Jones C.J. // Science. 2003. V. 301. P. 814.
50. Rudakov E.S., Shul'pin G.B. // J. Organometal. Chem. 2018. V. 867. P. 25.

Effect of Medium Acidity on the Reaction Rate of Oxidative Functionalization of Hydrocarbons in Sulfuric Acid Solutions

L. K. Volkova^{1,*} and I. A. Opeida^{2,3,**}

¹Litvinenko Institute of Physical–Organic Chemistry and Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, st. Kharkiv Highway, 50, Kyiv, 02160 Ukraine

²Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels L.M. Litvinenko INPOCC of NAS of Ukraine, st. Scientific, 3a, Lviv, 79060 Ukraine

³Vasyl' Stus Donetsk National University, st. 600th Anniversary, 21, Vinnitsa, 21021 Ukraine

*e-mail: volkovalk@gmail.com

**e-mail: opeida_i@yahoo.co.uk

The effect of the medium acidity on the rate constant (k) of reactions of alkanes (AlkH), cycloalkanes (c -AlkH) and arenes (ArH) in sulfuric acid solutions with peroxy compounds (H_2O_2 or $(NH_4)_2S_2O_8$), complexes (Pd(II), Pt(III), Hg(II)), acids (H_2CrO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , HVO_3), 1-adamantanol (AdOH) and formaldehyde (CH_2O) was analyzed using relationship $\log k = C_0 - m_0 H_0$, where H_0 is the Hammett acidity function, C_0 is its intercept and m_0 is the slope of the line in the coordinates $\log k - H_0$. It was shown that, depending on the slope value ($1 \sim m_0 \leq 3.4$), all reactions can be divided into three groups in accordance with the degree of protonation of the main particle: in the 1st group, single protonation occurs (H_2O_2 or $(NH_4)_2S_2O_8$, Pd(II), Pt(III)), in the 2nd – protonation followed by dehydration (AdOH, H_2CrO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , as well as HVO_3 and CH_2O in reactions with ArH in 57–65% and 60–80% H_2SO_4 , respectively), in the 3rd – double or triple protonation (Hg(II), HVO_3 and CH_2O in reactions with AlkH and c -AlkH in 84–93% H_2SO_4). For the active oxidizing particles in the $HVO_3 - H_2SO_4$ system and in H_2SO_4 itself, the thermochemical characteristics of their reactions with 2,3-dimethylbutane were estimated using the quantum chemical method DFTB3LYP/6-311G (d, p) and the possibilities of alternative reaction mechanisms were analyzed.

Keywords: saturated and aromatic hydrocarbons, oxidizing agents, sulfuric acid solutions, rate constants, acidity of the medium