

УДК 541.127; 547.21; 546.226-325; 546.881.5

Е.С.Рудаков, Л.К.Волкова, М.А.Коробченко, М.А.Мерзликина
**КИНЕТИКА, ЭФФЕКТ (5/6) И КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ
В РЕАКЦИЯХ ЦИКЛОАЛКАНОВ C₅H₁₀, C₆H₁₂, C₆D₁₂
В РАСТВОРАХ МЕТАВАНАДИЕВАЯ КИСЛОТА—СЕРНАЯ КИСЛОТА**

Изучены кинетика, температурные зависимости отношений констант скорости k_5/k_6 и k_H/k_D для реакций циклоалканов C₅H₁₀, C₆H₁₂, C₆D₁₂ в растворах HVO₃ (0.009–0.064 моль/кг) —H₂SO₄ (93–94 % мас.) в области 30–90 °С. В условиях первого порядка по концентрации циклоалкана и порядка по [HVO₃], близкого к 1.5, получены значения разностей энергий активации $E_6 - E_5 = -8 \pm 2$ и $E_D - E_H = 14 \pm 2$ кДж/моль. Активный в реакции с циклоалканами комплекс ванадия (V) (вероятно цепь -V-O-V-O-V-) по значению $E_6 - E_5 < 0$ может быть отнесен к группе С-электрофилов (NO₂⁺, OH⁺, Pd²⁺, HSO₃⁺), которые атакуют связь С-Н насыщенных углеводородов преимущественно по атому углерода.

ВВЕДЕНИЕ. Влияние размера цикла в соединениях $c\text{-C}_n\text{H}_{2n-1}\text{X}$ (X = Cl, Br, H, ...) на их реакционную способность давно пытаются связать с механизмами реакций [1–3]. Для характеристики механизма расщепления связи С-Н Рудаков [4] ввел понятие эффекта (5/6)* — отношение констант скорости циклопентана и циклогексана в расчете на одну связь С-Н:

$$(5/6) = 1.2k_5/k_6 = (1.2A_5/A_6) \exp[(E_6 - E_5)/RT], \quad (1)$$

и вместе с сотрудниками впервые исследовал температурные зависимости этой величины, а также кинетического изотопного эффекта водорода (КИЭ) для пары циклогексан/циклогексан-*d*₁₂ в широком ряду реагентов в серноокислотных и водных средах:

$$\text{КИЭ} = k_H/k_D = (A_H/A_D) \exp[(E_D - E_H)/RT]. \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) индексы "6" или "H" относятся к $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$; "D" — к $c\text{-C}_6\text{D}_{12}$; "5" — к $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$.

Нахождение параметров A_5/A_6 и ΔE уравнения (1) для реакций циклопентана и циклогексана открыло новое понимание механизмов активации насыщенных углеводородов (RH). В частности, такой подход позволил разделить реагенты и механизмы электрофильных реакций

циклоалканов на две группы. Отрыв гидрид-иона (реагенты — карбокатионы (адамантильные катионы [6], протонированные формальдегид и антрацен [7]) и Hg(HSO₄)⁺ [7] названы Н-электрофилами) и электрофильное замещение у атома углерода с синхронным отрывом протона (реагенты — NO₂⁺ [8], Pd(HSO₄)⁺ [8], SO₃H⁺ [7], OH⁺ [9] названы С-электрофилами). Показано [10], что реакции этих групп четко различаются по знаку величины $E_6 - E_5$, а именно: для Н-электрофилов (диссоциативный механизм) $E_6 - E_5 > 0$, для С-электрофилов (ассоциативный механизм) $E_6 - E_5 < 0$. Представляло интерес применить этот подход для реакций RH в растворах метаванадиевой кислоты в серной кислоте.

Соединения ванадия (V) являются катализаторами жидкофазного окисления RH пероксидом водорода. Полагают, что в окислении алканов до гидропероксидов реагентом H₂O₂—VO₃⁻ —пиразин-2-карбоновая кислота в ацетонитриле активны гидроксильные радикалы и радикалоподобные ванадийсодержащие частицы [11, 12], а при окислении в спирты и кетоны в системе H₂O₂—NH₄VO₃—ледяная укусовая кислота активны пероксокомплексы ванадия (V) [13].

Цель настоящей работы — поиск условий окисления насыщенных углеводородов в системе HVO₃—H₂SO₄ и изучение кинетики и температурной зависимости эффекта 5/6 и КИЭ в реакциях циклоалканов в этих растворах.

* Первоначально эта характеристика селективности была использована в форме 6/5 (см. [5], С. 35).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Использовали концентрированную H_2SO_4 (ч.), HVO_3 (х.ч.), хроматографически чистые циклопентан, циклогексан, циклогексан- d_{12} и метан. К навеске метаванадиевой кислоты приливали серную кислоту. Образующаяся оранжевая взвесь с перламутровым отливом после энергичного продолжительного встряхивания постепенно переходит в прозрачный оранжево-красный раствор, в котором проводили реакции.

Применяли кинетический распределительный метод (КРМ) [5] с ГЖХ-контролем убыли циклоалканов в газовой фазе над раствором:

$$\begin{aligned} (d[\text{RH}]_G/dt) &= k_\lambda [\text{RH}]_G, \quad k = k[\text{Ox}]/(1 + \alpha\lambda), \\ \alpha &= [\text{RH}]_G / [\text{RH}]_L, \end{aligned} \quad (3)$$

где α — коэффициент равновесного распределения субстрата между газом (G) и жидкой фазой (L); $\lambda = V_G/V_L$ — отношение объемов двух фаз в реакторе, интенсивно встряхиваемом; k_λ — измеряемая константа скорости; $[\text{Ox}]$ — концентрация непосредственного реагента; k — жидкофазная константа скорости. Ниже используется концентрация субстрата в газовой фазе и она обозначается без подстрочного индекса "G": $[\text{RH}]$ и $[\text{RD}]$.

Использовали конкурентный вариант КРМ (одновременное изучение реакций с двумя субстратами), позволяющий определить величины $(k_{5\lambda}/k_{6\lambda})$ и $(k_{5\lambda}/k_{D\lambda})$ из линейных зависимостей:

$$\ln[c\text{-C}_5\text{H}_{10}] = (k_{5\lambda}/k_{6\lambda}) \cdot \ln[c\text{-C}_6\text{H}_{12}] + \text{const}; \quad (4)$$

$$\ln[c\text{-C}_5\text{H}_{10}] = (k_{5\lambda}/k_{D\lambda}) \cdot \ln[c\text{-C}_6\text{D}_{12}] + \text{const}, \quad (5)$$

которые следуют из уравнений (3) для $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$, $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ и $c\text{-C}_6\text{D}_{12}$ и не содержат время и концентрацию реагента (первый способ), и в виде отношений значений $k_{5\lambda}$, $k_{6\lambda}$ и $k_{5\lambda}$, $k_{D\lambda}$, найденных по уравнению (3) для каждого из одновременно реагирующих субстратов (второй способ). Воспроизводимость этих отношений 5—10%. Когда измеряемые константы скорости k_5 , k_6 (или k_5 , k_D) отличаются не более чем в 3—4 раза, определение их отношений по первому способу, из уравнений (4) и (5), надежнее, чем по второму.

Использовали устройство, состоящее из двух одинаковых реакторов (I, II) с объемами около 30 см^3 в общей термостатирующей рубашке. Одновременно в идентичных условиях по исходному составу раствора HVO_3 — H_2SO_4 и темпе-

ратуре (в присутствии внутреннего стандарта метана) изучали реакции с двумя субстратами: циклопентан/циклогексан в реакторе I и циклопентан/циклогексан- d_{12} в реакторе II. В двух параллельных опытах величины λ_I и λ_{II} различались в среднем не более чем на 20% и составляли в основном 1.2 ± 0.2 . Циклоалканы анализировали на хроматографических (ДИП) колонках: 5% SE-30 на хроматоне N-AW (1 м, 65 °C) и силехром C-120 (1 м, 60 °C). Показано, что $[\text{RH}]$, $[\text{RD}]$ и $[\text{CH}_4]$ пропорциональны высотам соответствующих хроматографических пиков h^{RH} , h^{RD} и h^{CH_4} в пробах из газовой фазы реактора. Кинетические результаты на графиках представлены в виде текущих относительных концентраций $[\text{RH}] = [\text{RH}]/[\text{CH}_4] \sim h^{\text{RH}}/h^{\text{CH}_4}$; $[\text{RD}] = [\text{RD}]/[\text{CH}_4] \sim h^{\text{RD}}/h^{\text{CH}_4}$.

Величины k_5/k_6 и k_5/k_D рассчитывали по уравнениям:

$$k_5/k_6 = (k_{5\lambda}/k_{6\lambda}) \cdot [(1 + \lambda_I \alpha_5)/(1 + \lambda_I \alpha_6)]; \quad (6)$$

$$k_5/k_D = (k_{5\lambda}/k_{D\lambda}) \cdot [(1 + \lambda_{II} \alpha_5)/(1 + \lambda_{II} \alpha_D)]. \quad (7)$$

Для оценки значений α использованы две группы данных (табл. 1): А — экспериментальные значения α для 94.3% H_2SO_4 [8] и Б — величины α для 93%-й серной кислоты, полученные из температурных зависимостей:

$$\lg \alpha_i = a_i + b_i/T \quad (i=5 \text{ или } 6) \quad (8)$$

для $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$ и $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$, построенных по двум опытными значениям при 25 и 90 °C [5].

Коэффициенты распределения циклогексана α_6 растут с повышением температуры в 60 [14], 85 [8], 89 [8], 93 [5], 94.3 [8] и 99%-й [7] серной кислоте и выполняется зависимость (8) с общим наклоном $b_6 = -2.5 \pm 0.2$. В той же области $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ коэффициенты распределения циклопентана α_5 также растут с подъемом температуры, за исключением 94.3%-й серной кислоты (данные А, [8]), где значения α_5 при 80 и 98 °C ниже, чем при 70 °C (табл. 1). Возможно, при высоких температурах циклопентан окисляется 94.3%-й серной кислотой, что сказывается на величине α . Не исключены также и погрешности измерений. Без этих двух значений α_5 (при 80 и 98 °C в 94.3%-й H_2SO_4) общий наклон $b_5 = -2.3 \pm 0.3$ близок к наклону b_6 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Показано, что циклогексан заметно окисляется в растворе при $[\text{H}_2\text{SO}_4] > 87\% \text{ мас.}$, $[\text{HVO}_3] > 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг}$ и $[\text{RH}]$

Т а б л и ц а 1

Значения коэффициентов распределения для циклопентана и циклогексана в концентрированной серной кислоте, эффекта (5/6), отношения (5/D) и КИЭ в растворе $\text{HVO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$ в температурном интервале 30—90 °С по данным А и Б для а^а

Параметры		30	40	50	60	70	80	90	
		°С							
$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ % мас.:	94.3 [8] (А)	α_5	1.4 ^б	1.8	1.9	2.5	3.1	2.1	2.4 ^в
		α_6	0.91 ^б	1.2	1.1	2.0	2.2	2.7	3.1 ^в
	93.0 [5] (Б)	α_5	2.4	2.95	3.5	4.2	4.9	5.7	6.6 ^г
		α_6	1.5	1.9	2.4	3.0	3.7	4.5	5.4 ^г
$(5/6) = 1.2k_5/k_6$	А	0.18	0.20	0.23	0.24	0.27	0.28	0.32	
	Б	0.19	0.22	0.22	0.27	0.27	0.40	0.46	
$(5/D) = 1.2k_5/k_D$	А	0.70	0.61	0.58	0.57	0.56	0.42	0.40	
	Б	0.75	0.65	0.56	0.64	0.55	0.60	0.59	
КИЭ = $(5/D)/(5/6)$	А	3.9	3.0	2.5	2.4	2.1	1.5	1.2	
	Б	3.9	3.0	2.5	2.4	2.0	1.5	1.3	

^а Для циклогексана- d_{12} $\alpha_D = \alpha_6$; ^б величины α — интерполяция данных [8] при 25 и 40 °С, ^в при 80 и 98 °С; ^г экспериментальное значение α , остальное — расчет (см. текст).

$<10^{-4}$ М. В системах с меньшей кислотностью при $[\text{H}_2\text{SO}_4] < 87$ % мас. или в растворе HVO_3 — 51 % мас. HClO_4 реакция не обнаружена. В 93 %-й H_2SO_4 при $[\text{HVO}_3] = 7.9 \cdot 10^{-2}$ моль/кг в конце опыта обнаружен желтый осадок.

В растворах H_2SO_4 (92.7–94 % мас.)— HVO_3 ($(0.9\text{--}6) \cdot 10^{-2}$ моль/кг) при 10^{-6} М $<[\text{RH}] \leq 10^{-5}$ М кинетика убыли субстрата следует первому порядку по $[\text{RH}]$ и $[\text{RD}]$. Выполнение уравнений (3) и (4) показано на рис. 1. Однако оказалось, что измеряемые величины $k_{5\lambda}$, $k_{6\lambda}$ и $k_{D\lambda}$ обратно пропорциональны исходной концентрации $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ или $c\text{-C}_6\text{D}_{12}$, а отношения констант k_5/k_6 и k_5/k_D не зависят от $[c\text{-C}_6\text{H}_{12}]_0$ или $[c\text{-C}_6\text{D}_{12}]_0$. Так, в опыте № 1 (табл. 2) исходная концентрация циклогексана меньше, чем $[c\text{-C}_6\text{H}_{12}]_0$ в опыте № 2, а скорости убыли $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ и $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$, наоборот, больше. При этом отношения констант скорости в обоих экспериментах одинаковы: $k_5/k_6 = 0.17 \pm 0.01$. В опыте № 3 исходная концентрация циклогексана- d_{12} ниже, а скорости убыли циклоалканов выше, чем в опыте № 4; по данным этих экспериментов $k_5/k_D = 0.50$. Таким образом, использование конкурентного варианта КРМ позволило определить эффекты (5/6) и КИЭ.

Для изучения эффекта (5/6) и КИЭ исполь-

зовали растворы $(3.6\text{--}5.4) \cdot 10^{-2}$ моль/кг HVO_3 в 93.6 или 93.9 %-й серной кислоте при $[\text{RH}] < 10^{-5}$ М. Величины (5/6) и (5/D) = $(1.2k_5/k_D)$, рассчитанные по данным А и Б для α , в области 30—70 °С совпадают в пределах экспериментальных ошибок, но существенно отличаются при 80 и 90 °С (табл. 1, рис. 2). Значения КИЭ, найденные из соотношения

$$k_H/k_D = (5/D)/(5/6) \quad (9)$$

по данным А и Б, совпадают в пределах ошибок измерений во всем температурном интервале 30—90 °С (табл. 1, рис. 2), поскольку при $\lambda = 1.0\text{--}1.2$ отношение величин в квадратных скобках в уравнениях (6) и (7) близко к 1. В дальнейшем мы ограничимся данными α и константами скорости в области 30—70 °С как более надежными.

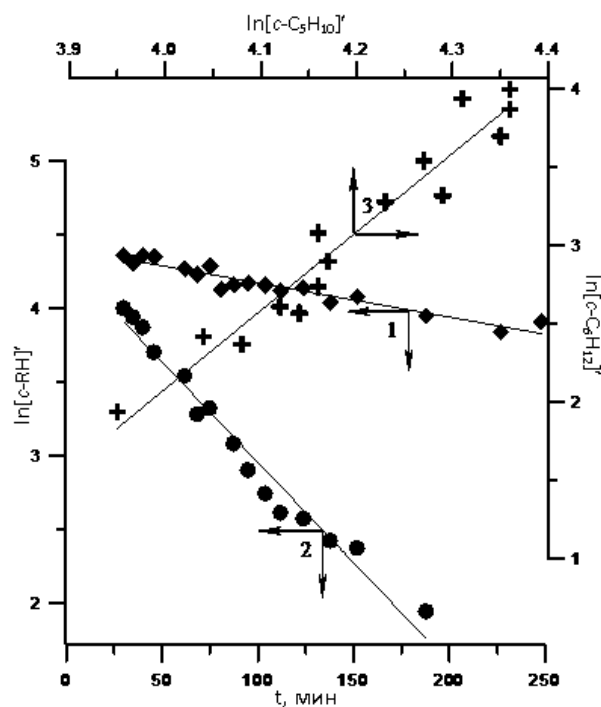


Рис. 1. Кинетика реакций окисления циклопентана (1) и циклогексана (2) в растворе $4.77 \cdot 10^{-2}$ моль/кг HVO_3 — 93.6 % мас. H_2SO_4 при 40 °С, $[\text{RH}] \sim 10^{-6}$ М; 3 — иллюстрация выполнения уравнения (4) для этой пары субстратов.

Т а б л и ц а 2

Примеры кинетических данных: величины $k_{i1} \cdot (1 + \alpha_i)$, k_5/k_6 и k_5/k_D для реакций циклоалканов в растворах $HVO_3-H_2SO_4$ при $40^\circ C$ в зависимости от исходной концентрации циклогексана и циклогексана- d_{12} ^a

$[HVO_3] = 4.77 \cdot 10^{-2}$ моль/кг		Параллельные опыты, $[HVO_3] = 4.43 \cdot 10^{-2}$ моль/кг		$[HVO_3] = 4.10 \cdot 10^{-2}$ моль/кг			
Опыт № 1		Опыт № 2		Опыт № 3		Опыт № 4	
Реактор I, $\lambda_1 = 1.34$ $(h^{c-C_6H_{12}})_0 = 120$		Реактор I, $\lambda_1 = 1.43$ $(h^{c-C_6H_{12}})_0 = 230$		Реактор II, $\lambda_{II} = 0.99$ $(h^{c-C_6D_{12}})_0 = 140$		Реактор I, $\lambda_{II} = 1.33$ $(h^{c-C_6D_{12}})_0 = 280$	
		$k_{i\lambda} \cdot (1 + \alpha_i \lambda) \cdot 10^4, c^{-1}$ ^б					
$c-C_5H_{10}$	$c-C_6H_{12}$	$c-C_5H_{10}$	$c-C_6H_{12}$	$c-C_5H_{10}$	$c-C_6D_{12}$	$c-C_5H_{10}$	$c-C_6D_{12}$
1.28	7.35	0.54	3.40	1.31	2.60	0.73	1.45
$k_5/k_6 = 0.17$		$k_5/k_6 = 0.16$		$k_5/k_D = 0.50$		$k_5/k_D = 0.50$	

^a $[c-C_6H_{12}]_0 \sim (h^{c-C_6H_{12}})_0$, $[c-C_6D_{12}]_0 \sim (h^{c-C_6D_{12}})_0$; $(h^{c-C_6H_{12}})_0$, $(h^{c-C_6D_{12}})_0$ — высоты хроматографических пиков циклогексана, циклогексана- d_{12} при $t \rightarrow 0$; ^б расчет по данным А для α (см. табл. 1).

Величины КИЭ и (5/6), найденные по данным А и Б, с ростом температуры изменяются примерно одинаково: КИЭ снижается от 3.9 до 2.0, а значение (5/6) растет от 0.18 до 0.27 (табл. 1). Температурные зависимости эффекта (5/6) и КИЭ описываются уравнениями Аррениуса (1) и (2) соответственно (рис. 2). С учетом погрешностей в оценке величин α принимаем следующие значения (5/6) и КИЭ при $30^\circ C$ и параметров их температурных зависимостей в интервале $30-70^\circ C$ (E в кДж/моль):

$(5/6)_{30^\circ C}$	0.18 ± 0.02	$(k_H/k_D)_{30^\circ C}$	3.9 ± 0.4
$\ln(1.2A_5/A_6)$	1.6 ± 0.6	$\ln(A_H/A_D)$	-4.0 ± 0.6
$E_6 - E_5$	-8 ± 2	$E_D - E_H$	14 ± 2

Величина k_H/k_D , измеренная при $30^\circ C$, попадает в область значений КИЭ (2.4—4.2) при $25^\circ C$ для электрофилов [4]. Разность энергий активации для $c-C_6D_{12}$ и $c-C_6H_{12}$ значительно больше найденных ранее для электрофилов [4—10].

Для реакций в системе $HVO_3-H_2SO_4$ при $30^\circ C$ и в изученной ранее системе $Pd(II)-H_2SO_4$ при $25^\circ C$ [8] величина (5/6) одинакова (0.18). Заметим, что это значение (5/6) и величина $E_6 - E_5$ минимальны в ряду найденных для электрофилов [4—10, 14]. Отрицательное значение $E_6 - E_5$ позволяет отнести активную частицу в системе $HVO_3-93-94\% \text{ мас. } H_2SO_4$ к группе С-электрофилов. Предположено, что реакция начинается с атаки ванадия на связь С-Н предпочтительно

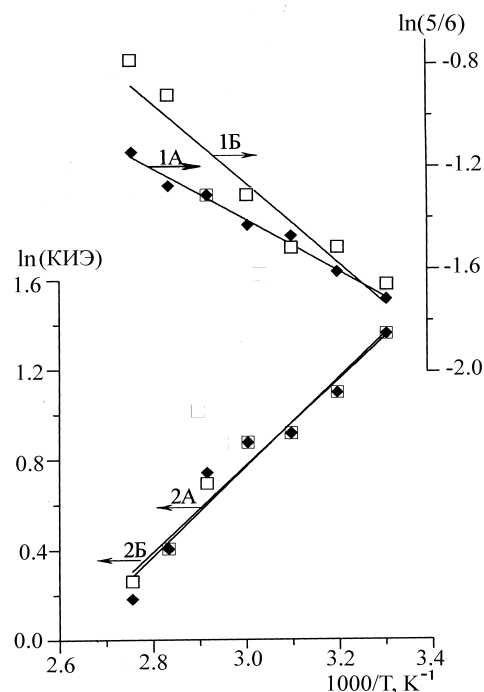


Рис. 2. Иллюстрация выполнения уравнения (1) для эффекта 5/6 (1А, 1Б) и уравнения (2) для КИЭ (2А, 2Б) в реакциях циклоалканов в растворах $HVO_3-H_2SO_4$ в интервале $30-90^\circ C$. Использование величин α по данным А или Б (табл. 1) отражено в обозначении линий буквами А или Б соответственно. Величины 5/6 и КИЭ по данным А — \blacklozenge ; Б — \square .

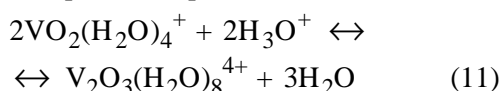
со стороны атома углерода и синхронного переноса протона на кислород реагента.

Для выяснения природы активной частицы необходимо знать состав комплексов ванадия (V) в растворах 93–94 %-й серной кислоты.

Согласно литературным данным [15, 16], ванадий (V) в разбавленных серной и хлорной кислотах существует в форме мономерного иона диоксованадия (V):



По данным спектрофотометрии [17] при $[\text{H}_2\text{SO}_4] \leq 59\%$ преобладают мономерные комплексы, а при (59–90) % H_2SO_4 — димерные. Для превращения мономера в димер



в растворах ванадия (V) в 72 %-й H_2SO_4 определена [17] константа равновесия:

$$K_{1,2} = \frac{[\text{V}_2\text{O}_3^{4+}]}{[\text{VO}_2^+]^2} = (1.57 \pm 0.01) \cdot 10^4.$$

При $[\text{V}^{5+}] \leq 1 \cdot 10^{-3}$ М наряду с димерами $\text{V}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ существуют мономеры $\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$, концентрация которых не превышает 15 %, а при $[\text{V}^{5+}] \geq 10^{-2}$ М почти весь ванадий (V) находится в форме димера. Доказательства превращения в концентрированной H_2SO_4 иона $\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ в димер с центральной группой $\text{V}_2\text{O}_3^{4+}$ получены авторами работы [16] методами УФ-, Раман-, ЯМР-спектроскопии, рассеяния рентгеновских лучей, циклической вольтамперометрии.

Интересной представляется работа [16], по данным которой в 76–88 % мас. H_2SO_4 существенный рост концентрации ванадия или температуры приводит к дальнейшей полимеризации с образованием растворимых частиц в виде цепи $-\text{V}-\text{O}-\text{V}-\text{O}-\text{V}-$. Растворы ванадия (V) в 90–99 %-й серной кислоте не изучены. По данным [18] в растворах V_2O_5 или NH_4VO_3 в 100 %-й H_2SO_4 образуется кислота $\text{H}[\text{VO}(\text{HSO}_4)_4]$, а с ростом $[\text{V}^{5+}]$ — димер $\text{H}_2[\text{V}_2\text{O}_3(\text{HSO}_4)_6]$ и, возможно, более высокие полимерные формы.

В системах $\text{V}(\text{V})-\text{HClO}_4$ наблюдается только смесь мономерных и димерных форм ванадия (V) даже при $[\text{HClO}_4] = 70\%$ и $[\text{V}^{5+}] = 0.52$ М, что, как полагают авторы работы [16], связано

с неустойчивостью димера в этой кислоте.

Спектр поглощения раствора $3 \cdot 10^{-5}$ моль/кг HVO_3 —92.7 % H_2SO_4 , измеренный нами в УФ- и видимой области, подобен приведенным в работе [17] для растворов метаванадата натрия в 9–90 %-й H_2SO_4 . Однако состояние частиц в рабочих растворах HVO_3 —93–94 % H_2SO_4 с концентрацией HVO_3 в 10^3 раз выше остается не изученным.

Один из подходов в определении природы активной частицы Ох — измерение порядка реакции по концентрации исходного реагента HVO_3 .

В табл. 3 приведены результаты изучения порядка реакции по $[\text{HVO}_3]$ на примере окисления одного субстрата, циклогексана, при одинаковой начальной концентрации $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ во всех измерениях. Наиболее точно корреляция между величинами $k_6(1+\alpha_6\lambda)$ и $[\text{HVO}_3]$ описывается степенной зависимостью:

$$k_{6\lambda} \cdot (1 + \alpha_6\lambda) = 0.70 \cdot [\text{HVO}_3]^{1.61}. \quad (12)$$

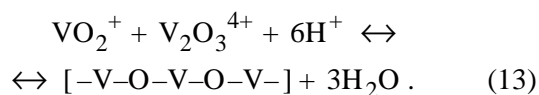
Т а б л и ц а 3

Зависимость скорости окисления циклогексана от $[\text{HVO}_3]$ в растворах HVO_3 —92.7 % мас. H_2SO_4 при 60 °С и $[c\text{-C}_6\text{H}_{12}]_0 \gg 10^{-5}$ М*

$[\text{HVO}_3]$, моль·кг ⁻¹	0.0092	0.0197	0.0387	0.0477	0.0642
$[\text{HVO}_3]^{1.61}$	0.00053	0.00180	0.00532	0.00745	0.01203
$k_\lambda \cdot (1 + \alpha\lambda)$, с ⁻¹	0.00033	0.00144	0.00426	0.00506	0.00734
$k_\lambda \cdot (1 + \alpha\lambda) / [\text{HVO}_3]^{1.61}$	0.62	0.80	0.80	0.68	0.61
k , кг ^{1.61} ·моль ^{-1.61} ·с ⁻¹	0.70 ± 0.08				

* Использованы значения α для $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 93\%$ (см. табл. 1, данные Б).

При $n = 1.61$ $k = (0.70 \pm 0.08)$ кг^{1.61}·моль^{-1.61}·с⁻¹. Для системы HVO_3 —(93–94 %) H_2SO_4 принимаем, что наряду с превращением (11) устанавливается равновесие, приводящее к образованию цепей $-\text{V}-\text{O}-\text{V}-\text{O}-\text{V}-$ (обозначим как V_3):



Стационарная концентрация V_3 определяется константой этого равновесия:

$$K_{1,2,3} = \frac{[\text{V}_3]}{[\text{VO}_2^+][\text{V}_2\text{O}_3^{4+}]}, \quad K_{1,2,3} \ll K_{1,2}.$$

Вкладом $[\text{V}_3]$ в общий баланс по концентрации ванадия (V), а также вкладом превращения (13) в стационарные концентрации VO_2^+ и $\text{V}_2\text{O}_3^{4+}$

можно пренебречь. Тогда из $K_{1,2}$, $K_{1,2,3}$ и $[HVO_3] = 2[V_2O_3^{4+}] + [VO_2^+]$ получаем:

$$[V_3] = K_{1,2,3} \cdot [VO_2^+] \cdot [V_2O_3^{4+}] \sim [HVO_3]^{0.5} \cdot [HVO_3]^1 \sim [HVO_3]^{1.5}. \quad (14)$$

Кинетические результаты — порядок реакции по $[HVO_3]$ ($n=1.61$), близкий к 1.5; зависимость величины k_λ от $[c-C_6H_{12}]_0$ (или $[c-C_6D_{12}]_0$); отсутствие реакции в растворах $[H_2SO_4]$ 87 % мас. согласуются с предположением, что активной частицей в системе HVO_3 —93–94 % мас. H_2SO_4 является полимерная цепь $-V-O-V-O-V-$. Концентрация этого непосредственного реагента $[Ox]$ соизмерима с концентрацией циклоалканов. Чем выше $[RH]_0$, тем ниже стационарная концентрация цепей $-V-O-V-O-V-$ и, как следствие, меньше наблюдаемая константа скорости k_λ . При $[RH]_0$ или $[RD]_0$ более 10^{-5} М убыль субстратов со временем замедляется или прекращается вскоре после начала опыта.

ВЫВОДЫ. Показано, что циклоалканы окисляются в растворах $[HVO_3] > 5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг и $[H_2SO_4] > 87$ % мас. Кинетические результаты согласуются с активной частицей состава $-V-O-V-O-V-$. Полученное из температурной зависимости эффекта (5/6) отрицательное значение $E_6 - E_5 = -8$ кДж/моль позволяет отнести активную частицу в системе HVO_3 —93–94 % мас. H_2SO_4 к группе С-электрофилов.

Для выяснения деталей механизма необходимы дополнительные исследования, в том числе субстратной селективности в ряду ациклических углеводородов и продуктов их реакций.

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетику, температурні залежності співвідношень констант швидкості k_5/k_6 і k_H/k_D для реакцій циклоалканів C_5H_{10} , C_6H_{12} , C_6D_{12} у розчинах HVO_3 (0.009–0.064 моль/кг)— H_2SO_4 (93–94 % мас.) в області 30–90 °С. В умовах першого порядку за концентрацією циклоалкану та порядку за $[HVO_3]$, близького до 1.5, знайдено значення різниці енергій активації $E_6 - E_5 = -8 \pm 2$ та $E_D - E_H = 14 \pm 2$ кДж/моль. Активний у реакції з циклоалканами комплекс ванадію (V) (вірогідно ланцюг $-V-O-V-O-V-$) при $E_6 - E_5 < 0$ може бути віднесено до групи С-електрофілів (NO_2^+ , OH^+ , Pd^{2+} , HSO_3^+), які атакують зв'язок С–Н насичених вуглеводнів переважно по атому вуглецю.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк

SUMMARY. Kinetics, temperature dependences rate constants ratio of k_5/k_6 and k_H/k_D , were studied for the reactions of cycloalkanes C_5H_{10} , C_6H_{12} , C_6D_{12} in HVO_3 (0.009–0.064 mol/kg)— H_2SO_4 (93–94 % mass.) solutions in the range of 30–90 °C. In the conditions of first order on concentration of cycloalkane and order on $[HVO_3]$, near by 1.5, the values of differences of activation energies $E_6 - E_5 = -8 \pm 2$ and $E_D - E_H = 14 \pm 2$ kJ/mol. Active vanadium (V) complex in a reaction with cycloalkanes, probably chain $-V-O-V-O-V-$, by value $E_6 - E_5 < 0$ can be related to the C-electrophiles group (NO_2^+ , OH^+ , Pd^{2+} , HSO_3^+), that attack C–H bond of the saturated hydrocarbons mainly on the carbon atom.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Пространственные эффекты в органической химии* / Под ред. А.Н.Несмеянова. -М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
2. *Рюхардт Х.* // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. -1979. -24, № 2. -С. 121–133.
3. *Граник В.Г.* // Успехи химии. -1982. -51, № 2. -С. 207–238.
4. *Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др.* Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. -Киев: Наук. думка, 2002. -С. 220–361.
5. *Рудаков Е.С.* Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах. -Киев: Наук. думка, 1985. -С. 248.
6. *Рудаков Е.С., Волкова Л.К.* // Изв. АН. Сер. хим. -2008. -№ 8. -С. 1581–1596.
7. *Тищенко Н.А., Рудаков Е.С.* // Кинетика и катализ. -1989. -30, № 5. -С.1058–1063.
8. *Тищенко Н.А., Рудаков Е.С., Любчик С.Б.* // Там же. -1989. -30, № 3. -С. 588–593.
9. *Волкова Л.К., Рудаков Е.С.* // Теорет. и эксперимент. химия. -2008. -44, № 6. -С. 354–358.
10. *Рудаков Е.С., Тищенко Н.А.* // Кинетика и катализ. -1991. -32, № 2. -С. 274–281.
11. *Шульпин Г.Б., Аттанасио Д., Субер Л.* // Изв. АН. Сер. хим. -1993. -№ 1. -С. 64–68.
12. *Shul'pin G.B.* // Mini-Reviews in Organic Chemistry. -2009. -6, № 2. -P. 95–104.
13. *Гехман А.Е., Столяров И.П., Еришова Н.В. и др.* // Кинетика и катализ. -2004. -45, № 1. -С. 45–66.
14. *Тищенко Н.А., Рудаков Е.С., Волкова Л.К.* // Там же. -1989. -30, № 2. -С. 319–325.
15. *Ивакин А. А., Фотиев А. А.* Химия пентавалентного ванадия в водных растворах. -Свердловск: Гр. Института химии АН СССР. Уральский научный центр. -1971. -№ 24.
16. *Madic C., Begun G.M., Hahn R.L. et al.* // Inorg. Chem. -1984. -23, № 4. -P. 469–476.
17. *Курбатова Л.Д., Курбатов Д.И.* // Журн. неорганической химии. -2006. -51, № 5. -С. 908–910.
18. *Gillespie R.J., Kapoor R., Robinson E.A.* // Can. J. Chem. -1966. -44, № 10. -P. 1203–1210.

Поступила 30.12.2013