

УДК 544.127:546.226-325:547.21

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. С. РУДАКОВ, В. В. ЗАМАЩИКОВ, А. И. ЛУЦЫК,
А. П. ЯРОШЕНКО

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В СИСТЕМАХ $Pd^{II} - H_2SO_4$ И $NO^+_2 - N_2SO_4$. БЛИЗОСТЬ ЛИМИТИРУЮЩИХ СТАДИЙ ДВУХ РЕАКЦИЙ

(Представлено академиком М. И. Кабачником 6 V 1975)

Среды с высокой кислотностью активируют электрофилы (окислители) столь сильно, что некоторые из них оказываются способными взаимодействовать с насыщенными углеводородами (RH). Этот эффект в случае серноокислотных растворов (80–100 вес. % H_2SO_4) установлен для комплексов Pd^{II} , Pt^{II-IV} , Hg^{II} , Mn^{III} , Cr^{VI} , а также для карбокатионов, NO_2^+ и самой серной кислоты. Более детально были изучены реакции RH с Pd^{II} и NO_2^+ . Первая из них представляет собой реакцию окислительного дегидрирования (¹, ²), вторая приводит к первоначальному образованию нитроалканов за счет расщепления C–H- и C–C-связей, причем селективность атаки нитроний-ионами отвечает ряду: трет.-C–H > C–C > втор.-C–H > перв.-C–H (³, ⁴). Для выяснения механизма этих реакций интересно было исследовать кинетику окисления широкого круга углеводородов и, для сравнения, водорода.

Экспериментальная часть. Кинетику изучали методом г.ж.х. по поглощению RH (или H_2) из газовой фазы (⁴). Ввиду низкой растворимости субстратов в большинстве случаев можно было измерить только отношение k/α , где $\alpha = [RH]^r/[RH]^p$ — коэффициент распределения RH между газом и раствором. Поскольку значения α меняются мало (табл. 1) и одинаково в двух системах (при вариации RH), использование величин k/α для целей сравнения допустимо. Окисление углеводородов Pd^{II} изучали при 90°. При этом в случае изо- и алкилциклоалканов наблюдается

Таблица 1

Скорости окисления (k/α) и коэффициенты распределения углеводородов α в серноокислотных средах (k/α) в $M^{-1} \cdot сек^{-1}$

№ п.п.	Субстрат	3 + lg(k/α)			№ п.п.	Субстрат	3 + lg(k/α)		
		$Pd^{II}, 90^\circ,$ $H_2SO_4,$ 94,9 вес. %	$NO_2^+, 25^\circ,$ $H_2SO_4,$ 93,0 вес. %	$\alpha, 25^\circ,$ $H_2SO_4,$ 93 вес. %			$Pd^{II}, 90^\circ,$ $H_2SO_4,$ 94,9 вес. %	$NO_2^+, 25^\circ,$ $H_2SO_4,$ 93,0 вес. %	$\alpha, 25^\circ,$ $H_2SO_4,$ 93 вес. %
1	Этан	−0,54	—	—	12	Циклопентан	1,98	2,23	1,99
2	n-Пропан	0,48	0,08	5,2	13	Циклогексан	2,60	2,99	2,99
3	n-Пентан	0,98	0,93	4,4	14	Циклогексан-d ₁₂	2,29	2,66	2,66
4	n-Гексан	1,07	1,29	3,4	15	Циклопентан	—	—	—
5	n-Гептан	1,22	1,54	2,4	16	Метилциклопентан	2,76	3,36	3,36
6	n-Октан	1,30	1,77	4,3	17	Метилциклогексан	2,95	3,43	3,43
7	Изобутан	1,52	1,64	2,3	18	Этилциклопентан	3,22	3,45	3,45
8	Изопентан	1,89	2,11	2,5	19	Этилциклогексан	3,11	3,51	3,51
9	3-Метилпентан	2,17	2,37	2,4					
10	3-Этилпентан	2,33	2,62	3,6					
11	Изооктан	1,08	1,36	2,5					

заметный вклад в общую скорость реакции RH с растворителем. Скорость окисления *n*-алканов 94,9% H₂SO₄ пренебрежимо мала. Реакция углеводородов с NO₂⁺ протекает легко уже при 25°. Растворимость RH при 25° значительно выше, чем при 90°, и по методу (4) были определены *k* и α (табл. 1). Растворы Pd^{II} готовили добавлением серной кислоты к гидроксиду палладия. Специальными опытами показана одинаковая активность этой системы и растворов, приготовленных из безводного бурого комплекса PdSO₄ и зеленого дигидрата PdSO₄·2H₂O.

Окисление углеводородов. В изученной области концентраций RH 10⁻⁵–10⁻⁴ М и E⁺ (Pd^{II} или NO₂⁺) 10⁻⁴–10⁻¹ М кинетика

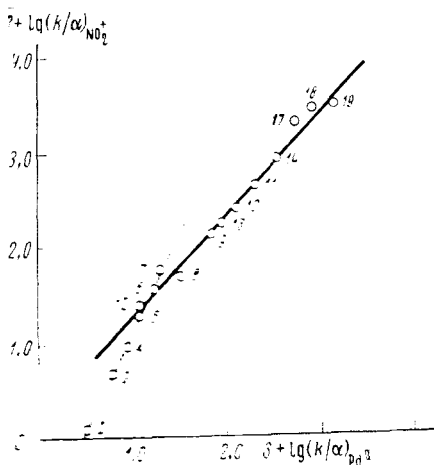


Рис. 1

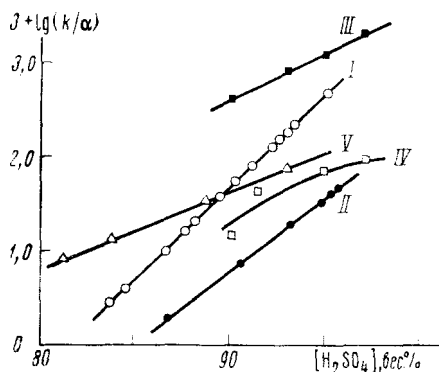


Рис. 2

Рис. 1. Корреляция между скоростями окисления углеводородов NO₂⁺ и Pd^{II}. Сплошная линия — углеводороды с трет.-С—Н-связью, наклон 1,0; пунктирная линия — *n*-алканы, наклон 2,0. Условия реакций и нумерация RH — в табл. 1

Рис. 2. Зависимость lg(*k*/α) от концентрации H₂SO₄: для циклогексана (I) и изобутана (II) в системе Pd^{II}—H₂SO₄ при 90°, циклогексана (III) и изобутана (IV) — в системе NO₂⁺—H₂SO₄ при 25° и водорода (V) — в системе Pd^{II}—H₂SO₄ при 40°

обеих реакций строго следует уравнению второго порядка — $d[\text{RH}]/d\tau = k[\text{RH}][\text{E}^+]$. Следует отметить одинаковый масштаб и последовательность изменения скоростей в двух системах (табл. 1). Легкость окисления растет при переходе от нормальных к изо- и циклоалканам; с наибольшей скоростью реагируют алкилциклоалканы. Замечательно, что для углеводородов с трет.-С—Н-связью скорости двух реакций при вариации строения RH изменяются пропорционально (рис. 1): $(k/\alpha)_{\text{NO}_2^+} = \text{const}(k/\alpha)_{\text{Pd}^{II}}$. Повидимому, в обеих системах атаке подвергается трет.-С—Н-связь и лимитирующие стадии одинаковы. В ряду *n*-алканов скорости увеличиваются с ростом длины углеводородной цепи. В этом случае наблюдается линейная корреляция между значениями lg(*k*/α), однако наклон ее отличается от единицы (рис. 1), что может быть следствием отмеченной выше конкуренции расщепления С—Н- и С—С-связей. Отношение $(k/\alpha)_{\text{NO}_2^+}/(k/\alpha)_{\text{Pd}^{II}}$ растет с увеличением числа С—С-связей (*n*_{С—С}) в приближенном согласии с уравнением: $\lg[(k/\alpha)_{\text{NO}_2^+}/(k/\alpha)_{\text{Pd}^{II}}] = -0,7 + 0,17 \cdot n_{\text{С—С}}$. В реакциях циклогексана и циклогексана-*d*₁₂ с Pd^{II} и NO₂⁺ наблюдается близкий по величине изотопный эффект ($k_{\text{C}_6\text{H}_{12}}/k_{\text{C}_6\text{D}_{12}} = 2,0$ и 2,1 соответственно, табл. 1). Такой же кинетический изотопный эффект отмечен в реакции изобутана с NO₂⁺ (4). Данные по влиянию кислотности приведены на рис. 2. В обеих системах значения lg(*k*/α) для циклогексана линейно увеличиваются с ростом [H₂SO₄]. Для реакций изобутана с Pd^{II} и NO₂⁺ также наблюдается рост скорости при увеличении концентрации серной кислоты, однако во втором случае зависимость, кажется, имеет вид кривой с «насыщением».

Таким образом, наблюдается сходство двух реакций в следующих отношениях: 1) кинетика отвечает уравнению второго порядка; 2) селективность атаки С—Н-связей изменяется в ряду: трет. > втор. > перв.; 3) скорости расщепления трет.-С—Н-связей под действием Pd^{II} и NO_2^- при варьации R_H изменяются пропорционально; 4) кинетические изотопные эффекты одинаковы; 5) влияние кислотности аналогично. Это делает почти очевидным заключение о подобии лимитирующих стадий в двух системах. по крайней мере для изо- и алкилциклоалканов. Вместе с тем полученные данные показывают, что С—С-связи более эффективно атакуются NO_2^- по сравнению с Pd^{II} .

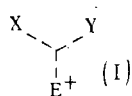
Таблица 2

Скорости окисления (k/a) водорода палладием (II) в присутствии добавок KNO_3 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ H_2SO_4 92,8 вес.%, 40°

$[\text{Pd}^{\text{II}}] \cdot 10^4$, М	$[\text{KNO}_3] \cdot 10^2$, М	$[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] \cdot 10^2$, М	$(k/a) \cdot 10^2$, М ⁻¹ ·сек ⁻¹	$[\text{Pd}^{\text{II}}] \cdot 10^4$, М	$[\text{KNO}_3] \cdot 10^2$, М	$[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] \cdot 10^2$, М	$(k/a) \cdot 10^2$, М ⁻¹ ·сек ⁻¹
2,52	3,2	—	9,9	15,2	—	7,3	6,0
7,58	3,3	—	6,6	16,1	—	3,5	7,8
10,5	3,4	—	6,5	16,1	3,4	—	7,5
15,2	3,3	—	5,9	17,5	1,7	—	5,9
15,2	—	4,7	6,0	17,5	18,4	—	5,6

Окисление водорода. В 90—97% H_2SO_4 взаимодействие H_2 с NO_2^- с заметной скоростью не идет, тогда как с Pd^{II} наблюдается быстрая реакция. Для исключения автокатализа за счет образующейся палладиевой черни кинетику реакций в растворах $\text{PdSO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$ изучали в присутствии окислителей (NO_2^+ и Cr^{VI}), препятствующих выпадению металлического палладия, но не реагирующих с водородом. В указанных условиях реакция имеет первый порядок по H_2 и по Pd^{II} , причем константа скорости не зависит от природы и концентрации добавленного окислителя (табл. 2). Увеличение кислотности приводит к росту скорости (рис. 2).

О механизмах окисления R_H и H_2 . Полученные результаты лучше всего согласуются с предположением, что в лимитирующей стадии электрофилы атакуют С—Н (С—С или Н—Н)-связи с образованием трех-центрального переходного состояния (I), а также с тем фактом, что азот в NO_2^+ имеет более высокое сродство к углероду, чем палладий, и, наоборот,



сродство к водороду у палладия выше, чем у азота. Действительно, схема (I) при этом естественно объясняет, почему NO_2^+ , в отличие от Pd^{II} , не активизирует H_2 , но более энергично, по сравнению с Pd^{II} , атакует С—С-связи. В случае расщепления С—Н-связей эта схема поддерживается: 1) наибольшей реакционной способностью трет.-С—Н-связей в согласии с максимальной электронной плотностью на них; 2) отсутствием заметных пространственных затруднений, которые можно было бы ожидать при прямой атаке электрофила на атом углерода, и, наконец, 3) общностью кинетических характеристик двух реакций.

Хотя нельзя исключить и другие механизмы окисления углеводородов (гидридный отрыв, одновременное отщепление ионов H^+ и H^- или двух H -атомов, первоначальный перенос электрона (^{3, 6}), их труднее согласовать с имеющимися данными. Поскольку в реакции R_H с NO_2^- образуются нитроалканы (³), возможно, что реакция с Pd^{II} первоначально приводит к алкилпалладию.

Полагают (¹), что окисление водорода комплексами палладия (II) в водных растворах протекает гетеролитически путем отрыва гидрид-иона. Первый порядок по Pd^{II} и сравнительно слабая зависимость скорости от $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ исключают возможность гомолитического расщепления водорода под действием двух ионов Pd^{II} или при участии Pd^{II} и серной кислоты (окислительная способность H_2SO_4 резко снижается с уменьшением концентрации) и позволяют предположить, что в сернокислотных средах сохраняется гетеролитический механизм; однако пока трудно сделать выбор между схемой (I) и линейным переходным состоянием $\text{H}^+ \dots \text{H}^- \dots \text{Pd}^{\text{II}}$.

Донецкое отделение физико-органической химии
Академии наук УССР

Поступило
29 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. С. Рудаков, В. В. Замищиков и др., ЖФХ, т. 47, 2732 (1973). ² Е. С. Рудаков, Р. Н. Рудакова, ДАН, т. 248, 1377 (1974). ³ G. A. Olah, H. Chi-hung Lin, J. Am. Chem. Soc., v. 93, 4259 (1971). ⁴ Е. С. Рудаков, Н. П. Беллева и др., Кинетика и катализ, т. 15, 45 (1974). ⁵ V. I. Stanko, A. N. Kashin, I. P. Beletskaya, J. Organomet. Chem., v. 56, 111 (1973). ⁶ Е. С. Рудаков, А. Е. Шилов, А. А. Штейман, II Советско-французский семинар по катализу. Тез. докладов, Киев, 1974. ⁷ Дж. Гальперн, В сб. Катализ. Вопросы избирательности и стереоспецифичности катализаторов, М., ИЛ, 1963, стр. 335.