

УДК 541.127; 537.56; 544.144.7; 547.21; 546.226-325; 546.713

ПРО МЕХАНІЗМИ РЕАКЦІЙ НОРМАЛЬНИХ АЛКАНІВ У СІРЧАНОКИСЛИХ РОЗЧИНАХ КОМПЛЕКСІВ МАРГАНЦЮ(III) / МАРГАНЦЮ(II)

Волкова Л.К.¹, Опейда Л.І.², Пастернак О.М.³

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, відділ хімії вугілля, м. Київ, Україна, e-mail: volkovalk@gmail.com

²Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Львів, Україна, e-mail: opeida_i@yahoo.co.uk

³Маріупольський державний університет, кафедра раціонального природокористування та охорони навколишнього середовища, м. Маріуполь, Україна, e-mail: o.pasternak@mdu.in.ua

Для реакцій нормальних алканів (*n*-AlkH) у сірчаноокислих розчинах комплексів Mn(III)/Mn(II) досліджено кореляції субстратної селективності, відношення констант швидкості $k_{\text{відн}} = k(n\text{-AlkH})/k(\text{C}_2\text{H}_6)$ у ряду від етану до октану, з кількістю вторинних (втор.) зв'язків C–H ($n(\text{CH})_{\text{sec}}$) і з потенціалом іонізації (*I*); проведені квантово-хімічні розрахунки термодинаміки можливих маршрутів. Знайдено, що кореляція $\lg k_{\text{відн}} - I$ виконується краще ніж $\lg k_{\text{відн}} - n(\text{CH})_{\text{sec}}$. Наявність дослідного значення *k* для етану дозволила з принципу адитивності оцінити для *n*-AlkH константу $k(\text{S})_{\text{відн}}$, яка обумовлена втор-С–Н. Величина $\lg k(\text{S})_{\text{відн}}$ корелює з $n(\text{CH})_{\text{sec}}$ і з *I* з однаковою точністю. Розрахунки підтверджують висновки щодо активної частинки – радикала HSO₄[•], який утворюється в реакції Mn(III)+HSO₄[–] → Mn(II)+HSO₄[•], показують значну перевагу цієї реакції й те, що гомоліз C–H, HSO₄[•]+C₆H₁₄→H₂SO₄+C₆H₁₃[•], термодинамічно дозволений. Результати узгоджуються з конкуренцією двох лімітуючих стадій – відрив електрона, впливовіша, й гомоліз втор-С–Н.

Ключові слова: *n*-алкани, марганець(III), зв'язки C–H, потенціал іонізації, механізм, метод РМ7.

ON MECHANISMS OF REACTIONS OF NORMAL ALKANES IN SULFURIC ACID SOLUTIONS OF MANGANESE (III)/MANGANESE(II) COMPLEXES

Volkova L.K.¹, Opeida L.I.², Pasternak O.M.³

¹LM Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Department of coal chemistry, Ukraine, e-mail: volkovalk@gmail.com

²Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels InPOCC National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, Ukraine, e-mail: opeida_i@yahoo.co.uk

³Mariupol State University, department of environmental management and environmental protection, Mariupol, Ukraine, e-mail: o.pasternak@mdu.in.ua

For the reactions of normal alkanes (*n*-AlkH) in sulfuric acid solutions of the Mn(III)/Mn(II) complexes, the correlations of the substrate selectivity, the ratio of rate constants $k_{rel.} = k(n\text{-AlkH})/k(\text{C}_2\text{H}_6)$ in a series from ethane to octane, with the number of secondary (sec.) C–H bonds ($n(\text{CH})_{sec}$) and with the ionization potential (*I*) were studied; carried out quantum-chemical calculations of the thermodynamics of possible routes. Found that correlation $\lg k_{видн} - I$ performs better than $\lg k_{видн} - n(\text{CH})_{sec}$. The presence of an experimental value of *k* for ethane made it possible, within the framework of the additivity principle, to estimate for *n*-AlkH the constant $k(\text{S})_{rel.}$, which is due to *sec*-C–H. The value of $\lg k(\text{S})_{rel.}$ correlates with $n(\text{CH})_{sec}$ and with *I* with the same accuracy. Calculations confirms the conclusions about the HSO₄[•] radical as an active species that is formed in the reaction $\text{Mn(III)} + \text{HSO}_4^{\bullet} \rightarrow \text{Mn(II)} + \text{HSO}_4^-$, show a significant advantage of this reaction and the fact that C–H homolysis, $\text{HSO}_4^{\bullet} + \text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_6\text{H}_{13}^{\bullet}$, is thermodynamically allowed. The results are consistent with the competition of two limiting stage – electron abstraction, more influential, and cleavage of *sec*-C–H.

Keywords: *n*-alkanes, metal complexes, C–H bonds, ionization potential, mechanism, PM7 methods.

Основним джерелом вуглеводнів (RH) для хімічної індустрії є природний газ і нафта. В залежності від будови молекул RH, вуглеводні розділяють на три основні групи: парафінові, або алкани (R=Alk, AlkH, в тому числі нормальні, *n*-AlkH, і розгалужені, або *ізо*-алкани, *i*-AlkH), нафтенів, або циклани (R = *c*-Alk, *c*-AlkH) й ароматичні, або арени (R=Ar,

ArH). Сучасні технології переробки вуглеводнів в хімічні речовини не завжди ефективні, оскільки потребують високих температур ($T > 800^{\circ}\text{C}$), тиску й складних стадій. Селективна функціоналізація зв'язків C–H вуглеводнів залишається актуальною фундаментальною та прикладною проблемою хімії [1–3]. Один із напрямків м'якої ($T < 200^{\circ}\text{C}$, атмосферний тиск) активації зв'язків C–H є вивчення механізмів взаємодії RH з оксидантами (окисниками, металокомплексами, електрофілами, радикалами й таке інше), які позначимо для стислості Ох.

Ця робота присвячена встановленню природи лімітуючих стадій функціоналізації ковалентних і неполярних насичених зв'язків C–H у ряду *n*-алканів в їх реакціях із комплексами Mn(III)/Mn(II) в сірчаноокислих розчинах.

Мета дослідження: встановлення природи лімітуючих стадій в реакціях нормальних алканів у сірчаноокислих розчинах комплексів марганцю(III)/марганцю(II) із використанням кінетичних даних цих перетворень та електронних характеристик *n*-AlkH; квантово-хімічна оцінка термодинаміки можливих маршрутів активації зв'язку C–H в *n*-алканах в системі Mn(III)/Mn(II)–H₂SO₄.

Матеріали і методи дослідження.

У роботі використані результати кінетичних досліджень субстратної селективності першої стадії реакції – стадії активації *n*-алканів в сірчаноокислих розчинах марганцю(III)/марганцю(II), які отримані кінетичним розподільчим методом у лабораторії Є.С. Рудакова [4-5]. Для встановлення природи лімітуючих стадій цих реакцій досліджено кореляції субстратної селективності *n*-AlkH від етану до октану з їх електронними характеристиками: кількістю зв'язків C–H загальною, вторинних, їх відношенням та потенціалом іонізації. У розглянутих розчинах Ох – H₂SO₄ окислення метану не спостерігали; CH₄ використовували у кінетичних дослідженнях в якості внутрішнього стандарту.

Термодинамічні характеристики реагентів і реакцій обчислено квантовохімічним методом PM7 (пакет програм MORAC-2016). Як показано в роботах [6-8] отримані методом DFT, так і методом PM7 результати з реактивності частинок в окисленні вуглеводнів іонами перехідних металів у H_2SO_4 задовільно узгоджуються між собою та з описаними в літературі природою активних частинок окисника й механізмом реакцій в таких системах.

Результати дослідження.

Система Mn(III)/Mn(II) – H_2SO_4 .

Для гальмування розпаду марганця(III) в сірчаній кислоті до його розчину додають марганець(II) [4]. В розчинах Mn(III)/Mn(II) – H_2SO_4 кінетика окиснення *n*-алканів передається емпіричним рівнянням:

$$k_1 = - \frac{1}{[n-AlkH]} \cdot \frac{d[n-AlkH]}{dt} = \frac{a[Mn(III)]}{1+b[Mn(II)]+c[Mn(III)]} \quad (1)$$

де k_1 – константа швидкості першого порядку, в s^{-1} ; a , b і c – параметри, в кг/моль·с, кг/моль і кг/моль відповідно. Величини вимірних констант швидкості k_1 для реакцій *n*-алканів у ряду етан, пентан, гексан, гептан й октан в розчинах Mn(III)/Mn(II) – 90% H_2SO_4 при 90°C та $[Mn(III)]$ і $[Mn(II)]$ порядку 10^{-3} – 10^{-2} моль/кг представлені в таблиці 1.

Кореляційні залежності констант швидкості *n*-алканів від їх електронних характеристик в реакціях з оксидантами.

Електронні характеристики *n*-алканів у ряду C_2 – C_8 , енергетичні й структурні, наведені в таблиці 1. До енергетичних віднесені енергії зв'язків (D_{C-H}) первинного (перв.) і вторинного (втор.) C–H [9-10], та потенціали іонізації (I) [11]. До структурних – кількість втор. зв'язків C–H ($n(CH)_{sec}$), загальна кількість C–H ($n(CH)_{all}$), їх відношення $n(CH)_{sec}/n(CH)_{all}$.

При розриві зв'язку C–H у лімітуючій стадії варто очікувати, що швидкість реакції буде залежати від енергії C–H. За даними [9-10] усереднена енергія зв'язків C–H (D_{C-H} в кДж/моль) для *перв*-C–H дорівнює (422 ± 2) , для *втор*-C–H $D_{C-H} = 412 \pm 2$. Усереднена різниця в енергіях D_{C-H} для *втор*-C–H і

перв-С–Н не висока, $\Delta D_{C-H} = 8$ кДж/моль.

Таблиця 1. Кількість зв'язків С–Н $n(\text{CH})_{\text{all}}$, $n(\text{CH})_{\text{sec}}$, їх відношення $n(\text{CH})_{\text{sec}} / n(\text{CH})_{\text{all}}$ і потенціали іонізації (I в кДж/моль) n -алканів. Вимірні константи швидкості реакцій $n\text{-AlkH}$ у розчинах $\text{Mn(III)}\text{-}90\% \text{H}_2\text{SO}_4 - k_1$ (с^{-1}) при 90°C [4]; відносні константи $k_{\text{відн}} = k(n\text{-AlkH}) / k(\text{C}_2\text{H}_6)$.

№	$n\text{-AlkH}$	$n(\text{CH})_{\text{sec}}$	$n(\text{CH})_{\text{all}}$	$\frac{n(\text{CH})_{\text{sec}}}{n(\text{CH})_{\text{all}}}$	I	Mn(III)/Mn(II)	
						$k_1 \cdot 10^3$	$k_{\text{відн}}$
1	C_2H_6	0	6	0	1115,5	0,31	1
2	C_3H_8	2	8	0,25	1051,8	–	–
3	C_4H_{10}	4	10	0,4	1016	–	–
4	C_5H_{12}	6	12	0,5	986	1,4	4,52
5	C_6H_{14}	8	14	0,57	977,5	1,7	5,48
6	C_7H_{16}	10	16	0,625	958	2,3	7,42
7	C_8H_{18}	12	18	0,67	945,7	3,0	9,68

З принципу адитивності величина k складається з суми констант:

$$k(n\text{-AlkH}) = k(\text{C}_2\text{H}_6) + k(\text{S}), \quad \text{тоді} \quad k(\text{S}) = k(n\text{-AlkH}) - k(\text{C}_2\text{H}_6), \quad (2)$$

де $k(n\text{-AlkH})$ і $k(\text{C}_2\text{H}_6)$ – вимірні константи швидкості для n -алканів у ряду $\text{C}_2\text{-C}_8$ і для етану відповідно; $k(\text{S})$ – константа, яка обумовлена наявністю втор. зв'язків С–Н у $n\text{-AlkH}$, для етану $k(\text{S})=0$. Це припущення дозволяє запропонувати для $k(\text{S})$ кореляції від кількості втор-С–Н:

$$k(\text{S}) = a_S \cdot n(\text{CH})_{\text{sec}} + b_S \quad (\text{а}) \quad \lg k(\text{S}) = a_{S'} \cdot n(\text{CH})_{\text{sec}} + b_{S'} \quad (\text{б}), \quad (3)$$

де $a_S = k(\text{S})/n(\text{CH})_{\text{sec}}$ і $a_{S'} = \lg k(\text{S})/n(\text{CH})_{\text{sec}}$ – тангенси кутів нахилу, b_S і $b_{S'}$ – відрізки, що відтинаються на осі ординат для рівнянь (3а) і (3б) відповідно. Перевірка $\lg k(\text{S})$ від електронних характеристик можлива в ряду $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ без етану, оскільки для нього $k(\text{S})=0$.

У тому самому ряду n -алканів $\text{C}_2\text{-C}_8$ потенціал іонізації (I) зменшується на

169,8 кДж/моль (табл. 1). При переносі електрону в стадії, що лімітує швидкість реакції, величини k будуть корегувати зі значеннями I для n -AlkH:

$$k = -a_I \cdot I + b_I \quad (\text{а}) \quad \text{і} \quad \lg k = -a_I' \cdot I + b_I' \quad (\text{б}), \quad (4)$$

де $a_I = k / I$ і $a_I' = \lg k / I$ – тангенси кутів нахилу, b_I та b_I' – відрізки, що відтинаються на осі ординат для рівнянь (4а) і (4б) відповідно.

Окрім рівнянь (3) і (4) використані співвідношення:

$$k = a_{\text{sec/all}} \cdot (n(\text{CH})_{\text{sec}}/n(\text{CH})_{\text{all}}) + b_{\text{sec/all}} \quad (\text{а}) \quad \text{і} \quad \lg k = a_{(\text{sec/all})'} \cdot (n(\text{CH})_{\text{sec}}/n(\text{CH})_{\text{all}}) + b_{(\text{sec/all})'} \quad (\text{б}), \quad (5)$$

де $a_{\text{sec/all}} = k / (n(\text{CH})_{\text{sec}}/n(\text{CH})_{\text{all}})$ і $a_{(\text{sec/all})'} = \lg k / (n(\text{CH})_{\text{sec}}/n(\text{CH})_{\text{all}})$ – тангенси кутів нахилу, $b_{(\text{sec/all})}$ і $b_{(\text{sec/all})}'$ – відрізки, що відтинаються на осі ординат для рівнянь (5а) і (5б) відповідно. Між $n(\text{CH})_{\text{sec}}/n(\text{CH})_{\text{all}}$ та I в ряду C_2 – C_{10} кореляція:

$$I = -251,2 \cdot (n(\text{CH})_{\text{sec}}/n(\text{CH})_{\text{all}}) + 1115,3 \quad R^2 = 0,998 \quad (6)$$

виконується з високою точністю, тоді як у ряду C_5 – C_8 із значно меншою, $R^2 = 0,949$.

В залежності від природи стадії, що лімітує взаємодію n -AlkH + Ох, точність виконання рівнянь (3)–(5) буде різною. Більш високі R^2 очікуються для рівн. (3) при розриві *втор*-С–Н; для рівн. (4) при переносі електрона. Для більш впевненого вибору природи лімітуючої стадії можуть бути використані рівн. (5)–(6). Несуттєві відмінності в точності виконання кожного з лінійних рівнянь (3)–(5) можуть свідчити про конкуренцію двох лімітуючих стадій, або взагалі про іншу її природу.

Субстратна селективність у реакціях n -алканів.

Величини k_1 у реакції кожного з n -AlkH у системі $\text{Mn(III)/Mn(II)}-\text{H}_2\text{SO}_4$ виміряні при однакових умовах і характеризують швидкості при одному порядку за [Ох]. Це дозволяє перейти від k_1 до відносних констант ($k_{\text{відн}}$), які розглядають як субстратну селективність. В якості «реперного» n -алкану вибрали етан:

$$k_{\text{відн.}} = k_{1,n\text{-AlkH}} / k_{1,\text{C}_2\text{H}_6}, \quad (7)$$

тому для етану $k_{\text{відн.}} = 1$. Порівняння величин $k_{\text{відн}}$ у ряду C_2 , C_5 – C_8 , табл.1, свідчить про низьку субстратну селективність й вагомий внесок *перв*-С–Н у

швидкість реакцій. Величина $k(\text{C}_2\text{H}_6)$ складає 20% від $k(\text{C}_3\text{H}_8)$ і знижується до 10% від $k(n\text{-C}_8\text{H}_{18})$. Використання $k_{\text{відн}}$ є більш простим і коректним, як для перевірки рівнянь (4)–(5), в яких замість величин k підставили $k_{\text{відн}}$, так і для порівняння субстратної селективності різних систем. В рівн. (3а) $k(\text{S})$ замінили на $k(\text{S})_{\text{відн}}$:

$$k(\text{S})_{\text{відн}} = k(n\text{-AlkH})_{\text{відн}} - k(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{відн}} = k_{\text{відн}} - 1. \quad (8)$$

Для етану $k(\text{S})_{\text{відн}}=0$. Використали як субстратну селективність $k_{\text{відн}}$, отриману з експериментальних k_1 (лінія 1 на рис. 1), так і розраховану з рівн. (8) $k(\text{S})_{\text{відн}}$ (лінія 2 на рис.1). Перевірка залежностей $\lg k(\text{S})_{\text{відн}}$ від електронних характеристик можлива в ряду, починаючи з пропану, оскільки для етану $k(\text{S})$ і $k(\text{S})_{\text{відн}}$ дорівнюють нулю.

Природа лімітуючої стадії в реакціях *n*-алканів у розчинах Mn(III)/Mn(II).

На рисунку 1 показано виконання рівнянь (3)–(5) як за дослідними значеннями $k_{\text{відн}}$ (лінії 1), так і за величинами $k(\text{S})_{\text{відн}}$, розрахованими за рівнянням (8) (лінії 2). Залежності (4а), $k_{\text{відн}} - I$ (рис. 1в) та (5а), $k_{\text{відн}} - n(\text{CH})_{\text{sec}}/n(\text{CH})_{\text{all}}$ (рис. 1д) в усьому ряду $\text{C}_2, \text{C}_5\text{--}\text{C}_8$ нелінійні, тоді як у ряду $\text{C}_5\text{--}\text{C}_8$ виконуються лінійні кореляції $k(\text{S})_{\text{відн}} - I$ з $R^2 = 0,980$, $k(\text{S})_{\text{відн}} - n(\text{CH})_{\text{sec}}/n(\text{CH})_{\text{all}}$ з $R^2 = 0,929$ (лінії 2).

Рівняння (3а) в координатах $k_{\text{відн}}$ (або $k(\text{S})_{\text{відн}}$) – $n(\text{CH})_{\text{sec}}$ (рис.1а) та (3б), $\lg k_{\text{відн}} - n(\text{CH})_{\text{sec}}$ (рис. 1б) виконуються з однаковою точністю, $R^2=0,970\text{--}0,969$. Найточніші кореляції (4б), $\lg k_{\text{відн}} - I$ з $R^2=0,989$, $\lg k(\text{S})_{\text{відн}} - I$ з $R^2=0,994$ (рис.1г) і (3б), $\lg k(\text{S})_{\text{відн}} - n(\text{CH})_{\text{sec}}$ з $R^2 = 0,994$ (рис.1б). Відповідно до рівняння (6), точність кореляцій (5б) (рис. 1е) добра, але трохи нижча ніж із потенціалом іонізації.

Розглянуті результати можуть свідчити про дві стадії, що конкурують, – перенос електрона й відрив атома Н із перевагою першої, оскільки $\lg k_{\text{відн}} - I$ виконується точніше, $R^2=0,989$, ніж $\lg k_{\text{відн}} - n(\text{CH})_{\text{sec}}$, $R^2=0,969$.

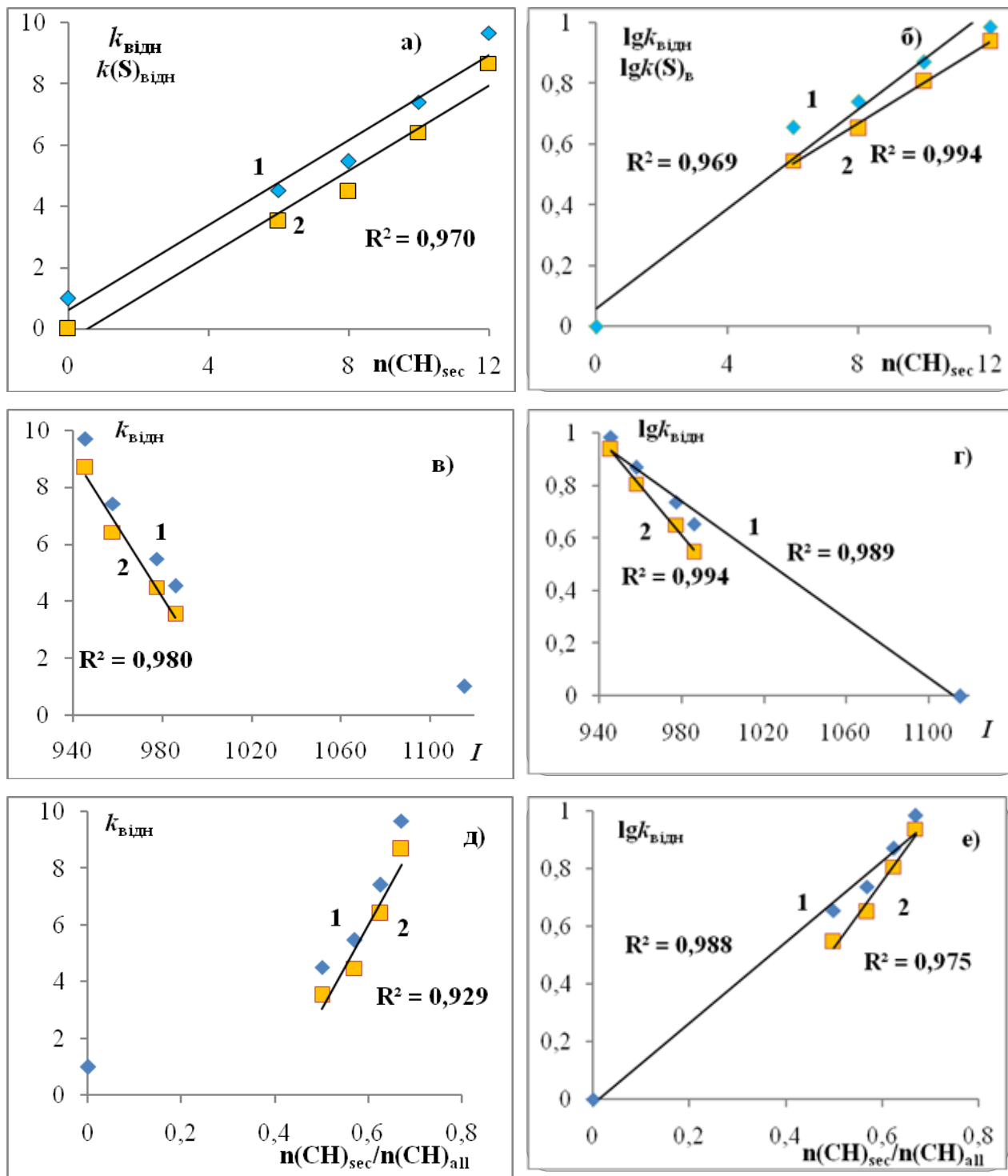


Рисунок 1. Залежність субстратної селективності $k_{\text{вiдн}}$ або $\lg k_{\text{вiдн}}$ (лінія 1) і $k(S)_{\text{вiдн}}$ або $\lg k(S)_{\text{вiдн}}$ (лінія 2) для реакцій *n*-алканів у ряду C_2, C_5-C_8 у розчинах Mn(III)/Mn(II) від $n(\text{CH})_{\text{sec}}$, а) і б); I (кДж/моль), в) і г); $n(\text{CH})_{\text{sec}}/n(\text{CH})_{\text{all}}$, д) і е).

Квантово-хімічні розрахунки ентальпій маршрутів досліджуваних реакцій.

В таблиці 2 наведені розрахунки ентальпій можливих маршрутів перетворень *n*-гексану в сірчаноокислих розчинах Mn(III)/Mn(II)₄. Найбільш вигідним є утворення радикала HSO₄[•] в реакції окиснення бісульфатного аніона сильним оксидантом марганець(III) у сірчаній кислоті (E° = 1,51В), що узгоджується з раніше передбачуваною природою активної частинки. Подальший гомолітичний розрив зв'язку С–Н в *n*-C₆H₁₄ радикалом HSO₄[•] термодинамічно дозволений, що підтверджує попередні висновки [4-5]. Розрахунки взаємодій марганцю(III) з *n*-гексаном, реакції 2 і 4 в таблиці 2, демонструють значну термодинамічну перевагу гетероліза С–Н над гомолізом.

Таблиця 2. Зміна ентальпії (ΔH) при гомо- та гетеролітичному розриву втор. зв'язку С–Н, а також при відриві електрона в реакціях *n*-гексану в системі Mn(III)/Mn(II) – H₂SO₄, розрахована методом РМ7

№	Тип реакції				ΔH, ккал/моль
Реакції <i>n</i> -C ₆ H ₁₄ в розчинах Mn(III)/Mn(II) – H ₂ SO ₄					
1	Mn(III) + HSO ₄ ⁻ → Mn(II) + HSO ₄ [•]				-471,7
ΔH	1407,09	-222,54	823,71	-110,85	
2	Mn(+3) + C ₆ H ₁₄ → Mn–H(+2) + C ₆ H ₁₃ ⁺				-464,4
ΔH	1407,09	-38,35	736,28	168,11	
3	HSO ₄ [•] + C ₆ H ₁₄ → H ₂ SO ₄ + C ₆ H ₁₃ [•]				-38,0
ΔH	-110,85	-38,35	-176,86	-10,39	
4	Mn(+3) + C ₆ H ₁₄ → Mn–H(+3) + C ₆ H ₁₃ [•]				-57,4
ΔH	1407,09	-38,35	1321,73	-10,39	

Отримані методом РМ7 результати розрахунків ентальпій можливих реакцій *n*-гексану дозволили вибрати найбільш вигідні. Виявилось, що саме ці маршрути не заперечують, або узгоджуються, з раніше передбачуваними природою активних частинок оксиданта й механізмом їх дії в лімітуючій

стадії, а також з висновками, отриманими із тестів субстратна селективність – електронні характеристики n -AlkH.

Висновки.

1. Для реакцій n -алканів (n -AlkH) у ряду від етану до октану в системі Mn(III)/Mn(II) – H₂SO₄ перевірені тести, які поєднують субстратну селективність, відношення констант швидкості $k_{\text{відн}} = k(n\text{-AlkH})/k(\text{C}_2\text{H}_6)$, із кількістю втор. зв'язків C–H ($n(\text{CH})_{\text{sec}}$) і з потенціалами іонізації (I).

2. У ряду C₂, C₅–C₈ з найбільшою точністю виконується залежність $\lg k_{\text{відн}} - I$, $R^2 = 0,989$, тоді як $\lg k_{\text{відн}} - n(\text{CH})_{\text{sec}}$ описується $R^2 = 0,969$. Величина $k(\text{S})_{\text{відн}}$, що розрахована з принципа адитивності з дослідних значень $k_{\text{відн}}$ і обумовлена втор-C–H, $k(\text{S})_{\text{відн}} = k(n\text{-AlkH})_{\text{відн}} - k(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{відн}} = k(n\text{-AlkH})_{\text{відн}} - 1$, корелює з величиною $n(\text{CH})_{\text{sec}}$ і з I з однаковою найбільшою точністю, $R^2 = 0,994$. Ці результати можуть свідчити про те, що швидкість реакції залежить від двох лімітуючих стадій – відрив електрона, впливовіша, та гомоліз зв'язку C–H.

3. Згідно результатам квантово-хімічних розрахунків у розчинах Mn(III)/Mn(II) найбільш вигідний процес ($\Delta H = -471,7$ ккал/моль) – окиснення марганцем(III) бісульфатного аніона до радикала HSO₄[•], який раніше був запропонований, як активна частинка, що безпосередньо реагує з алканами. Термодинамічно дозволений гомоліз зв'язку C–H, HSO₄[•] + C₆H₁₄ → H₂SO₄ + C₆H₁₃[•] (–38,0), та в реакції Mn(III) + C₆H₁₄ (–57,4). Значно вигідніший гетероліз C–H (–464,4) під дією марганцю(III).

Автори висловлюють подяку професору Опейді Й.О. за допомогу в інтерпретації залежностей субстратна селективність – електронні характеристики n -алканів та отриманих квантово-хімічних результатів.

Список літератури.

1. Rudakov E. S. Stable organoplatinum complexes as intermediates and models in hydrocarbon functionalization / E. S. Rudakov, G. B. Shul'pin // *J. Organometal. Chem.* – 2015. – Vol. 793. – P. 4–16.
2. Rudakov E. S. Hydrocarbon functionalization on palladium compounds in acidic solutions (a historical review) / E. S. Rudakov, G. B. Shul'pin // *J. Organometal. Chem.* – 2018. – Vol. 867. – P. 25–32.
3. Chepaikin E. G. Homogeneous catalytic systems for the oxidative functionalization of alkanes: design, oxidants, and mechanisms / E. G. Chepaikin, G. N. Menchikova, and S. I. Pomogailo // *Russ. Chem. Bull.* – 2019. – Vol. 68. – No. 8. – P. 1465–1477.
4. Рудаков Е.С. Окислительная активация насыщенных углеводородов в серноокислотных средах под действием металлокомплексов и окислителей / Е.С. Рудаков, А.И. Луцык // *Нефтехимия.* – 1980. – Т. 20. – № 2. – P. 163–179.
5. Рудаков Е.С. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах. – Киев: Наук. думка, 1985. – 248 с.
6. Волкова Л.К. Влияние кислотности среды на скорость реакций окислительной функционализации углеводородов / Л.К. Волкова, И.А. Опейда // *Кинетика и катализ.* – 2020. – Т. 61, № 4. – С. 509 – 519.
7. Опейда Л.І. Про особливості початкової стадії окиснення гідроксифталіміду перманганатом калію / Л. І. Опейда, А. Ф. Попов // *Доповіді НАН України.* – 2016. – № 4. – С. 88 – 91.
8. Пастернак О. М. Квантово-хімічне дослідження механізму окисної функціоналізації зв'язків С–Н алканів сірчаною кислотою / О. М. Пастернак, Л. І. Опейда, Д. С. Семиволос, Л. К. Волкова // *Фізико-органічна хімія, фармакологія та фармацевтична технологія біологічно активних речовин. Зб. наук. праць.* – 2019. – Вип. №2. – С. 95 – 105.

9. Денисов Е.Т. Оценка энергий диссоциации связей по кинетическим характеристикам радикальных жидкофазных реакций / Е.Т. Денисов, В.Е. Туманов // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 9. – С. 905–938.
10. Yu-Ran Luo. Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies. Taylor and Francis Group, LLC. 2007.
11. NIST Chemistry WebBook DOI: <https://doi.org/10.18434/T4D303>
04.11.2020.