

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

## ЕЛЕКТРОННІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛ НОРМАЛЬНИХ АЛКАНІВ І ПРИРОДА ЛІМІТУЮЧОЇ СТАДІЇ В ЇХ РЕАКЦІЯХ З ОКСИДАНТАМИ

Волкова Л.К.<sup>1</sup>, Опейда Й.О.<sup>2,3</sup>

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

<sup>2</sup>Відділення 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

<sup>3</sup>Донецький національний університет ім. Василя Стуса, м. Вінниця, Україна

---

Для *n*-алканів (*n*-AlkH) розглянуто їх електронні характеристики: 1) енергетичні – енергії зв'язків С–Н первинних (перв.) і вторинних (втор.) та потенціали іонізації (*I*); 2) структурні – кількість зв'язків С–Н в *n*-AlkH загальна ( $n(\text{CH})_{\text{all}}$ ) і втор. ( $n(\text{CH})_{\text{sec}}$ ), та їх відношення  $(\text{CH})_{\text{sec}}/(\text{CH})_{\text{all}}$ . Кореляції потенціалу іонізації *n*-AlkH від метану до декану (C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>) з  $n(\text{CH})_{\text{all}}$  або з  $n(\text{CH})_{\text{sec}}$  мають нелінійний характер, що дозволяє розділити вплив на реакційну здатність *n*-алканів їх структури та потенціалу іонізації, а також визначити лімітуючу стадію взаємодії *n*-AlkH з оксидантами як розрив зв'язку С–Н, або як перенос електрона відповідно. Лінійне співвідношення  $(I - n(\text{CH})_{\text{sec}}/n(\text{CH})_{\text{all}})$  добре виконується в ряду (C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub>), R<sup>2</sup> = 0,998, і може бути використано для уточнення природи лімітуючої стадії.

---

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

## ELECTRONIC CHARACTERISTICS OF NORMAL ALKANE MOLECULES AND THE NATURE OF THE LIMITING STAGE IN THEIR REACTIONS WITH OXIDANTS

Volkova L.K.<sup>1</sup>, Opeida I.A.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Department of coal chemistry, Kyiv,

Ukraine, e-mail: volkovalk@gmail.com

<sup>2</sup>Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels InPOCC National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, Ukraine, e-mail: opeida\_i@yahoo.co.uk

<sup>3</sup>Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnitsa, Ukraine

---

**For *n*-alkanes (*n*-AlkH) their electronic characteristics are considered: 1) energy – energies of C–H bonds of primary (prim.) and secondary (sec.) and ionization potentials (*I*); 2) structural – the number of C–H bonds in *n*-AlkH total ( $n(\text{CH})_{\text{all}}$ ) and sec. ( $n(\text{CH})_{\text{sec}}$ ), as well as their ratio  $n(\text{CH})_{\text{sec}}/n(\text{CH})_{\text{all}}$ . The correlations of the ionization potentials of *n*-AlkH from methane to decane (C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>) with  $n(\text{CH})_{\text{all}}$  or with  $n(\text{CH})_{\text{sec}}$  are nonlinear, which makes it possible to separate the effect of their structure and ionization potential on the reactivity of *n*-alkanes, as well as to determine the limiting the stage of interaction of *n*-AlkH with oxidants as a cleavage of C–H bonds, or as an electron transfer, respectively. Linear relation ( $I - n(\text{CH})_{\text{sec}}/n(\text{CH})_{\text{all}}$ ) are well fulfilled in the series (C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub>),  $R^2=0,998$ , and can be used to clarify the nature of the limiting stage.**

---

**Keywords:** *n*-alkanes, energy of C–H bonds, ionization potential, rate-limiting stage.

Серед напрямків роботи академіка Національної академії наук Леоніда Михайловича Литвиненка вивчення структури й реакційної здатності органічних сполук, механізмів хімічних реакцій було одним із головних [1]. В Інституті фізико-органічної хімії і вуглехімії НАН України, якому присвоєно ім'я Л.М. Литвиненка, продовжуються роботи по вирішенню цих проблем і використанню набутих досягнень для розв'язання механізмів активації насиченого зв'язку С–Н.

Проблема активації зв'язку С–Н вуглеводнів (RH) вирішується хіміками вже понад 50 років [2]. Оксидативна функціоналізація по зв'язку С–Н в ароматичних (ArH) і насичених (AlkH) вуглеводнях, яка вивчалася в тому числі і в лабораторії Рудакова [3] – один із напрямків цих досліджень [4]. В роботі [5] розглянуто вплив кислотності на природу активної частинки, яка утворюється з окисника, металокомплексу, електрофілу, або з іншого реагенту, які позначимо для стислості  $O_x$ , і безпосередньо відповідає за активацію зв'язку С–Н в реакціях RH в сірчаноокислому середовищі. Ця

робота присвячена розгляду електронних (енергетичних і структурних) характеристик простіших *n*-алканів (*n*-AlkH) в ряду від метану до декану ( $C_1$ – $C_{10}$ ), а також можливості використання цих характеристик як тестів для визначення природи лімітуючої стадії взаємодії *n*-AlkH + O<sub>x</sub> на підставі кінетичних даних.

**Мета дослідження:** для алканів лінійної будови ряду  $C_1$ – $C_{10}$  дослідити зв'язок між енергетичними й структурними характеристиками та можливість використання цих характеристик для визначення лімітуючої стадії функціоналізації *n*-алканів на підставі її кінетичних параметрів.

### **Матеріали і методи дослідження.**

В роботі використано й проаналізовано характеристики *n*-алканів ряду  $C_1$ – $C_{10}$  енергетичні: довідкові експериментальні й розраховані дані щодо енергії зв'язків C–H і потенціалів іонізації; а також структурні у вигляді кількості первинних та вторинних зв'язків C–H, їх співвідношення між собою та з потенціалами іонізації.

### **Результати дослідження.**

#### Енергетичні характеристики нормальних алканів.

#### Енергія зв'язків C–H.

В таблиці 1 наведено величини енергії зв'язків C–H ( $D_{C-H}$ ) первинних (перв.), вторинних (втор.) для *n*-алканів за даними [6-7]. З огляду [6] взяті значення  $D_{C-H}$  для *n*-алканів у ряду  $C_5$  –  $C_8$ , які розраховані у рамках моделі перетину парабол (МПП). З довідкової літератури [7] – рекомендовані величини  $D_{C-H}$  для  $C_1$  –  $C_7$ .

У метані для зв'язку C–H величина  $D_{C-H}$  максимальна й на  $\sim 20$  кДж/моль більша, ніж у етані. Енергія *перв*-C–H для *n*-алканів у ряду  $C_2$ – $C_5$  змінюється від 419 до 422 кДж/моль, для *n*- $C_6H_{14}$  помітно менше,  $D_{C-H} = 414$  кДж/моль [7]. Розрахована величина енергії *перв*-C–H для *n*-алканів ряду  $C_5$ – $C_7$ ,  $D_{C-H} = 422$  кДж/моль [6], близька до  $D_{C-H}$  *перв*-C–H в ряду  $C_2$ – $C_5$  (табл.1).

Таблиця 1. Енергія зв'язків С–Н ( $D_{C-H}$  в кДж/моль) для *n*-алканів\*

| Енергія первинного зв'язку С–Н в <i>n</i> -AlkH   |           |  |       |
|---|-----------|--|-------|
| CH <sub>3</sub> –H, метан   | 439,3±0,4 | <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (C–H)H <sub>2</sub> , <i>n</i> -бутан                              | 421,3 |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> –H, етан  | 420,5±1,3 | <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (C–H)H <sub>2</sub> , <i>n</i> -пентан                             | 419,2 |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (C–H)H <sub>2</sub> , пропан  | 422,2±2,1 | <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (C–H)H <sub>2</sub> , <i>n</i> -гексан                            | 414,2 |
| <i>n</i> -C <sub><i>n</i></sub> H <sub>2<i>n</i>+1</sub> (C–H)H <sub>2</sub> , для <i>n</i> = 4, 5, 6 за даними [6] |           |  | 422   |
| Енергія вторинного зв'язку С–Н в <i>n</i> -алканах  |           |  |       |
| CH <sub>3</sub> (C–H)HCH <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>   | 410,5±2,9 | Розрахунок за МПП [6]**  |       |
| CH <sub>3</sub> (C–H)HC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>                      | 411,1±2,2 | <i>n</i> -C <sub><i>n</i></sub> H <sub>2<i>n</i>+1</sub> H(C–H)CH <sub>3</sub> <i>n</i> =3-6               | 413,0 |
| CH <sub>3</sub> (C–H)HC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>                      | 415,1     | <i>n</i> -C <sub><i>n</i></sub> H <sub>2<i>n</i>+1</sub> H(C–H)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <i>n</i> =2-5 | 414,5 |
| CH <sub>3</sub> (C–H)HC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>                      | 410,0     | <i>n</i> -C <sub><i>n</i></sub> H <sub>2<i>n</i>+1</sub> H(C–H)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <i>n</i> =3-4 | 415,7 |
| CH <sub>3</sub> (C–H)HC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> , <i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>                     | 410,0     | ** для С–Н у 2, 3, 4 атома вуглецю.  |       |

Примітка\* Величини  $D_{C-H}$  з [6] розраховані за МПП, решта – дані з довідника [7].

Енергія *втор*-С–Н в ряду С<sub>3</sub> – С<sub>7</sub> дорівнює (410-411) кДж/моль, за винятком *n*-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, для якого  $D_{C-H} = 415$  кДж/моль [7]. Відповідно до розрахунків [6] енергія *втор*-С–Н в ряду пентан, гексан, гептан, октан залежить від розташування зв'язку відносно кінців ланцюга з С-атомів в молекулі.

На схемі порівняно розподіл енергії *втор*-С–Н за вуглецевим ланцюгом на прикладі *n*-пентану й *n*-октану:

Енергія *втор*-С–Н зростає від кінця вуглецевого ланцюга до його середини приблизно на 2-3 кДж/моль. Це дозволяє  $D_{C-H}$  для *втор*-С–Н в ряду С<sub>5</sub>–С<sub>8</sub> оцінити усередненою величиною. Для *n*-пентану ( $D$ )<sub>сеп</sub> = (4·413,0+2·414,5)/6=413,5, *n*-октану ( $D_{C-H}$ )<sub>сеп</sub> = 4·(413,0+414,5+415,7)/12=414,4.

|                             |  |       |
|-----------------------------|--|-------|
|                             | 413  | 413   |
| $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ | $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$                                     |       |
|                             | 414,5  |       |
|                             | 413  | 415,7 |
| $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ | $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ |       |
|                             | 414,5  | 413   |

Схема. Розподіл величин енергії *втор-С-Н* (в кДж/моль) в залежності від розміщення зв'язку в вуглецевому ланцюгу в молекулах *n*-пентану, 2, 3 і 4 С-атоми та *n*-октану, 2, 3, 4, 5, 6 і 7 С-атоми.

Далі на підставі всіх розглянутих даних (табл.1) наведені усереднені  $D_{\text{C-H}}$  (в кДж/моль) для двох типів зв'язків С-Н у *n*-алканах в ряду  $\text{C}_2 - \text{C}_8$ :

| зв'язок С-Н                        | первинний                               | вторинний                               |
|------------------------------------|---|---|
| $n\text{-AlkH}$ ; $D_{\text{C-H}}$ | $\text{C}_2 - \text{C}_7$ ; $420 \pm 2$ | $\text{C}_3 - \text{C}_8$ ; $412 \pm 2$ |

В залежності від природи й реакційної здатності активної частинки оксиданта, яка атакує зв'язок С-Н, її взаємодія з *n*-AlkH в ряду  $\text{C}_2 - \text{C}_8$  може відбуватися різними механізмами. У випадку, коли зв'язок С-Н розривається гомолітично, слід очікувати невисокої субстратної селективності внаслідок невеликої різниці ( $\sim 8$  кДж/моль) в енергіях розриву *втор-* і *перв-С-Н*, і відтак, лінійної кореляції константи швидкості реакції ( $k$ ) з кількістю зв'язків С-Н.

Врахування стеричних факторів, доступності зв'язків С-Н для атаки Ох, яка залежить від місця в ланцюгу С-атомів, вимагає окремого розгляду.

### Потенціали іонізації *n*-алканів.

В таблиці 2 представлені, використані в цій роботі, величини потенціалів іонізації ( $I$ ) для *n*-алканів за даними [8], які перераховані у кДж/моль ( $1 \text{ eV} = 96,496 \text{ кДж/моль}$ ).

Таблиця 2. Потенціали іонізації ( $I$  в кДж/моль) *n*-алканів за даними [8].

|                |  |  |  |  |   |
|----------------|--|--|--|--|---|
| <i>n</i> -AlkH | CH <sub>4</sub>                          | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>            | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>            | <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>  |
| $I$            | 1216,8                                   | 1115,5                                   | 1051,8                                   | 1016,1                                   | 986,2                                     |
| <i>n</i> -AlkH | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> | <i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> | <i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> | <i>n</i> -C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> | <i>n</i> -C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> |
| $I$            | 977,5                                    | 958,2                                    | 945,7                                    | 937                                      | 931                                       |

### Зв'язок потенціалу іонізації *n*-алканів з їх фізичними властивостями.

В роботі [9] представлено зв'язок між основними фізичними властивостями алканів нормальної будови та їх першим потенціалом іонізації, який у ряду C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub> зменшується. Встановлено, що кореляції молекулярної маси, температури кипіння, густини, показника заломлення й динамічної в'язкості для нормальних умов із потенціалом іонізації *n*-AlkH поділяються на дві лінійних залежності для вуглеводнів C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> і C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub>. Коефіцієнти кореляції з роботи [9],  $R=0,93\text{--}0,99$ , тобто  $R^2 = 0,865\text{--}0,980$ , дещо вище для ділянки C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> в порівнянні з C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>. Дві залежності можуть визначатися зміною агрегатного стану алканів при переході від газоподібних речовин CH<sub>4</sub> – *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> до рідини *n*-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> – *n*-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>. Найбільші відхилення від лінійності спостерігаються для динамічної в'язкості, зростання якої пов'язано зі зростанням енергії міжмолекулярної взаємодії, яка зменшується зі зростанням потенціалу іонізації.

### Структурні характеристики *n*-алканів.

В якості структурних параметрів *n*-алканів у ряду C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub> вибрана кількість зв'язків C–H: загальна  $n(\text{CH})_{\text{all}} = 6 \div 22$  і вторинних  $n(\text{CH})_{\text{sec}} = 0 \div$

16 та їх відношення  $n(\text{CH})_{\text{sec}}/n(\text{CH})_{\text{all}} = 0 \div 0,73$ , що характеризує внесок числа *втор*-С–Н до загального числа С–Н в молекулі.

Зв'язок потенціалу іонізації *n*-алканів із будовою їх молекул.

Представляло інтерес проаналізувати зв'язок між структурою молекул і потенціалом іонізації. На рисунку 1 показана залежність величин *I* (табл. 2) від загальної кількості зв'язків С–Н для *n*-AlkH у ряду С<sub>1</sub>–С<sub>10</sub>.

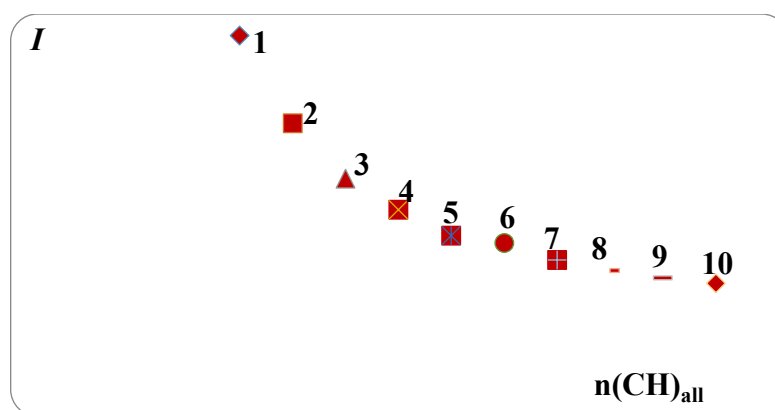


Рисунок 1. Залежність потенціалу іонізації *I* (кДж/ммоль) від загальної кількості зв'язків С–Н для *n*-AlkH ряду С<sub>1</sub>–С<sub>10</sub>. Нумерація точок відповідає числу С-атомів в молекулі *n*-алкану.

На відміну від енергії зв'язку С–Н, потенціал іонізації для *n*-AlkH в ряду С<sub>1</sub>–С<sub>10</sub> оцінюється величинами більшими в 2-3 рази в порівнянні з  $D_{\text{C-H}}$  і зменшується на 285,8 кДж/моль, при цьому на 101,3 від СН<sub>4</sub> до С<sub>2</sub>Н<sub>6</sub>; 99,5 від С<sub>2</sub>Н<sub>6</sub> до С<sub>4</sub>Н<sub>10</sub>; 85 від *n*-С<sub>4</sub>Н<sub>10</sub> до *n*-С<sub>10</sub>Н<sub>22</sub>. Це дозволяє припустити, що при відриві електрона від *n*-алкану в лімітуючий швидкість стадії субстратна селективність реакції буде найвищою для пари метан/етан, досить високою для пар етан/пропан, пропан/бутан і після бутану буде зменшуватися більш повільно в ряду С<sub>5</sub>–С<sub>10</sub>, що можна описати лінійною кореляцією  $\lg k - I$ .

Кореляції  $n(\text{CH})_{\text{all}}$  або  $n(\text{CH})_{\text{sec}}$  із потенціалом іонізації  $n\text{-AlkH}$ .

Співвідношення  $(I - n(\text{CH})_{\text{all}})$  та  $(I - n(\text{CH})_{\text{sec}})$ , як і кореляції фізичних властивостей  $n$ -алканів з  $I$  [9], мають нелінійний характер (рис.) і можуть бути представлені лінійними ділянками (табл. 3).

Таблиця 3. Коефіцієнти детермінації ( $R^2$ ) лінійних кореляцій  $(I - n(\text{CH})_{\text{sec}})$  для  $n$ -алканів у ряду  $\text{C}_2\text{--C}_{10}$  на різних його ділянках.

| Величини $R^2$ для співвідношення $(I - n(\text{CH})_{\text{sec}})$ |       |                             |       |                                      |       |                             |       |
|---|-------|-----------------------------|-------|--------------------------------------|-------|-----------------------------|-------|
| $\text{C}_2\text{--C}_{10}$   | 0,878 | $\text{C}_3\text{--C}_{10}$ | 0,928 | $\text{C}_3\text{--C}_8$             | 0,949 | $\text{C}_4\text{--C}_{10}$ | 0,951 |
| $\text{C}_4\text{--C}_8$  | 0,966 | $\text{C}_5\text{--C}_{10}$ | 0,971 | $\text{C}_5\text{--C}_8$             | 0,979 | $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ | 0,949 |
| $\text{C}_2\text{--C}_4$  | 0,974 | $\text{C}_2\text{--C}_5$    | 0,966 | $\text{C}_2, \text{C}_5\text{--C}_8$ |       |                             | 0,925 |

Для залежності  $(I - n(\text{CH})_{\text{sec}})$  найбільше відхилення від лінійності в усьому ряду  $\text{C}_2\text{--C}_{10}$ . Далі зі зменшенням ділянки величина  $R^2$  збільшується від 0,928 для  $\text{C}_3\text{--C}_{10}$  до максимального 0,979 в ряду  $\text{C}_5\text{--C}_8$ . Як для залежностей  $I$  від фізичних властивостей  $n$ -алканів [9], кореляцію  $(I - n(\text{CH})_{\text{sec}})$  можна представити двома ділянками  $\text{C}_2\text{--C}_4$  і  $\text{C}_5\text{--C}_{10}$  із максимальними  $R^2$ , тоді як на ділянках  $\text{C}_2\text{--C}_5$  і  $\text{C}_6\text{--C}_{10}$  величини  $R^2$  нижче.

Чим ближче для кореляцій  $(I - n(\text{CH})_{\text{all}})$  і  $(I - n(\text{CH})_{\text{sec}})$  величина  $R^2$  до 1, тим важче на цих ділянках розділити вплив на реакційну зданість  $n$ -алканів їх структури, наприклад кількості втор. зв'язків  $\text{C--H}$ , і потенціалу іонізації, та визначити природу лімітуючої стадії.

Кореляції відношення  $n(\text{CH})_{\text{sec}} / n(\text{CH})_{\text{all}}$  із потенціалом іонізації  $n\text{-AlkH}$ .

На відміну від залежностей  $(I - n(\text{CH})_{\text{all}})$  та  $(I - n(\text{CH})_{\text{sec}})$ , лінійне співвідношення в координатах  $(I - n(\text{CH})_{\text{sec}}) / n(\text{CH})_{\text{all}}$  виконується з високою точністю у всій області величин  $I$  та  $n(\text{CH})_{\text{sec}} / n(\text{CH})_{\text{all}}$ . Для ряду  $(\text{C}_2\text{--C}_{10})$   $R^2 = 0,998$ ,  $(\text{C}_2 - \text{C}_8)$   $R^2 = 0,995$ ; найменша величина  $R^2 = 0,949$  на ділянці  $(\text{C}_5 - \text{C}_8)$ .



Цікаво відмітити, що в ряду  $C_5-C_8$  залежності ( $I - n(CH)_{sec}$ ) виконуються найбільш точно,  $R^2=0,979$  (табл. 3), тоді як ( $I - n(CH)_{sec}/n(CH)_{all}$ ) – найменш точно,  $R^2=0,949$ . Це треба враховувати при виборі лімітуючої стадії між відривом атома водню або електрона.

#### Кореляції між структурними характеристиками.

Співвідношення  $n(CH)_{sec}/n(CH)_{all} - n(CH)_{all}$  та  $n(CH)_{sec}/n(CH)_{all} - n(CH)_{sec}$  для ряду ( $C_2 - C_{10}$ ) нелінійні. При цьому в ряду  $C_3 - C_{10}$  з високою точністю виконуються логарифмічні кореляції  $n(CH)_{sec}/n(CH)_{all} - \lg(n(CH)_{sec})$ ,  $R^2=0,999$  та  $n(CH)_{sec}/n(CH)_{all} - \lg(n(CH)_{all})$ ,  $R^2= 0,979$ . Точність останньої залежності зростає в ряду  $C_2 - C_{10}$ ,  $R^2= 0,991$ .

#### **Висновки.**

1. Електронні характеристики *n*-алканів – енергетичні й структурні можуть бути використані як тести для встановлення механізмів активації зв'язків С–Н в реакціях *n*-AlkH з оксидантами. До енергетичних віднесено енергії перв. і втор. зв'язків С–Н та потенціали іонізації *n*-алканів. До структурних – кількість зв'язків С–Н загальна  $n(CH)_{all}$  і вторинних  $n(CH)_{sec}$  та їх відношення  $n(CH)_{sec} / n(CH)_{all}$ .

2) Залежності між структурними характеристиками  $n(CH)_{sec}/n(CH)_{all} - n(CH)_{all}$  та  $n(CH)_{sec}/n(CH)_{all} - n(CH)_{sec}$  для ряду ( $C_2 - C_{10}$ ) нелінійні; логарифмічна кореляція  $n(CH)_{sec}/n(CH)_{all} - \lg(n(CH)_{sec})$  в ряду ( $C_3 - C_{10}$ ) виконується з високою точністю,  $R^2 = 0,999$ .

3) Кореляції між потенціалом іонізації та  $n(CH)_{all}$  і  $n(CH)_{sec}$  нелінійні, тоді як лінійне співвідношення  $I - n(CH)_{sec}/n(CH)_{all}$  виконується з високою точністю, для ряду ( $C_2 - C_{10}$ )  $R^2 = 0,998$ .

4) Розглянуті співвідношення, а також кореляції констант швидкості (*k*) реакцій *n*-AlkH + Ох із кількістю втор-С–Н ( $\lg k - n(CH)_{sec}$ ) і потенціалами іонізації *n*-алканів ( $\lg k - I$ ) дозволять визначити природу лімітуючої стадії як розрив зв'язку С–Н, або як перенос електрона.

Представляє інтерес співставити висновки цієї роботи з результатами квантово-хімічних розрахунків термодинаміки можливих маршрутів активації зв'язку C–H в *n*-алканах.

#### Список літератури.

1. Литвиненко Л.М. Органические катализаторы и гомогенный катализ / Л.М. Литвиненко, Н.М. Олейник. – К.: Наук. думка. – 1981. – 259 с.
2. Shilov A.E. Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes / A.E. Shilov, G.B. Shul'pin. – Dordrecht/Boston/London/Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2000. 555p.
3. Гончарук В.В. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы / В.В. Гончарук, Г.Л. Камалов, Г.А. Ковтун, Е.С. Рудаков, В.К. Яцимирский.– Киев: Наук. думка, 2002.–541 с.
4. Чепайкин Е.Г. Гомогенный катализ в окислительной функционализации алканов в протонных средах // Успехи химии. – 2011. – Т. 80, № 4. – С. 384-416.
5. 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.
6. 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.
7. Yu-Ran Luo. Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies. Taylor and Francis Group, LLC. – 2007.
8. NIST Chemistry WEbBook DOI: <https://doi.org/10.18434/T4D303> 04.11.2020.
9. Дезорцев С.В. О связи первых потенциалов ионизации *n*-алканов с их физико-химическими свойствами / С.В. Дезорцев, М.Ю. Доломатов, А.Р. Хабирова // Башкирский химический журн.–2011.– Т. 18, №. 1.– С. 83–85.