

Министерство образования и науки Российской Федерации
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
Национальный исследовательский университет

Панкратов Алексей Николаевич

**ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.
РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С ПЕРЕНОСОМ
“ГИДРИД-ИОНА”. ИОННОЕ ГИДРИРОВАНИЕ.
СУПЕРКИСЛОТЫ И СУПЕРОСНОВАНИЯ.
МЕТАТЕЗИС АЛКЕНОВ**

САРАТОВ - 2010

УДК 547:544.412.4:54-32:54-36:543.51:547.313 (075.8)

ББК 24.2я73+24.5я73

Панкратов А.Н.

Диспропорционирование органических соединений. Реакции, протекающие с переносом “гидрид-иона”. Ионное гидрирование. Суперкислоты и супероснования. Метатезис алкенов.

30 с.

Изложены взаимосвязанные сведения о диспропорционировании органических соединений, о реакциях, протекающих с “гидридным” перемещением, об ионном гидрировании, суперкислотных и суперосновных средах, химической ионизации в масс-спектрометрии.

Приведена информация о процессе, формально аналогичном диспропорционированию - метатезису алкенов (И. Шовен, Р. Шрок, Р. Граббс; Нобелевская премия по химии 2005 г.), реализующем принципы “зелёной” химии (“устойчивой” химии) и “экологического” катализа.

Для студентов I-VI курсов, обучающихся по направлениям и специальностям “Химия”, “Химическая технология и биотехнология”, “Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов”, “Педагогическое образование (профили химия и биология)”, “Экология”, “Природопользование”, “Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов”, “Безопасность жизнедеятельности”, “Безопасность жизнедеятельности в техносфере”, “Техносферная безопасность”, по другим направлениям и специальностям естественнонаучного, экологического, природоохранного и технического профилей, по программам подготовки бакалавров, специалистов, магистров. Для аспирантов, докторантов, преподавателей классических, педагогических, технологических, технических, аграрных, медицинских и других университетов, академий и институтов, учителей, научных работников, инженеров, химиков-практиков.

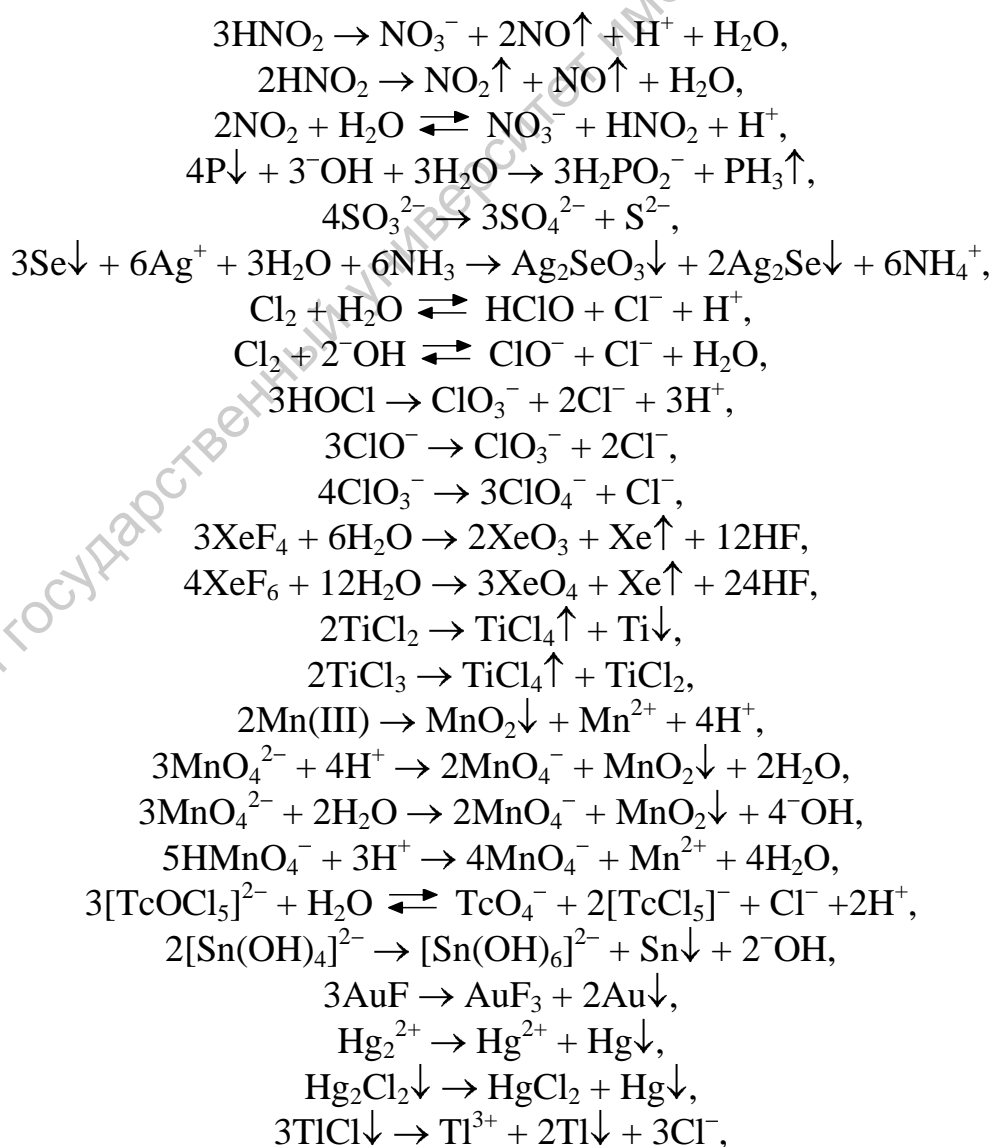
УДК 547:544.412.4:54-32:54-36:543.51:547.313 (075.8)

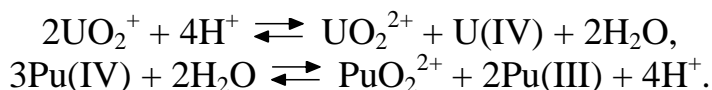
ББК 24.2я73+24.5я73

© Панкратов А.Н., 2010

Светлой памяти
моей матери
Панкратовой (Трепак)
Елены Михайловны,
отца Панкратова
Николая Дмитриевича
бабушки Трепак (Миронько)
Василисы Кондратьевны,
всех ушедших родных и близких
посвящаю

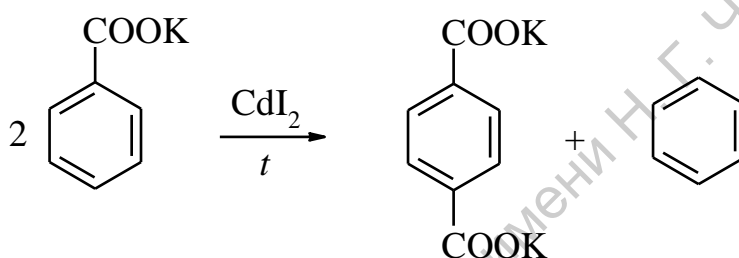
К реакциям *диспропорционирования* (от латинских *dis* - приставка, означающая отрицание, и *proportio* - соразмерность) (*дисмутации, самоокисления-самовосстановления*) относят реакции, в которых функции окислителя и восстановителя выполняет один и тот же атом молекулы или иона, находящийся в промежуточной степени окисления. Например:





Помимо обычных, мыслимы реакции диспропорционирования, в которых при изменении степени окисления элемента его реальная валентность остаётся постоянной. К ним относятся многие процессы с участием органических соединений, сопровождающиеся переходом от ненасыщенного соединения к веществам с большей и меньшей непредельностью, то есть окислением и восстановлением соответственно.

В органической химии диспропорционирование - это перераспределение атомов или их группировок, принадлежащих двум одинаковым молекулам или свободным радикалам, например:



Реакции диспропорционирования органических соединений часто протекают с перемещением “гидрид-иона”. Название гидрид-иона взято в качестве привычки потому, что перенос гидрид-иона как такового маловероятен.

Последнее связано с тем, что гидрид-ион H^- стабилизируется только в ионных кристаллических структурах в паре со слабо поляризующими однозарядными катионами щелочных элементов-металлов (редко Ba^{2+}) (Л.И. Мартыненко).

Обычно происходит постадийный перенос (в различной последовательности) двух электронов и протона либо электрона и атома водорода.

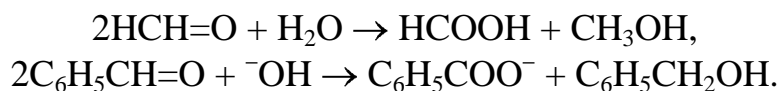
Для широкого круга органических соединений обсуждаются следующие механизмы “гидридного” перемещения (Охлобыстин О.Ю. Перенос электрона в органических реакциях / Отв. ред. Ю.А. Жданов. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовск. ун-та, 1974. 120 с.):

1. Непосредственное отщепление гидрид-иона ($-\text{H}^-$), что маловероятно.
2. Последовательный отрыв электрона, протона и еще одного электрона ($-\bar{e} - \text{H}^+ - \bar{e}$).
3. Удаление электрона и атома водорода ($-\bar{e} - \text{H}^\bullet$).
4. Перенос атома водорода и электрона ($-\text{H}^\bullet - \bar{e}$).
5. Депротонирование с последующим переносом двух электронов ($-\text{H}^+ - \bar{e} - \bar{e}$).

Механизм типа “минус электрон минус электрон минус протон” ($-\bar{e} - \bar{e} - \text{H}^+$) реализоваться не должен, так как образование дикатион-радикала маловероятно.

Вероятно, существует также механизм, не рассматриваемый в настоящем издании, который включает первичное протонирование гетерокольца и заключительную стадию выделения H_2 или другой электронейтральной молекулы. Возможность протонирования гетероцикла по атому халькогена была ранее однозначно доказана.

Типичным примером реакции с “гидридным” переносом служит *диспропорционирование* альдегидов $\text{RCH}=\text{O}$ (реакция С. Канницаро):



В этой реакции происходит перенос “гидрид-иона” от молекулы альдегида, не содержащего α -H-атома, например $\text{HCH}=\text{O}$, $\text{R}_3\text{CCH}=\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{O}$, ко второй молекуле того же альдегида или, иногда, к молекуле другого альдегида (“перекрёстная” реакция С. Канницаро). Реакция С. Канницаро идёт в присутствии сильных оснований; в случае, например, бензальдегида $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{O}$ скорость (ν) её подчиняется уравнению (Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии / Пер. с англ. Н.Г. Луценко; Под ред. В.Ф. Травеня. М.: Химия, 1991. 448 с.):

$$\nu = k[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{O}]^2[^- \text{OH}].$$

Полагают, что реакция протекает по следующей схеме (рис. 1; Ph = C_6H_5):

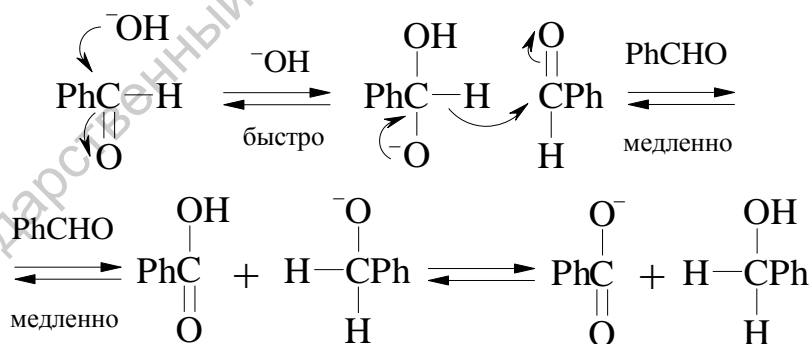


Рис. 1. Механизм реакции С. Канницаро с участием бензальдегида $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{O}$

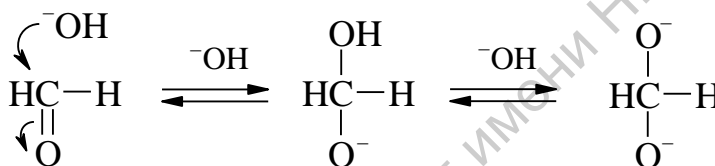
Быстрое обратимое присоединение $^- \text{OH}$ к $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{O}$ приводит к образованию донора “гидрид-иона”, после чего следует медленная, скоростьлимитирующая стадия переноса “гидрид-иона” к атому углерода карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ второй молекулы $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{O}$. Реакция завершается быстрым обменом протона с образованием более устойчивой пары соединений. Взаимное окисление-восстановление двух молекул альдегида происходит так, что образуются анион карбоновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ (в данном случае бензойной) и первичный (бензиловый) спирт $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$.

При проведении реакции с участием $C_6H_5CH=O$ в дейтериевой воде D_2O атом D не включается в CH_2 -группу бензилового спирта. Это указывает на то, что перенос H или D должен происходить (согласно приведённому выше механизму) непосредственно от одной молекулы альдегида к другой, а не каким-то косвенным путём с участием растворителя.

Если реакция проводится в очень концентрированных растворах оснований, то уравнение скорости, например, в случае формальдегида $HCH=O$, имеет вид:

$$v = k[HCH=O]^2[OH^-]^2.$$

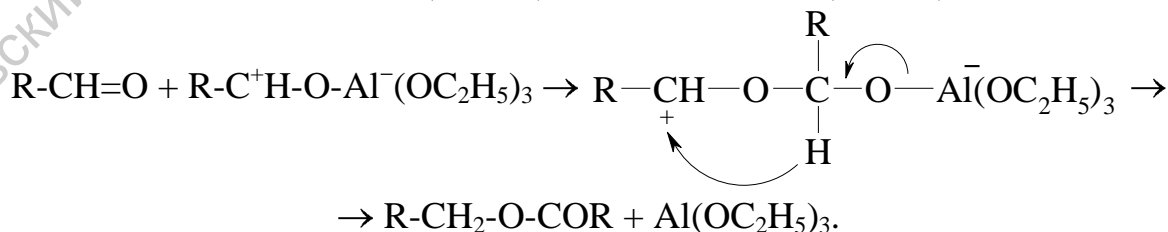
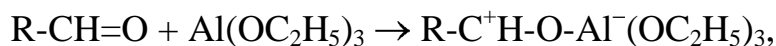
В этом случае отщепление протона от аниона первичного спирта CH_3O^- приводит к дианиону $CH_2(O^-)_2$, который является гораздо более сильным “гидридным” донором, чем анион $CH_2(O^-)OH$:



Диспропорционирование может сопровождаться самоокислением-самовосстановлением молекул, как в реакции сложноэфирной конденсации В.Е. Тищенко - Л. Клайзена, протекающей в неводной среде в присутствии алколюлятов алюминия $Al(OR')_3$:



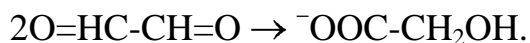
Механизм этой реакции в случае применения этилата алюминия $Al(OC_2H_5)_3$ можно представить следующим образом (Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Т. Органическая химия / Под ред. А.А. Петрова. М.: Высшая школа, 1973. 623 с.):



Координация алюминия с кислородным атомом альдегида $R-CH=O$ значительно усиливает электрофильность карбонильного атома углерода, что облегчает конденсацию и перенос “гидрид-иона”.

Некоторые диальдегиды могут также претерпевать внутримолекулярный “гидридный” перенос. Так, в реакции С. Канниццаро 1,2-этандиаль (он

же - глиоксаль) $O=HC-CH=O$ превращается в гидроксиэтанат-анион ${}^{-}OOC-CH_2OH$:



Для этой реакции, как и ожидалось, найдено следующее кинетическое уравнение:

$$v = k[O=HC-CH=O][{}^{-}OH].$$

Профессором В.Г. Харченко с сотрудниками (Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского) изучено *диспропорционирование* 4*H*-изомерных пиранов ($X = O$), тиопиранов ($X = S$), а профессором Б.И. Древко (Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского; Саратовский военный институт биологической и химической безопасности; Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова) и профессором А.Ф. Блинохватовым (Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского; Пензенская государственная сельскохозяйственная академия) с коллегами - также селенопиранов ($X = Se$) при действии сильных протонных кислот, включающее стадии протонирования и переноса “гидрид-иона” (рис. 2 и 3; суммарное уравнение и механизм реакции показаны на примере 4*H*-халькогенопиранов):

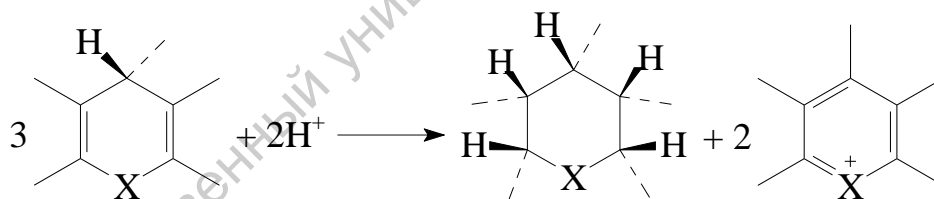


Рис. 2. Суммарное уравнение реакции диспропорционирования 4*H*-халькогенопиранов

Диспропорционирование халькогенопиранов протекает по типу *цис*-присоединения протона и “гидрид-иона”. При этом первичное β -протонирование халькогенопиранового цикла происходит таким образом, что образующийся при этом карбкатион (ион карбения) характеризуется взаимным *цис*-расположением атомов водорода в β - и γ -позициях.

Электрофильное *ионное гидрирование* как вариант восстановления органического соединения основано на способности гидрируемого соединения присоединять протон с образованием активного промежуточного иона карбения, который в свою очередь отрывает “гидрид-ион” от подходящего донора. Обычно донорами протона служат сильные кислоты, например, трифторуксусная CF_3COOH , являющаяся сильным протонирующим и сольватирующим агентом, донорами “гидрид-иона” - триалкилсиланы (типичный пример - триэтилсилан $HSi(CH_2CH_3)_3$), жирноароматические или неполностью гидрированные ароматические углеводороды и др.

Ионное гидрирование используют для восстановления некоторых гетероциклических соединений - производных тиафена, фурана, индола, для получения соединений, меченных дейтерием.

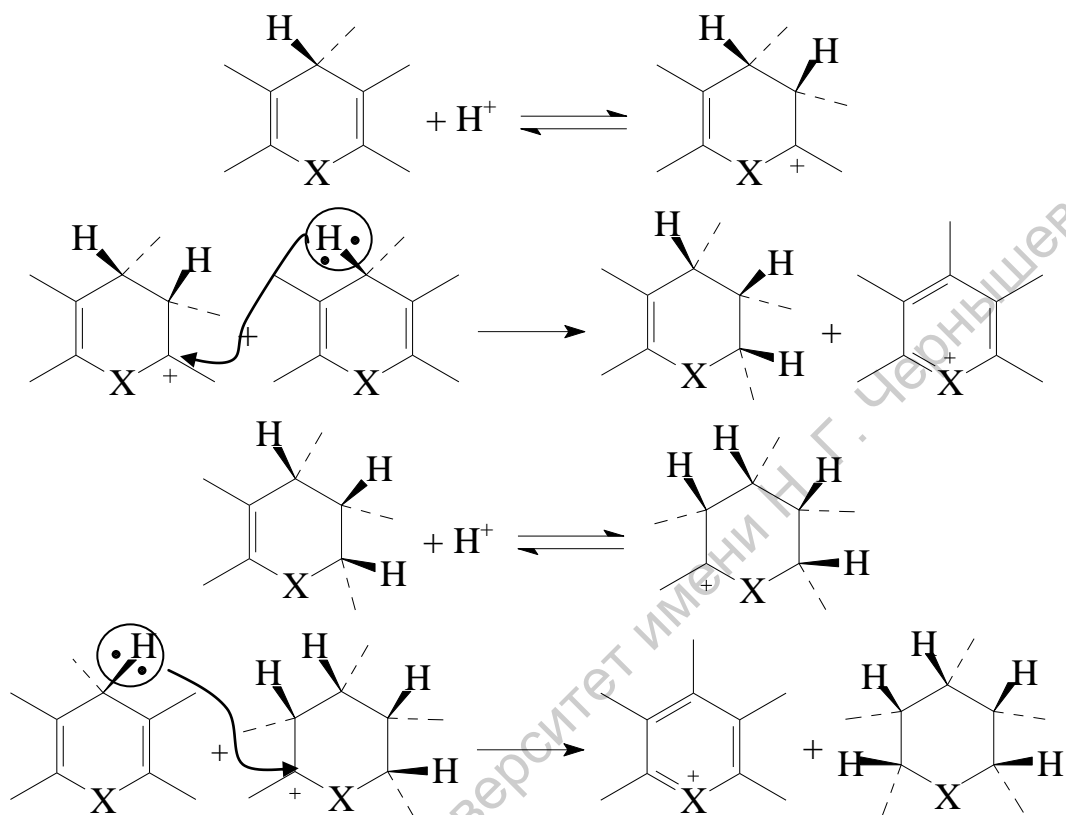


Рис. 3. Механизм реакции диспропорционирования 4H-халькогенопиранов

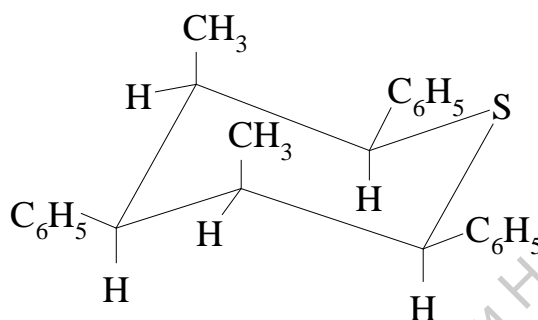
В основе сходства стереохимии *диспропорционирования* и *ионного гидрирования* халькогенопиранов лежит общность механизма названных процессов. На самом деле, *диспропорционирование* в данном случае можно рассматривать как своеобразное *ионное гидрирование*, в котором донором “гидрид-иона” является вторая молекула халькогенопирана.

Каталитическое гидрирование не только в рассматриваемом случае, но и обычно осуществляется как *цис*-присоединение водорода. Это предопределяется характером промежуточного комплекса, образующегося в результате адсорбции гидрируемой молекулы на поверхности гидрирующего контакта (катализатора). В процессе активированной адсорбции молекула выстраивается по отношению к активным центрам катализатора своим планарным или близким к планарности фрагментом, включающим систему π -связей. Поэтому атомы водорода H^\bullet могут присоединиться только с одной стороны плоскости или квазиплоскости π -системы.

“Квази” - составная часть сложных слов, происходящая от латинского “*quasi*”, что означает “нечто вроде”, “как будто”, “как бы”, “мнимый”.

Отмеченное стерическое течение реакций *диспропорционирования* и *ионного гидрирования* халькогенопиранов, включающее *цис*-присоединение протона и “гидрид-иона”, а также каталитического гидрирования приводит к

термодинамически наиболее устойчивым изомерам образующихся окса-, тиа- и селенациклогексанов с наименьшей энергией отталкивания между заместителями, а также между каждым из заместителей и гетероатомом. Для названных молекул характерна энергетически благоприятная конформация кресла, в которой наиболее объёмные заместители находятся в экваториальных положениях, как, например, в молекуле 3,5-диметил-2,4,6-трифенилтиана, получающегося в результате ионного и каталитического гидрирования 3,5-диметил-2,4,6-трифенил-4*H*-тиопирана (В.Г. Харченко, Н.И. Кожевникова):



3,5-Диметил-2,4,6-трифенилтиациклогексан
(3,5-диметил-2,4,6-трифенилтиан, 3,5-диметил-2,4,6-трифенилтетрагидротиопиран)

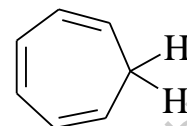
Известно, что оптимальный набор констант спин-спиновой взаимодействия (J) в спектре ЯМР ^1H тиопиранового цикла таков: для аксиально-аксиального (aa) взаимодействия $J_{aa} = 11$ Гц, для аксиально-экваториального (ae) и экваториально-экваториального (ee) взаимодействия $J_{ae} = J_{ee} = 2.5$ Гц.

Если молекула 3,5-диметил-2,4,6-трифенилтиана имеет конформацию кресла, то при условии конформационной жёсткости цикла величина $J(\text{H}2 \cdots \text{H}3) = J(\text{H}5 \cdots \text{H}6) = 2.7$ Гц может быть обусловлена либо аксиально-экваториальным, либо экваториально-экваториальным взаимодействием протонов. Случай с экваториально-экваториальным расположением атомов водорода $\text{H}2$ и $\text{H}3$ ($\text{H}5$ и $\text{H}6$), который отвечал бы *транс*-присоединению при гидрировании 3,5-диметил-2,4,6-трифенил-4*H*-тиопирана, неприемлем по стерическим мотивам, так как при этом обе метильные группы CH_3 и фенильные заместители C_6H_5 в положениях 2 и 6 тиациклогексанового кольца занимают аксиальные позиции. Если же константа отвечает аксиально-экваториальному взаимодействию указанных протонов (*цис*-присоединение), то либо оба метильных, либо оба названных фенильных заместителя являются аксиальными. В отношении фенильных групп такая ситуация невозможна по пространственным соображениям. Таким образом, наиболее вероятна конфигурация и конформация молекулы 3,5-диметил-2,4,6-трифенилтиана, изображённая выше. В то же время при этом гетероцикл должен испытывать напряжение в результате 1,3-*син*-аксиального взаимодействия (взаимного отталкивания) метильных групп. Поэтому конформация кресла может быть в определённой степени дестабилизирована и искажена с некоторой тенденцией к переходу в твист-форму или конформацию ванны. Этому не противоречат значения $J(\text{H}2 \cdots \text{H}3) = J(\text{H}5 \cdots \text{H}6) = 2.7$ Гц и

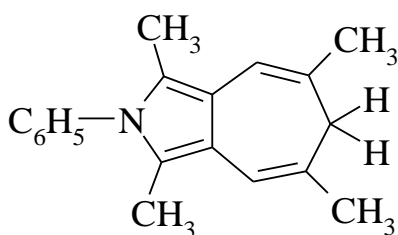
$J(\text{H}3 \cdots \text{H}4) = J(\text{H}4 \cdots \text{H}5) = 4.0$ Гц (В.Г. Харченко и Н.И. Кожевникова; Панкратов А.Н., Щербакова Л.Ф. Синтез и конформационный анализ полизамещённых шестичленных сернистых гетероциклов // Материалы XV Всесоюз. научной студенческой конфер. “Студент и научно-технич. прогресс”. Химия. Новосибирск, апрель, 1977. Новосибирск: Изд-во Новосибирск. ун-та, 1977. С. 74-80).

Ниже приведены некоторые соединения - доноры “гидрид-иона”:

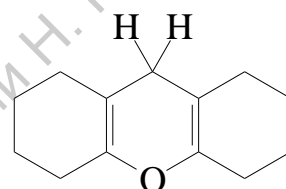
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$
Трифенилметан (I)



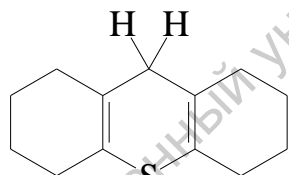
1,3,5-Циклогептатриен
(тропилиден) (II)



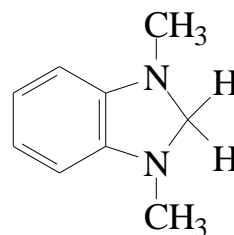
(4Z,7Z)-2,6-Дигидро-1,3,5,7-тетраметил-
2-фенилциклогепта[с]пиррол
(1,3,5,7-тетраметил-2-фенил-2-азазулен) (III)



симм-Октагидроксантен (IV)



симм-Октагидротиоксантен (V)



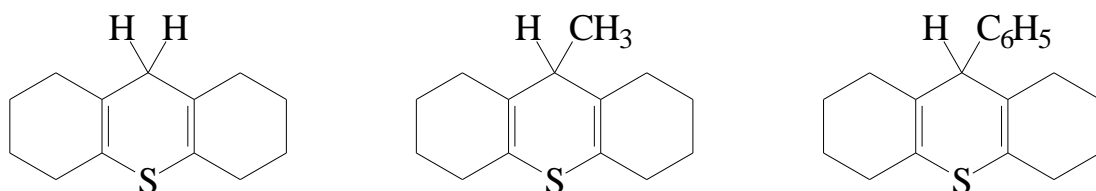
2,3-Дигидро-1,3-диметил-
1H-бенз[d]имидазол
(1,3-диметилбензимидазолин)
(VI)

А.Ф. Блинохватов обосновал следующий ряд соединений с возрастающей “гидридной” подвижностью (имеется в виду термодинамический, а не кинетический, аспект):



Способность соответствующих катионов присоединять “гидрид-ион”, отщепляя его от других молекул, изменяется в обратной последовательности. Так, типичным акцептором “гидрид-иона” является трифенилметилперхлорат $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+\text{ClO}_4^-$.

Установлена также следующая закономерность:

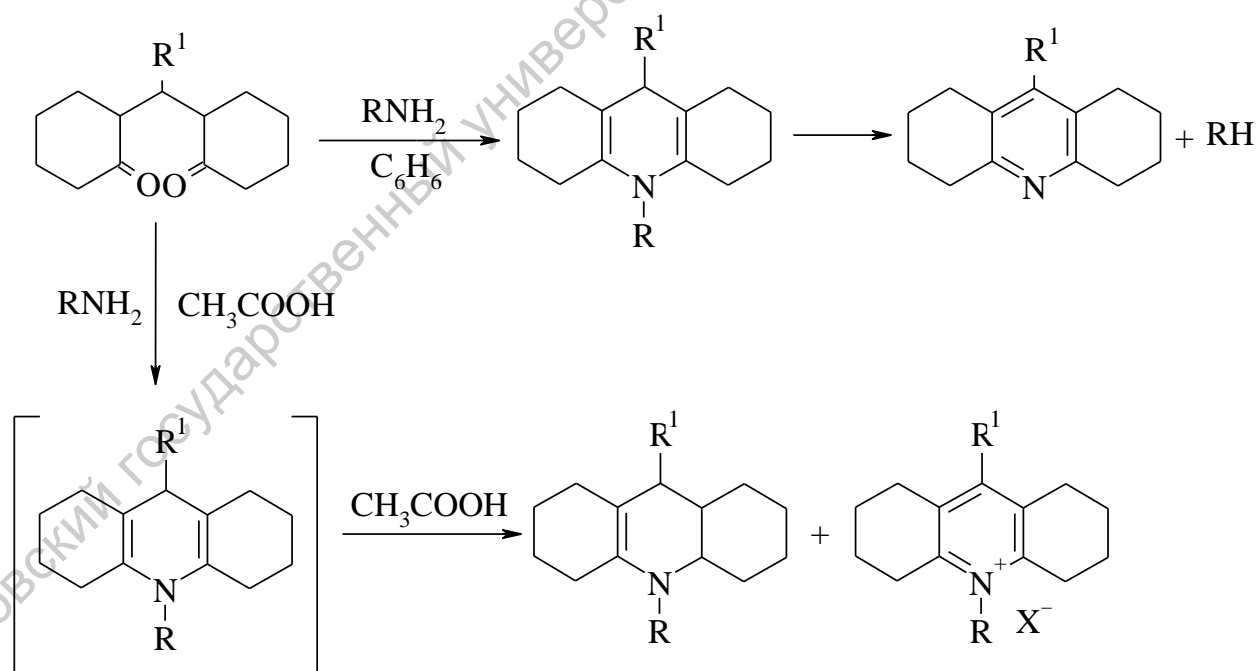


“гидридная” подвижность обозначенного атома водорода

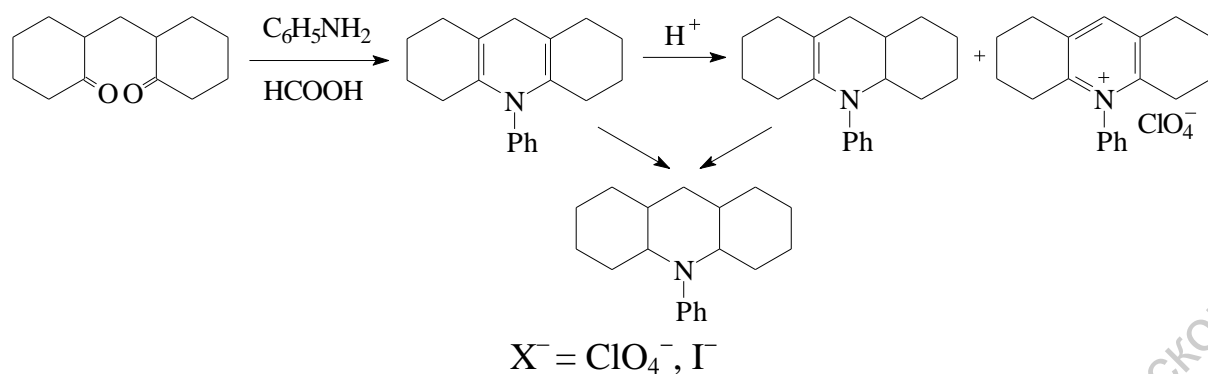
Она обусловлена тем, что в указанном ряду возрастает стабилизация образующихся при отщеплении “гидрид-иона” тиопиридиевых катионов вследствие делокализации электронной плотности.

Аналогично халькогенопиранам *диспропорционировать* могут 1,4-дигидропиридины, образующиеся при циклизации 1,5-дикетонов.

Так, реакция бициклических 1,5-дикетонов с первичными аминами RNH_2 в бензоле C_6H_6 или ксилоле $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ приводит к образованию *симм*-октагидроакридина, а в среде уксусной кислоты CH_3COOH происходит *диспропорционирование* промежуточно возникающего N-R-дигидроакридина до соответствующего N-R-додекагидроакридина и соли N-R-октагидроакридиния (Харченко В.Г., Чалая С.Н. 1,5-Дикетоны. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1977. 88 с.):

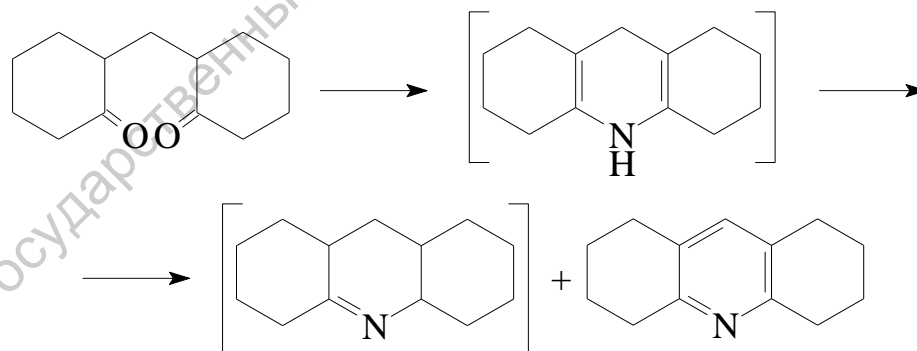


При действии анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ на метиленбис-2,2'-циклогексанон в присутствии муравьиной кислоты HCOOH образуется смесь пиридиновых и пиперидиновых оснований ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$):

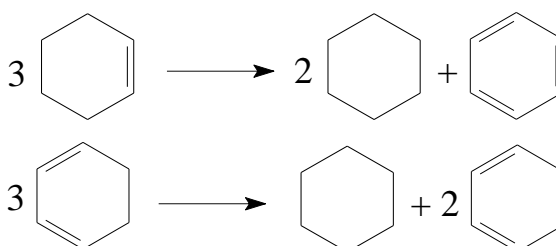


При этом предполагается, что в процессе гидроаминирования 1,5-дикетон образует 10-фенилдекагидроакридин, который наряду с частичным восстановлением муравьиной кислотой в смесь изомерных пергидроакридинов *диспропорционирует* до додекагидро- и 10-фенил-симм-октагидроакридинов. Последний, видимо, восстанавливается в 10-фенилпергидроакридин, который в результате оказывается основным продуктом реакции (Харченко В.Г., Чалая С.Н. 1,5-Дикетоны. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1977. 88 с.).

Предшественник и учитель В.Г. Харченко профессор М.Н. Тиличенко (Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского; Дальневосточный государственный университет, Владивосток) с сотрудниками, изучая реакцию метиленбис-2,2'-циклогексанона с ацетатом аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, предположили первоначальное образование декагидроакридина, который *диспропорционирует*, давая октагидроакридин и додекагидроакридин:



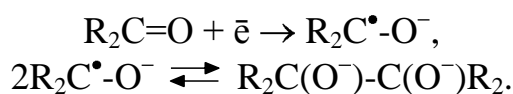
Циклогексеновые и циклогексадиеновые углеводороды также способны к *диспропорционированию* (перераспределению водорода):



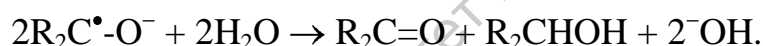
Диспропорционирование проходит очень гладко при 80-150 °С в присутствии платинового или палладиевого катализатора. Эта реакция, открытая академиком Н.Д. Зелинским, была названа им *необратимым катализом* ввиду того, что она никогда не идёт в обратную сторону.

Диспропорционировать могут не только молекулы, но также *свободные радикалы* и *ион-радикалы*.

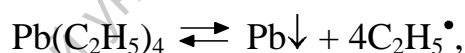
При действии на кетоны $R_2C=O$ натрия Na без доступа воздуха образуются растворы, содержащие *свободные анион-радикалы* металлкетилы $R_2C^{\bullet}-O^-$, которые находятся в равновесии со своими димерами - пинаколятами натрия $R_2C(ONa)-C(ONa)R_2$:



Металлкетилы парамагнитны, мгновенно окисляются кислородом воздуха до кетонов, а при действии H_2O *диспропорционируют* с образованием кетонов $R_2C=O$ и спиртов R_2CHOH :



Этильный радикал $C_2H_5^{\bullet}$ ($CH_3CH_2^{\bullet}$), полученный при термическом разложении тетраэтилсвинца $Pb(C_2H_5)_4$:



существует всего доли секунды, причём исчезает он не только за счёт соединения двух свободных радикалов друг с другом с образованием *n*-бутана:



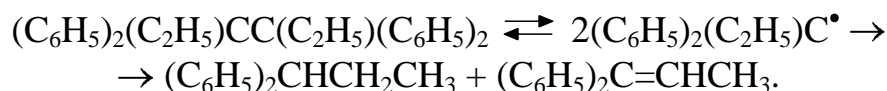
но и вследствие отрыва свободным радикалом этилом атома водорода от метильной группы другой частицы свободного радикала этила; в результате получают предельный и непредельный углеводороды - этан CH_3CH_3 и этилен $CH_2=CH_2$:



Аналогичные процессы могут протекать и между разными свободными радикалами.

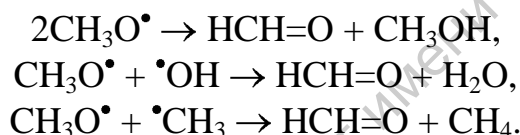
Углеводороды типа тетрафенилдиалкилэтанов $(C_6H_5)_2RC-CR(C_6H_5)_2$, содержащие первичные или вторичные алкильные группировки R, при повышенной температуре диссоциируют. Образующиеся свободные радикалы

очень неустойчивы и практически тотчас претерпевают *диспропорционирование* на предельный и непредельный углеводороды:

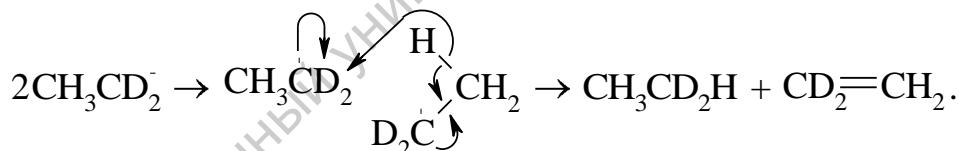


Так же ведут себя и дифенилтетраалкилзамещённые алканы $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{R})(\text{R}')\text{CC}(\text{R})(\text{R}')(\text{C}_6\text{H}_5)$.

При газофазном окислении углеводородов наблюдается область *холодных пламён* - область значений температуры (для пропана 530-590 К), в которой наблюдаются вспышки *холодного пламени* по ходу окисления. Холодное свечение связано с образованием формальдегида $\text{HCH}=\text{O}$ в электронно-возбуждённом состоянии по реакциям *диспропорционирования* (первая из приведённых ниже реакций) и рекомбинации с участием метоксильного радикала $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$:



Диспропорционирование свободных радикалов - реакция второго порядка, которая может осуществляться по циклическому механизму, например:



Скорость процесса увеличивается с ростом числа атомов H, находящихся в β -положении к неспаренному электрону, и только в случае *трет-*бутильного радикала $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet$ превышает скорость рекомбинации.

Широко распространено *диспропорционирование элементоорганических соединений*.

Например, при повышенной температуре протекают реакции:



При нагревании в присутствии хлорида алюминия AlCl_3 происходит следующий процесс:



Иногда *диспропорционированием* называют такие превращения, в которых участвуют вещества не одинаковые, но близкие по строению, например:



К *диспропорционированию* обычно также относят следующий процесс, который, однако, нельзя считать окислительно-восстановительным. В 1964 г. была описана удивительная каталитическая реакция обмена алкилиденовыми группами между алкенами (они же - олефины) C_nH_{2n+2} при сохранении двойной связи - *метатезис* (от греч. *metathesis* - перестановка) или *диспропорционирование* алкенов:



Реакция происходит на гетерогенных катализаторах (MoO_3/Al_2O_3 , Re_2O_7/Al_2O_3 , WO_3/Al_2O_3) и в растворах металлокомплексов ($WCl_6-Al(CH_2CH_3)_3$, $ReCl(CO)_5-AlCl_2(CH_2CH_3)$, $(PR_3)_2Cl_2Ru=CR_2$). Необычными являются очень мягкие условия реакции: равновесие реакции достигается за несколько секунд при $40\text{ }^\circ\text{C}$ (Re_2O_7/Al_2O_3) или $0\text{ }^\circ\text{C}$ в гомогенных условиях. При этом *метатезис* алкенов протекает с разрывом двух двойных связей (энергия диссоциации связи $C=C$ равна ~ 147 ккал/моль); оба меченых атома C^* оказываются в молекуле этилена $CH_2=CH_2$ (Тёмкин О.Н. Промышленный катализ и экологически безопасные технологии // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 10 (11). С. 42-50).

Аналогичные реакции между разными алкенами C_nH_{2n+2} позволяют осуществлять интересные для практики взаимные трансформации алкенов, что служит примером реализации концепций “зелёной” химии (“устойчивой” химии) и “экологического” катализа. Не случайно лауреатами Нобелевской премии по химии 2005 г. стали французский учёный Ив Шовен (Institut Français du Pétrole) и двое американцев: Ричард Шрок (Massachusetts Institute of Technology) и Роберт Граббс (California Institute of Technology), награда которым присуждена “за создание метода ”метатезиса” (реакция обмена) в органическом синтезе”. Ив Шовен установил механизм реакции *метатезиса* (перестановки) $AB + CD \rightleftharpoons AC + BD$, а его американские коллеги создали принципиально новые эффективные катализаторы для этой реакции.

“Благодаря лауреатам в области химии нынешнего года метатезис стал одной из важнейших реакций в органической химии. Созданы фантастические возможности для синтеза множества новых молекул, например, в области фармакологии. Вскоре только воображение будет единственным ограничением для строительства новых молекул”, - говорится в представлении нобелевского комитета.

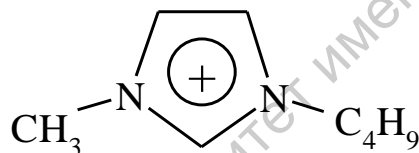
Используя реакцию *метатезиса*, можно, например, перерабатывать растительные масла, которые в последние годы рассматривают как альтернативное сырьё природному газу и нефти.

Разработки упомянутых выше учёных уже позволили в промышленном масштабе синтезировать самые разнообразные соединения - феромоны насекомых, гербициды нового поколения, компоненты парфюмерных компози-

ций, уникальные редчайшие лекарственные препараты, экологически безвредные полимеры, присадки к полимерам и топливам.

Реакции *метатезиса* алкенов C_nH_{2n+2} можно проводить в *ионных жидкостях* - расплавах солей, жидких при комнатной температуре. *Ионные жидкости* - перспективные среды для электрохимических исследований, для проведения реакций химического синтеза, находящие также другое разнообразное применение и удовлетворяющие критериям “зелёной” химии (Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. М.: Изд-во Московск. ун-та, 2005. 272 с.; Панкратов А.Н. Избранные главы электрохимии органических соединений. Ионные жидкости. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 2011. 132 с.; Золотов Ю.А. Ионные жидкости // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67, № 5. С. 451-452).

Впервые реакцию *метатезиса* в среде *ионной жидкости* провели с 2-пентеном $CH_3CH_2CH=CH-CH_3$. Катализатором в ней служил $W(OAr)_2Cl_2$ (Ar - ароматический радикал), растворённый в $BMIM^+Cl^- - AlCl_3 - CH_3CH_2AlCl_2$ ($BMIM^+ = 1$ -н-бутил-3-метилимидазолий).



1-н-Бутил-3-метилимидазолий ($BMIM^+$)

Л.М. Кустов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва) с коллегами использовали *ионную жидкость* $BMIM^+[BF_4]^-$ в качестве среды для осуществления реакции *метатезиса* 1-гексена $CH_3CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$. При этом эффективными оказались гораздо более простые и дешёвые катализаторы - WCl_5 и $MoCl_5$. Степень конверсии 1-гексена оказалась близкой к термодинамическому пределу, при том, что реакция проходила при комнатной температуре. Если же в реакционную смесь добавить Ar_4Sn , $(C_6H_5)_3SnCl$, $(n-C_4H_9)_2Sn=O$ или некоторые кремнийорганические соединения, то активность катализатора увеличивается в 1.5-2 раза, а *селективность* - до 97-99 %.

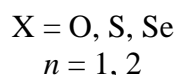
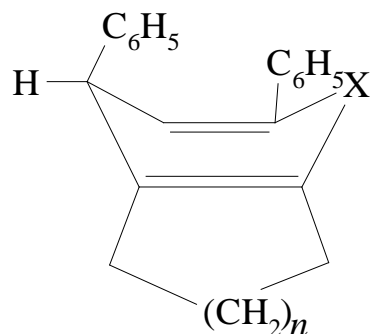
Как видно из предыдущего обсуждения, реакции с “гидридным” переносом, в том числе процессы *диспропорционирования*, играют значительную роль в химии.

Детальный анализ механизмов “гидридного” перемещения даже с помощью современных экспериментальных методов, например, ЯМР в импульсном варианте, затруднён. Это связано с быстрым протеканием соответствующих стадий реакции. Повысить эффективность будущих экспериментальных исследований можно с помощью квантовохимического прогноза, опирающегося на известные экспериментальные данные.

Развита методология квантовохимического исследования переноса “гидрид-иона”, основанная на анализе соответствия последовательностей изменения энергии (она же - потенциал) ионизации, энтальпии и свободной

энергии сродства к гидрид-иону, атому водорода и протону молекул субстратов, а также производных от них катионов, радикалов, анионов, экспериментально обоснованным рядом “гидридной” подвижности.

Установлено, что экспериментальный ряд “гидридной” подвижности шести халькогенопиранов:



на основе “семициклических” 1,5-дикетонов согласуется с квантовохимически рассчитанной энергией ионизации молекул, со сродством соответствующих радикалов к атому водорода, участвующему в переносе. Выяснено, что непосредственное отщепление гидрид-иона и первичное депротонирование субстратов с последующим удалением двух электронов маловероятны. Осуществимы те механизмы “гидридного” перемещения, первой стадией которых является перенос электрона или атома водорода от молекул халькогенопиранов (Панкратов А.Н., Древо Б.И. Квантово-химическое изучение “гидридной” подвижности в молекулах халькогенопиранов // Химия гетероциклических соединений. 2005. № 9. С. 1305-1311).

Остановимся на названной методологии несколько подробнее.

Рассматривая механизмы постадийно, можно показать, какие индексы реакционной способности каких именно молекулярных систем - участников отдельных стадий реакций следует анализировать (таблица; IE - энергия (она же - потенциал) ионизации, PA - сродство к протону, HAA - сродство к атому водорода, HIA - сродство к гидрид-иону). При этом величины сродства (PA , HAA , HIA) следует выражать как энтальпию и свободную энергию процессов отрыва соответственно протона ($BH \rightarrow B^- + H^+$), атома водорода ($BH \rightarrow B^\bullet + H^\bullet$) и гидрид-иона ($BH \rightarrow B^+ + H^-$) в газовой фазе.

Таблица

**Соответствие между стадиями “гидридного” переноса
и описывающими их индексами реакционной способности**

Механизм	Стадии переноса	Необходимо анализировать	
		Индекс	Для молекулярной системы
1	$\text{ВН} \rightarrow \text{В}^+ + \text{Н}^-$	<i>НИА</i>	В^+
2	$\text{ВН} \rightarrow \text{ВН}^{\bullet+} + \bar{e}$ $\text{ВН}^{\bullet+} \rightarrow \text{В}^{\bullet} + \text{Н}^+$ $\text{В}^{\bullet} \rightarrow \text{В}^+ + \bar{e}$	<i>IE</i> <i>РА</i> <i>IE</i>	ВН В^{\bullet} В^{\bullet}
3	$\text{ВН} \rightarrow \text{ВН}^{\bullet+} + \bar{e}$ $\text{ВН}^{\bullet+} \rightarrow \text{В}^+ + \text{Н}^{\bullet}$	<i>IE</i> <i>НАА</i>	ВН В^+
4	$\text{ВН} \rightarrow \text{В}^{\bullet} + \text{Н}^{\bullet}$ $\text{В}^{\bullet} \rightarrow \text{В}^+ + \bar{e}$	<i>НАА</i> <i>IE</i>	В^{\bullet} В^{\bullet}
5	$\text{ВН} \rightarrow \text{В}^- + \text{Н}^+$ $\text{В}^- \rightarrow \text{В}^{\bullet} + \bar{e}$ $\text{В}^{\bullet} \rightarrow \text{В}^+ + \bar{e}$	<i>РА</i> <i>IE</i> <i>IE</i>	В^- В^- В^{\bullet}

Например, если экспериментальные величины (термодинамические, кинетические и др.), характеризующие “гидридную” подвижность в ряду сходных по строению соединений (например, гетероциклов, отличающихся гетероатомом), коррелируют с энергией ионизации исходных соединений ВН, то осуществимы механизмы 2 и 3 при условии, что лимитирующей является первая стадия. Если экспериментальные величины согласуются со сродством субстрата ВН к атому водорода, то, возможно, реализуется механизм 4, если со сродством ВН к протону - механизм 5 (в обоих случаях первая стадия - лимитирующая). Если экспериментальные данные коррелируют со сродством ВН к гидрид-иону, то вероятен механизм 1.

В результате исследований различных авторов, в которых рассматривалось равновесие гетероароматический катион - халькогенопиран, и построения рядов сравнительной реакционной способности было установлено, что тиопираны более склонны отщеплять “гидрид-ион” по сравнению с кислородными и селенистыми аналогами.

Квантовохимические расчёты (А.Н. Панкратов, Б.И. Древяко) показали, что экспериментальный ряд “гидридной” подвижности $\text{S} > \text{O} \approx \text{Se}$ не противоречит:

- значениям энергии ионизации (*IE*) молекул;
- величинам сродства к атому водорода (*НАА*) радикалов, образованных отрывом атома водорода в положении 4 гетероцикла от исходных систем.

Сопоставим это с данными таблицы. Индекс *IE* описывает удаление электрона из молекулы субстрата ВН - первую стадию механизмов 2 и 3. Отрыв атома водорода от исходной молекулы ВН, которому ставится в соответствие величина *НАА*, есть первая стадия механизма 4. Если первая стадия является скоростьюопределяющей, то корреляция экспериментальных результатов с энергией ионизации предполагает реализацию механизма 2 или 3, а со-

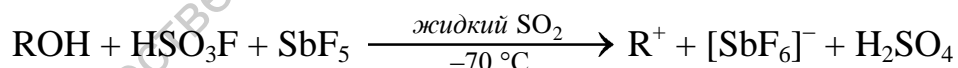
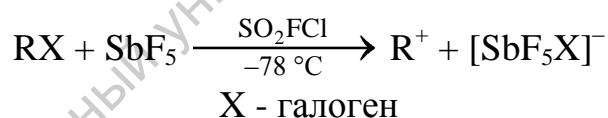
гласие результатов экспериментов со сродством радикалов V^\bullet к атому водорода подразумевает механизм 4.

Таким образом, отвергаются механизмы 1 и 5. Механизмы 2-4 осуществимы при условии, что в каждом случае лимитирующей является первая стадия.

Полученные результаты позволяют сосредоточить внимание экспериментаторов на задаче обоснования реально возможных механизмов “гидридного” переноса в химии халькогенопиранов.

Развитый подход к квантовохимическому исследованию переноса “гидрид-иона” может быть реализован как с использованием полуэмпирических методов, так и с помощью методов *ab initio* и DFT; в последних двух случаях при оценке величин сродства необходимо учитывать энергию нулевых колебаний молекулярных систем, термические поправки к энергетическим характеристикам и суперпозиционную погрешность базисного набора.

В связи с проблемой отрыва “гидрид-иона” от органических молекул отметим, что найдена возможность генерировать малостабильные карбокатионы (ионы карбения), создавая условия, при которых взаимодействие карбокатиона с растворителем не происходит, а именно, увеличивая устойчивость аниона комплексобразованием, используя растворитель с большой ионизирующей способностью, высокой диэлектрической проницаемостью и очень малой нуклеофильностью (например, фторид-диоксид-хлорид серы(VI) SO_2FCl), понижая температуру для уменьшения реакционной способности катионов:



Среды, в которых проводятся эти процессы, называются *суперкислотами* (сверхкислотами) (Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Строение, реакционная способность и механизмы реакций органических соединений. Л.: Химия. Ленинградск. отд-ние, 1991. 560 с.).

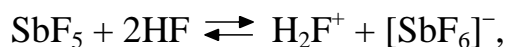
Суперкислоты - это кислоты более сильные, чем 100 %-ная серная кислота H_2SO_4 .

Суперкислоты образуются при растворении фторида сурьмы(V) SbF_5 в жидком фтороводороде HF или во фторсульфоновой кислоте $HOSO_2F$.

Суперкислоты для протонирования алканов C_nH_{2n+2} можно изготовить из фтороводородной (она же - плавиковая) кислоты HF, увеличив её кислотность добавлением сильной кислоты Дж.Н. Льюиса, например фторида сурьмы(V) SbF_5 . *Суперкислоты* могут оказаться более чем в 10¹⁸ раз сильнее 100 %-ной серной кислоты. Растворители, которые применяют для таких целей -

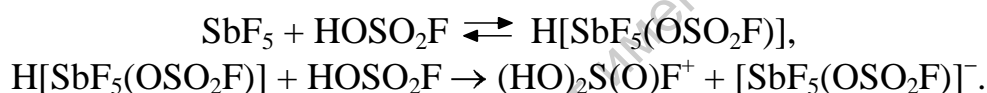
вещества с необычайно низкой основностью, например, оксид серы(IV) SO_2 , дифторид-диоксид серы(VI) (он же - сульфурилфторид) SO_2F_2 и фторид-диоксид-хлорид серы(VI) SO_2FCl .

В системе $\text{SbF}_5 - \text{HF}$ идёт реакция:



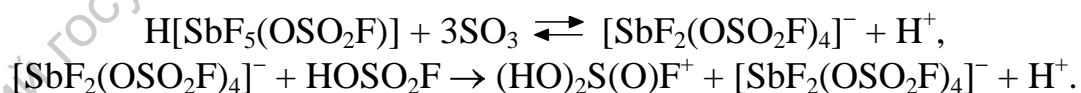
то есть образование ионов дигидрофторония H_2F^+ , которые отличаются очень высокими кислотными свойствами ($pK_a \approx -17$). Возникшие в результате реакции диссоциации HF фторид-ионы F^- связываются SbF_5 в координационно насыщенные ионы $[\text{SbF}_6]^-$. Суперкислотные свойства этой смеси проявляются вследствие того, что ионы $[\text{SbF}_6]^-$ практически не способны присоединять протоны H^+ . Поэтому освободившиеся протоны вынуждены присоединяться к слабоосновному центру в молекуле HF и находятся в исключительно реакционноспособном состоянии в ионах H_2F^+ .

Иначе протекает реакция в системе $\text{SbF}_5 - \text{HOSO}_2\text{F}$:

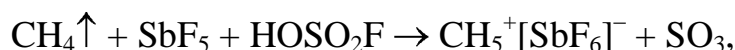


Вследствие устойчивости связи сера-фтор во фторсульфоновой кислоте HOSO_2F не происходит отщепления фторид-ионов F^- и образования комплексного соединения - кислоты. Протоны H^+ присоединяются к находящейся в избытке фторсульфоновой кислоте с образованием иона лиония $(\text{HO})_2\text{S}(\text{O})\text{F}^+$ ($pK_a \approx -20$), который считается самым сильным протонирующим соединением.

Кислотность может быть увеличена также добавлением оксида серы(VI) SO_3 , образующего комплексный анион дифторотетра(фторосульфонато)сурьмы(V) $[\text{SbF}_2(\text{OSO}_2\text{F})_4]^-$, который почти не проявляет основных свойств, то есть не может присоединять протонов:



Такие кислоты могут протонировать даже насыщенные углеводороды. Как показали в начале 1960-х годов американский химик венгерского происхождения Дж.Э. Ола (University of Southern California), удостоенный в 1994 г. Нобелевской премии по химии “за вклад в химию карбокатионов”, и голландский химик Х. Хогевен, если в смесь $\text{SbF}_5 + \text{HF}$ или $\text{SbF}_5 + \text{HOSO}_2\text{F}$ (1 : 1) ввести метан CH_4 в десятикратном избытке при 140 °С под давлением, то сначала образуется промежуточный продукт - катион метония CH_5^+ (в отличие от ионов карбения, он и другие ионы с формально пентакоординированным углеродным катионным центром относятся к числу ионов карбония):



который распадается на CH_3^+ и H_2 :

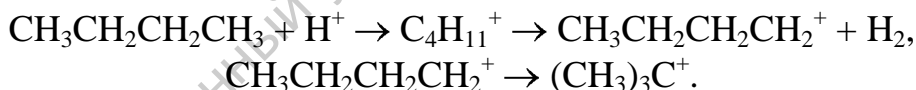


Метильный катион, в свою очередь, атакует молекулу метана и в результате образуется частица протонированного этана CH_3CH_4^+ . Следовательно, стало возможным синтезировать высшие углеводороды из низших.

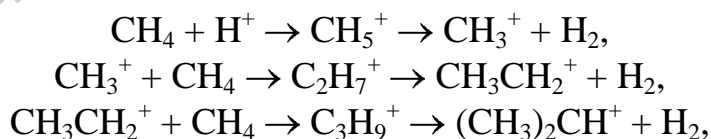
Далее получают ионы карбения с большим числом атомов углерода и неопределенные соединения.

Теперь известны уже многие тысячи карбокатионов, и среди них многие чрезвычайно интересные структуры. Зная, как построены карбокатионы и каким образом они реагируют, можно управлять их превращениями так, чтобы получать желаемые продукты, например, лекарства для регуляции каких-либо жизненно важных химических процессов. Открытия Дж.Э. Ола инициировали возникновение новой ветви органической химии и привели к созданию новых топлив и высокооктанового бензина.

Принадлежащая к разряду *суперкислот* (*сверхкислот*) так называемая “магическая кислота” (*magic acid*) - смесь $\text{SbF}_5 + \text{HOSO}_2\text{F} + \text{SO}_3$ - отщепляет “гидрид-ион” от всех органических соединений, вплоть до алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Образующийся таким образом из *n*-бутана $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ первичный карбокатион $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$ перегруппировывается в более устойчивый *трет*-бутильный катион $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$:

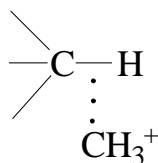


В случае метана CH_4 фиксируется следующая цепочка превращений:



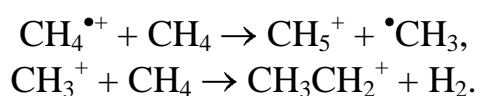
...

При этом предполагается образование *интермедиатов* следующего строения:

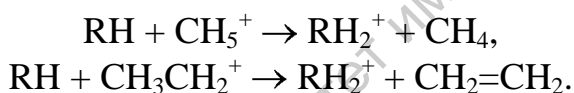


Ещё до работ Дж.Э. Ола катион метония CH_5^+ в камере масс-спектрометра обнаружили советские учёные В.Л. Тальрозе, в дальнейшем профессор, член-корреспондент РАН, и А.К. Любимова (Институт энергетических проблем химической физики РАН, Москва).

Образование катионов CH_5^+ и RH_2^+ с экстраординированным протоном отмечается в *масс-спектрометрии* в ходе *химической ионизации* органических соединений (М), представляющей собой перспективный метод установления пика молекулярного иона $\text{M}^{\bullet+}$. В этом случае проба вводится в ионизационную камеру приблизительно при атмосферном давлении и с большим избытком метана CH_4 . Метан ионизируется обычным путём до первичных ионов $\text{CH}_4^{\bullet+}$, CH_3^+ . Они взаимодействуют с избытком метана и дают вторичные ионы CH_5^+ , CH_3CH_2^+ (C_2H_5^+):



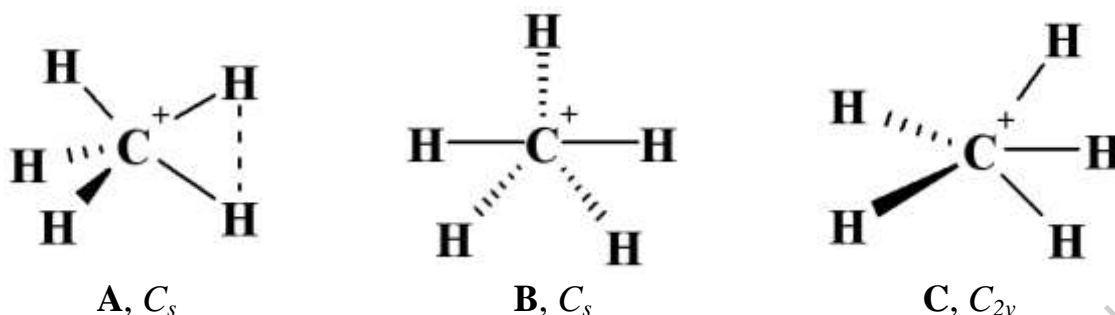
Вторичные ионы реагируют с молекулами RH образца:



Таким образом, химическая ионизация приводит к образованию квази-молекулярного иона RH_2^+ с относительной молекулярной массой (M_r) на единицу большей, чем у молекулярного. Ионы с массовым числом $M_r + 1$ могут распадаться, теряя молекулу H_2 , и давать пики однозарядных положительных ионов с массовым числом $M_r - 1$.

По мнению Дж.Э. Ола, структура CH_5^+ очень подвижна. Барьеры, препятствующие перемещению протона от одной связи С-Н к другой, очень низки, так что система кажется симметричной и гибкой. Эта система, однако, включает в себя двухэлектронное трёхцентровое связывание.

Строение катиона метония CH_5^+ явилось предметом квантовохимических исследований методами *ab initio* на высоких уровнях теории. Было показано, что устойчивой форме катиона метония соответствует структура Λ C_3 -симметрии, которая может быть рассмотрена как комплекс катиона CH_3^+ с молекулой H_2 , характеризующийся наличием трёхцентровой двухэлектронной ($3c-2e$) связи Н-С-Н. Вместе с тем топологический анализ по Р.Ф.У. Бейдеру (AIM-анализ) свидетельствует о пентакоординации углерода в этой системе. Экспериментально и теоретически определённая энергия диссоциации Λ на фрагменты составляет 42-44 ккал/моль.



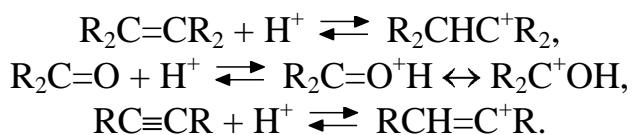
Структура **B** C_s -симметрии соответствует *переходному состоянию* процесса поворота фрагмента H_2 , протекающего с исключительно низким барьером (< 0.1 ккал/моль), а структура **C** C_{2v} -симметрии - *переходному состоянию* для обмена атомов водорода во фрагментах CH_3 и H_2 с барьером всего 0.9 ккал/моль.

Учёт энергии нулевых гармонических колебаний практически устраняет энергетические различия между формами **A**, **B**, **C** катиона CH_5^+ , то есть даже при абсолютном нуле температуры “перемешивание” атомов водорода в катионе метония осуществляется почти безбарьерно. Исследования методом ИК спектроскопии высокого разрешения подтвердили вывод об исключительной стереохимической нежесткости катиона метония, что вызвало сомнения в возможности его описания какой-либо определённой структурой и позволило охарактеризовать как “чеширского кота” или “хамелеона” (Грибанова Т.Н. Нестандартная конфигурация химических связей и гиперкоординация элементов II периода: Дис. ... д-ра хим. наук. Ростов-на-Дону: Научно-исслед. ин-т физич. и органич. химии Южного федерального ун-та, 2007. 296 с.).

Помимо CH_5^+ , известны катионы CH_6^{2+} и CH_7^{3+} .

Суперкислотные среды широко используются в органической химии для генерации и спектроскопического исследования алкильных карбокатионов R^+ , арениониевых ионов ArH_2^+ , ионов алкония $AlkH_2^+$ и других частиц, имеющих повышенную склонность к реакциям с нуклеофилами.

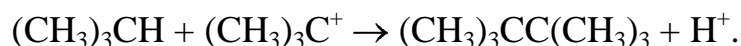
Кислоты Й.Н. Брэнстеда, превосходящие по силе 100 %-ную серную кислоту H_2SO_4 , такие, как хлорная ($HClO_4$), фторсульфоная ($HOSO_2F$) и трифторметансульфоная ($HOSO_2CF_3$) кислоты, олеум, способны протонировать чрезвычайно слабоосновные органические вещества (алкены C_nH_{2n} , алкины C_nH_{2n-2} , карбонильные соединения и др.), например:



Суперкислотные среды оказывают влияние на устойчивость ионов карбения (карбокатионов). В частности, алкильные катионы неустойчивы в растворах сильных кислот (H_2SO_4), однако в *суперкислотных средах* многие из

них могут сохраняться длительное время. При этом с понижением температуры устойчивость ионов карбения растёт.

В присутствии *суперкислот* происходит σ -алкилирование карбокатионами насыщенных углеводородов, например 2-метилпропана (он же - изобутан) $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ трет-бутильным катионом $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$:



Реакция протекает через пентакоординированное *переходное состояние* и высокоэнергетический пентакоординированный *интермедиат* (Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2005. 912 с.).

Свойства *суперкислот* (*суперэлектрофилов*) проявляют также полигалогенметаны в присутствии AlBr_3 . Например, в системах $\text{CBr}_4 \cdot n\text{AlBr}_3$ ($n = 1, 2, 4$) помимо донорно-акцепторных образуются ионные комплексы $\text{CBr}_3^+[\text{AlBr}_4]^-$, $\text{CBr}_3^+[\text{Al}_2\text{Br}_7]^-$, $\text{CBr}_2^{2+}([\text{AlBr}_4]^-)_2$ и $\text{CBr}_2^{2+}([\text{Al}_2\text{Br}_7]^-)_2$, способные отщеплять “гидрид-ион” от молекул алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ и циклоалканов C_nH_{2n} .

Существуют гетерогенные катализаторы с *суперкислотными активными центрами*. Приведём примеры.

Ужесточение экологических требований к составам моторных топлив и необходимость снижения содержания в них ароматических соединений практически в 2-2.5 раза стимулируют значительный интерес к процессам получения других высокооктановых компонентов (изомеризата, алкилатов и др.), обеспечивающих высокие товарные характеристики бензинов. С учётом сказанного в настоящее время в Европе и в США весьма интенсивно ведутся исследования по разработке новых *суперкислотных каталитических систем* для процессов изомеризации, позволяющих эффективно вести промышленную переработку лёгкого углеводородного сырья широкого фракционного состава (с улучшенными характеристиками активности и *селективности*).

Как известно, традиционно используемые катализаторы изомеризации являются бифункциональными системами, содержащими помимо активного металла (как правило, платины) кислотные компоненты. Ранее было показано, что в качестве кислотного компонента катализатора изомеризации с успехом могут быть использованы гетерополикомплексы (ГПК) классического 12-го ряда с протонами во внешней сфере гетерополианиона, которые по своим характеристикам не уступают традиционным промотированным оксидным системам, а по некоторым параметрам процесса и превосходят их. В то же время показано, что повышение эффективности работы бифункционального катализатора (а также и *селективности* процесса) прямо связано с требованием тесной близости протонных и металлических центров на поверхности катализатора (Н.А. Владимиров).

Р.А. Газаров, Н.А. Владимиров (Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина) и Л.М. Кустов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва) разработали новый тип “би-

функциональных” катализаторов нанесённого типа (предназначенных для изомеризации лёгких углеводородных фракций НК-70, НК-80) с активным покрытием из гетерополиметаллокомплексов 12-го ряда с модифицированной структурой Дж.Ф. Кеггина, содержащих d -элементы (в том числе платиноиды) во внутренней координационной сфере.

Структура Дж.Ф. Кеггина - наиболее известная структурная форма гетерополиоксидов, α -кеггиновских анионов $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, где X - гетероатом (наиболее часто В(III), Si(IV), P(V)), M - обычно молибден или вольфрам. Такая структура возникает посредством самосборки в кислотных водных растворах и является наиболее устойчивой структурой полиоксометаллических катализаторов.

Для процесса твёрдокислотного алкилирования 2-метилпропана (он же - изобутан) $(CH_3)_3CH$ алкенами C_nH_{2n} на основе модифицирования (декатионирование, деалюминирование, ионный обмен) Р.Р. Шириязданов (Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул) синтезировал *суперкислотные каталитические системы* - ультрастабильные *цеолиты* типа Y в поликатион-декатионированной форме с цирконо-силикатным связующим, дополнительно промотированные никелем, которые способны проявлять высокую каталитическую активность и стабильность в процессе получения алкилбензинов.

В связи с упоминанием *цеолитов* охарактеризуем их подробнее.

Цеолиты (от греч. *zeo* - киплю и *lithos* - камень: при сильном и быстром нагревании вспучиваются с образованием пузырчатого стекла), природные и синтетические алюмосиликаты, кристаллическая структура которых образована тетраэдрическими фрагментами $[SiO_4]^{4-}$ и $[AlO_4]^{5-}$, объединёнными общими вершинами в трёхмерный каркас, пронизанный полостями и каналами (окнами) размером 0,2-1,5 нм; в последних находятся молекулы H_2O и катионы щелочных и щелочноземельных элементов-металлов, аммония NH_4^+ , тетраалкиламмония R_4N^+ и др. *Цеолиты* - нестехиометрические соединения, их состав изменяется в широких пределах, образуя ряды твёрдых растворов.

Общая формула *цеолитов* представляется как $M_{2/m}O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot xH_2O$, где M - щелочной или щелочноземельный элемент со степенью окисления $+m$. Структура кристалла *цеолита* 4A может быть описана формулой $Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12} \cdot 27H_2O$.

Природные и синтетические *цеолиты* являются *молекулярными ситами*, то есть *микропористыми* телами (удельная поверхность от 750 до 1200 m^2/g), способными *избирательно* поглощать вещества, размер молекул которых меньше размера *микропор* (для проникновения в *адсорбционную полость* молекула *адсорбата* должна иметь критический диаметр меньше размера входного окна). Кристаллохимические особенности, способность к катионному обмену, потере и поглощению воды и иных молекул без разрушения структурного каркаса обуславливают и другие свойства *цеолитов*, которые служат также *ионитами* и *катализаторами*.

Диаметр пор в *молекулярных ситах* определяется размером катиона. Структура *цеолита микропористая*, размер пор близок к размеру малых мо-

лекул. Поэтому *цеолиты* пригодны для разделения газов и самых лёгких углеводородов, а также позволяют осуществлять групповое отделение линейных алкенов C_nH_{2n} от изомеров и циклических аналогов. *Цеолиты* легко поглощают влагу и используются для осушки газов.

Цеолиты применяют в промышленности для выделения, очистки и синтеза углеводородов, разделения газов и жидкостей, очистки воды; используют как наполнители бумаги, при производстве цемента и силикатного кирпича, для создания глубокого вакуума и др.; в сельском хозяйстве *цеолиты* находят применение как *селективные ловушки* для содержащихся в почвах радиоактивных изотопов Sr и Cs, в качестве многолетних ионообменных регуляторов водно-солевого режима почв, пролонгаторов действия водорастворимых удобрений, кормовой добавки к рациону сельскохозяйственных животных.

Чаще других применяют так называемые *цеолиты* CaA (5A), имеющие средний размер пор 0.5 нм. До настоящего времени их используют при решении задач *адсорбционного* разделения газов, постоянно присутствующих в воздухе, например азота N_2 и кислорода O_2 , при температуре, близкой к комнатной (20-40 °С). Другим примером применения *цеолитов* является *селективная адсорбция* *n*-алканов из их смесей с изоалканами при температуре 400-600 °С. *Цеолиты* обладают очень высоким сродством к молекулам воды и непригодны для *адсорбции* веществ из влажного газа и тем более из водных сред и являются более эффективными осушителями, чем силикагели.

Итак, *цеолиты* - пример *молекулярных сит*. *Молекулярные сита* - это *сорбенты*, *избирательно* поглощающие из окружающей среды вещества, молекулы которых не превышают определённого размера. Такие *сорбенты* как бы отсеивают крупные молекулы от мелких. Различают минеральные (неорганические) и органические *молекулярные сита*. Неорганические *молекулярные сита* имеют жёсткую кристаллическую структуру, в которой находятся полости, соединённые между собой узкими каналами - "порами" или "окнами". Малый размер "окон" препятствуют диффузии крупных молекул во внутренние полости *сорбента*. Некоторые алюмосиликаты - природные и синтетические *цеолиты* - характерные представители *молекулярных сит* этого типа.

Катализаторы с *суперкислотными* свойствами применяются в реакциях нитрования ароматических соединений.

Миллионы тонн ароматических нитросоединений ежегодно используются для получения красителей, лекарственных препаратов, агрохимикатов, полимеров, синтетического волокна, компонентов резин, взрывчатых веществ, высокоэнергетических материалов и большого числа других продуктов. Нитросоединения широко применяются также в тонкой химической технологии. Поэтому без ароматических нитросоединений современная химическая промышленность была бы парализована и многие аспекты нашей повседневной жизни не могли бы существовать (Нонояма Н., Мори Т., Судзуки Х. *Киодай*-нитрование. Альтернативный электрофильный путь к ароматическим нитросоединениям исходя из триоксида азота // Журнал органической химии.

1998. Т. 34, вып. 11. С. 1591-1601; *Грейш А.А.* Нитрование ароматических углеводородов на гетерогенных катализаторах // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2000. Т. 44, № 2. С. 92-104).

Нитрующая смесь, используемая в промышленных процессах нитрования, содержит по массе около 30 % HNO_3 , 60 % H_2SO_4 и 10 % H_2O . Процесс проводят до тех пор, пока концентрация H_2SO_4 не снизится до предельной величины, после чего процесс останавливают, поскольку при большем разбавлении серной кислоты процесс идёт менее эффективно. Обязательной стадией жидкофазного нитрования является регенерация отработанной H_2SO_4 .

Необходимость регенерации H_2SO_4 и утилизации большого количества сернокислотных стоков является основным недостатком жидкофазного нитрования. Для регенерации отработанной H_2SO_4 , которая, кроме воды, содержит также соединения азота и органические вещества, требуется специальная аппаратура и большой расход энергии. В то же время образование большого объёма сточных вод, содержащих разбавленную H_2SO_4 , а также растворённые оксиды азота и фенольные примеси, создаёт серьёзную угрозу для окружающей среды (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2000. Т. 44, № 2. С. 92-104).

Одним из решений проблемы исключения серной кислоты H_2SO_4 из процесса является нитрование на гетерогенных катализаторах. С этой точки зрения интересно нитрование в паровой или газовой фазе, осуществляемое на твёрдых катализаторах с сильнокислотными или *суперкислотными* свойствами. В качестве нитрующего агента в парофазном процессе используют разбавленную азотную кислоту HNO_3 или различные оксиды азота. Поскольку в этом случае исключаются проблемы, связанные с регенерацией H_2SO_4 и очисткой сернокислотных сточных вод, парофазное нитрование представляется экологически более чистым процессом. Одним из существенных преимуществ парофазного процесса является возможность проведения его в проточном режиме.

Интерес к парофазному нитрованию сильно вырос за последнюю четверть века. Причиной тому является появление новых гетерогенных катализаторов с сильными кислотными свойствами, способными конкурировать с кислотностью концентрированной H_2SO_4 . Здесь надо отметить развитие новых представлений о природе кислотности и *суперкислотности* в гетерогенном катализе.

При жидкофазном нитровании возможно протекание побочных реакций, и наблюдается низкая *селективность* в образовании *пара*-изомеров. Так, при нитровании аренов с алкильными заместителями в ароматическом кольце обычно получается смесь изомеров, состав которой практически не зависит от условий жидкофазного нитрования, поскольку скорость реакции замещения водородных атомов на нитрогруппы NO_2 определяется главным образом химическими свойствами исходной ароматической молекулы.

В присутствии гетерогенных катализаторов нитрование замещённых аренов может пойти совершенно по-другому, то есть появляется реальная возможность влиять на соотношение образующихся нитроизомеров. Поскольку реакция нитрования протекает на поверхности твёрдого катализатора, скорость замещения водорода ароматического ядра на нитрогруппы может зависеть от природы катализатора, а также от взаимного расположения *адсорбированной* молекулы и активных центров, ответственных за реакцию нитрования. В частности, при нитровании метилбензола (он же - толуол) $C_6H_5CH_3$ на твёрдом катализаторе можно существенным образом повысить *селективность* образования 4-нитротолуола $CH_3C_6H_4NO_2-4$, что в принципе невозможно в условиях жидкофазного нитрования толуола.

Итак, использование гетерогенных катализаторов в реакциях нитрования открывает новые возможности для разработки экологически безопасного (“зелёного”) процесса нитрования ароматических углеводородов.

К настоящему времени известен ряд гетерогенно-каталитических систем, способных вести реакцию нитрования. В плане практического использования наибольший интерес, по-видимому, представляют катализаторы на основе *цеолитов* и смешанных оксидов элементов-металлов IV и VI групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Некоторые каталитические системы не только обладают высокой кислотностью, необходимой для реакции нитрования, но и проявляют высокую стабильность в присутствии азотной кислоты HNO_3 . Немаловажное значение имеет и то обстоятельство, что многие *цеолитные* и металлоксидные катализаторы, пригодные для процессов нитрования, достаточно хорошо изучены и охарактеризованы различными инструментальными методами.

Парофазное нитрование в присутствии гетерогенных катализаторов имеет ряд преимуществ по сравнению с жидкофазным процессом. К ним можно отнести снижение отходов производства, лёгкость разделения продуктов реакции, возможность проведения процесса по непрерывной технологической схеме и повышение *селективности* при нитровании замещённых производных бензола C_6H_6 или нафталина $C_{10}H_8$. Всё это вселяет уверенность в том, что нитрование на гетерогенных катализаторах может стать реальной основой крупномасштабных производств, не создающих серьёзных экологических проблем (Грейш А.А. Нитрование ароматических углеводородов на гетерогенных катализаторах // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2000. Т. 44, № 2. С. 92-104).

Большое значение в химии имеют среды с сильноосновными свойствами. В водной среде невозможно создать основность большую, чем та, которую имеют гидратированные ионы OH^- , то есть $K_b = -55.3$. Гидратированные ионы OH^- сильно отличаются по степени основности от свободных гидроксид-ионов OH^- . Стабилизированная водородными мостиками гидратная оболочка экранирует неподелённую пару электронов гидроксид-иона; в то же время для свободного иона OH^- ($K_b \approx 10^{20}$) способность к присоединению

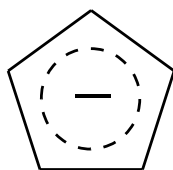
протона H^+ возрастает на несколько порядков. Применение в качестве среды диполярных апротонных растворителей (Панкратов А.Н. Кислоты и основания в химии. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 2006. 196 с.), в которых невозможна сольватация анионов, позволяет проявиться сильноосновным свойствам свободного иона OH^- .

В соответствии с методикой У.Л. Джолли гидроксид калия KOH суспендируют при перемешивании в диметилсульфоксиде $(\text{CH}_3)_2\text{S} \rightarrow \text{O}$ или 1,2-диметоксиэтаноле (он же - диметиловый эфир этиленгликоля $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, гликольдиметиловый эфир, глим, моноглим,) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$. При этом часть KOH растворяется. Затем добавляют кислоту HA , которую необходимо депротонировать. Суммарная реакция записывается следующим образом:



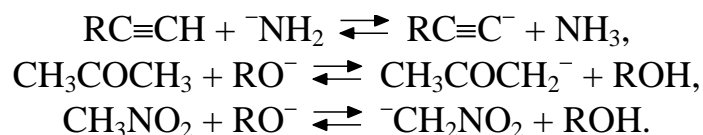
В данном случае имеет место равновесие между двумя твёрдыми фазами. Растворённые в диполярном апротонном растворителе свободные ионы OH^- отнимают от кислоты HA протоны H^+ с образованием анионов A^- . Вода связывается с нерастворившимся KOH в виде твёрдого гидрата и тем самым выводится из реакции. Таким образом, KOH является также и осушителем.

Значение pK равновесия реакции составляет $pK = pK_a - 31$. Следовательно, в таких средах можно депротонировать очень слабые кислоты, например GeH_4 ($pK_a = 25$) PH_3 ($pK_a = 27$), и получать необходимые продукты реакции. Этим методом можно также с хорошим выходом получить из циклопентадиена C_5H_6 циклопентадиенил-анион C_5H_5^- - важный промежуточный продукт в синтезе ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (Блументаль Г., Энгельс З., Фиц И., Хабердитцль В., Хекнер К.-Х., Хенрион Г., Ландсберг Р., Шмидт В., Шольц Г., Штарке П., Вильке И., Вильке К.-Т. Аноорганикум. Т. 1. Строение материи. Химическая кинетика. Термодинамика. Электрохимия. Неорганическая химия: соединения и реакции / Ред. Л. Кольдиц; Пер. с нем. В.В. Соболя, С.И. Троянова, А.Ф. Воробьёва. М.: Мир, 1984. 672 с.).



Циклопентадиенил-анион

Депротонирование CH -кислот в зависимости от их силы можно осуществить действием аминов RNH_2 , R_2NH , R_3N ($pK_a = 3-10$), гидроксидов щелочных элементов-металлов в водных растворах или алкоголятов в этаноле ($pK_a = 15-20$), действием амида натрия NaNH_2 в жидком аммиаке NH_3 ($pK_a = 33$) или других более сильных оснований:



Тенденция алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ отщеплять протон и образовывать карбанионы проявляется слабо, так как у них мало выражены кислотные свойства (для метана CH_4 $pK_a = 43$). Однако из фенилзамещённых производных метана можно получить соответствующие карбанионы. Так, при действии на дифенилметан $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$ ($pK_a = 33$) амида натрия NaNH_2 в аммиаке NH_3 образуется дифенилметильный анион $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}^-$ (Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2005. 912 с.):

