

Комплексы хлоридов металлов с протонодонорными соединениями — перспективные катализаторы полифункционального действия для электрофильных процессов

К.С.Минскер, С.Р.Иванова, Р.З.Биглова

Башикирский государственный университет
450076 Уфа, ул.Фрунзе, 32, факс (347–2) 23–6778

Кислоты Бренстеда, образующиеся в результате взаимодействия алюминийхлоридов с хлоридами металлов I и II групп Периодической системы элементов в присутствии протонодонорных соединений, являются перспективными катализаторами полифункционального действия для электрофильных процессов (полимеризация, деполимеризация и деградация макромолекул, алкилирование, десульфуризация, гидрирование). Фактором, определяющим электрофильную активность и избирательность действия катализаторов, служит их кислотность. Это позволяет предвидеть направления изменений активности и селективности катализаторов в конкретных химических процессах в соответствии с правилом антибатности: при увеличении кислотности электрофильных катализаторов возрастает их активность, но снижается избирательность (селективность) их действия.

Библиография — 72 ссылки.

Оглавление

I. Введение	462
II. Катионная полимеризация олефинов	462
III. Деструкция полиолефинов (деполимеризация и деградация макроцепей)	465
IV. Гидрогенолиз (дегидросульфуризация) сераорганических соединений	468
V. Дегидрирование и гидрирование углеводородов	472
VI. Алкилирование фенолов полиолефинами	474
VII. Зависимость эффективности электрофильных катализаторов от их кислотно-основных свойств	474
VIII. Заключение	477

I. Введение

Значение катализа в современной химии, характеризующейся многообразием реакций, огромным числом соединений и возможностью их модифицирования, очень велико. Естественно, особый интерес представляет поиск легко доступных активных и селективных катализаторов комплексного действия, позволяющих в мягких условиях осуществлять многие практически полезные химические реакции, и изучение их свойств.

Классическими катализаторами на основе хлоридов металлов, используемыми для проведения большого числа электрофильных реакций, являются $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$ и т.п. Однако их высокая относительная кислотность, в том числе и в сочетании с сокатализаторами (H_2O , CH_3Cl , HCl и др.)

(табл. 1), обуславливает в ряде случаев протекание параллельно с основным процессом нежелательных (побочных и вторичных) химических реакций, таких как разрушение каталитической системы, смоло- и коксообразование, деструкция молекул, сшивка макроцепей и др. В то же время для каталитической активности, характеризующихся низкой кислотностью, ставится под сомнение сам факт проявления ими каталитических свойств. В связи с этим представлялось целесообразным рассмотреть каталитические свойства комплексов хлоридов металлов, обладающих меньшей, чем у $AlCl_3$, $SnCl_4$ и т.п., кислотностью. Отмечается, в частности, связь между кислотностью электрофильных катализаторов и их каталитической активностью,^{6–16} а также избирательностью действия (селективностью).^{13–17} Поэтому кислотность электрофильных катализаторов привлекает внимание как потенциальный критерий предварительной оценки их предполагаемой активности и селективности.

II. Катионная полимеризация олефинов

Комплексы хлоридов алюминия с протонодонорными соединениями ($H[AlCl_3OH]$, $H[Al(C_2H_5)Cl_2OH]$ и т.п.), являются катализаторами электрофильных реакций олиго-, поли- и сополимеризации олефинов.^{10–13, 18, 19} Варьирование химической природы кислоты Льюиса и донора протонов (H_2O , ROH , HCl и т.д.), а по существу, параметров кислотной силы катализатора, позволяет формировать комплексы с

К.С.Минскер. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидной химии БГУ. Телефон: (347–2) 23–6608

С.Р.Иванова. Доктор химических наук, профессор той же кафедры.
Р.З.Биглова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же кафедры.

Область научных интересов авторов: химия и технология полимеров, нефтехимия и катализ, новые принципы управления химическими процессами.

Дата поступления 1 февраля 1995 г.

Таблица 1. Показатели кислотности электрофильных катализаторов на основе хлоридов металлов

Катализатор	ПОК, мг-экв · (г кат) ⁻¹ (± 0.1)	pK _a (± 0.1)	q _{H⁺} (± 0.02)	Катализатор	ПОК, мг-экв · (г кат) ⁻¹ (± 0.1)	pK _a (± 0.1)	q _{H⁺} (± 0.02)
H[AlCl ₃ OH]	5.0	− 22	0.45	H[CdCl ₂ OH]	0.1	+ 17.8	0.10
H[AlCl ₄]	4.4	− 16	—	H[Al(C ₂ H ₅)Cl ₃]	4.3	− 16	—
H[FeCl ₂ OH]	3.5	− 10	0.34	H[MgAlCl ₃ OH]	2.3	0	0.24
H[BiCl ₃ OH]	2.8	− 4.2	0.29	H[MgAl(C ₂ H ₅)Cl ₄ OH]	2.2	+ 0.9	0.25
H[InCl ₃ OH]	2.6	− 2.5	0.27	H[CaAlCl ₃ OH]	2.2	+ 0.9	0.25
H[MgInCl ₃ OH]	1.9	+ 3.5	0.21	H[CaAl(C ₂ H ₅)Cl ₄ OH]	1.8	+ 4.0	0.21
H[CaInCl ₃ OH]	1.6	+ 4.5	0.22	H[LiAl(C ₂ H ₅)Cl ₃ OH]	1.8	+ 4.1	0.18
H[MgCl ₂ OH]	1.5	+ 7.1	0.19	H[Al ₂ Cl ₄ (O)OH]	—	+ 4.4	0.21
H[MgCl ₂ OH] · H ₂ O	1.5	+ 7.7	0.18	H[NaAlCl ₄ OH]	1.6	+ 4.5	0.23
H[Mg(C ₄ H ₉)ClOC ₃ H ₇]	—	+ 7.7	0.19	H[SrAlCl ₃ OH]	1.6	+ 5.0	0.21
H[AlCl ₃ OC ₂ H ₅]	1.5	+ 7.7	0.19	H[BaAl(C ₂ H ₅)Cl ₄ OH]	1.4	+ 7.3	0.18
H[Mg(C ₂ H ₅)ClOH]	—	+ 8.1	0.17	H[NaAl(C ₂ H ₅)Cl ₃ OH]	1.4	+ 7.2	0.19
H[Mg(C ₃ H ₇)ClOC ₃ H ₇]	—	+ 8.5	0.18	H[Al(C ₂ H ₅)Cl ₂ OH]	—	+ 7.5	0.20
H[MgCl ₂ OH] · 3H ₂ O	1.0	+ 10.5	0.16	H[Al(C ₂ H ₅) ₂ ClOH]	—	+ 8.5	0.18
H[CaCl ₂ OH]	1.0	+ 10.5	0.16	H[Al(OH)Cl ₂ OH]	—	+ 8.5	0.18
H[MnCl ₂ OH]	1.0	+ 10.5	0.16	H[Al ₂ (CH ₃) ₃ Cl(O)OH]	—	+ 8.5	0.18
H[BaCl ₂ OH]	0.9	+ 11.6	0.15	H[ZnAlCl ₃ OH]	1.1	+ 9.8	0.16
H[CoCl ₂ OH]	0.6	+ 13.8	0.13	H[CdAlCl ₃ OH]	1.1	+ 9.8	0.16
H[NiCl ₂ OH]	0.5	+ 14.5	0.12	H[KAlCl ₄ OH]	0.9	+ 11.6	0.13
H[ZnCl ₂ OH]	0.2	+ 17.0	0.10	H[KAl(C ₂ H ₅)Cl ₃ OH]	0.8	+ 12.0	0.13

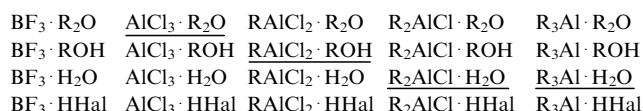
Примечание. ПОК — показатель относительной кислотности (эксперимент);¹ pK_a — универсальный показатель кислотности;^{2,3} q_{H⁺} — заряд на атоме водорода катализатора (квантовомеханический расчет).^{2–5}

широким диапазоном активности и селективности† действия (табл. 2).^{2, 17, 20, 21}

Способность электрофильных катализаторов инициировать процесс определяется их кислотными свойствами, так как катионная полимеризация представляет собой своеобразную последовательность актов, протекающих по принципу нейтрализации кислоты (активный центр) основанием (мономер),^{22, 23} при этом следует иметь в виду, что при инициировании полимеризации Н-кислотами сильноокислые протоны нивелируют в определенной степени различия в основности олефиновых мономеров и, наоборот, слабоокислые центры отличаются повышенной избирательностью по отношению к ним. Причина низкой селективности сильноокислых (жестких) центров (H^{δ+}) «сверхсильных» кислот заключается в том, что они могут взаимодействовать с простыми связями С—С, вызывая их разрыв.²⁴

Представленные ниже данные^{10, 25} подтверждают вывод о том, что активность комплексных систем «кислота

Льюиса — сокатализатор» в электрофильной полимеризации олефинов зависит от их кислотности. Для наглядности комплексы «кислота Льюиса — электронодонорная добавка» расположены в ряды в соответствии с их электрофильной активностью (указана область активных систем). Заместители R у кислоты Льюиса и электронодонорной добавки могут быть как одинаковыми, так и различными.



По мере уменьшения силы льюисовских кислот слева направо сужается набор активаторов из однотипных рядов, содействующих формированию активных центров. Самая сильная кислота (BF₃) вызывает ионизацию всех активирующих оснований.²⁶ Слабые кислоты Льюиса из-за низких акцепторных свойств малоактивны или неактивны. Очевидно, большинство эффективных электрофильных катализаторов занимают по активности промежуточное положение между двумя рассмотренными случаями.

† Здесь и далее за меру активности катализатора принята конверсия — степень превращения реагирующего вещества (%).

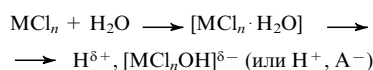
Таблица 2. Полимеризация изобутилена из смеси углеводородов в присутствии комплексов на основе хлоридов алюминия с протонодонорными соединениями

Катализатор	Состав исходной смеси углеводородов, мас. %				Конверсия изобутилена, мас. %	Селективность по изобутилену, отн. ед.
	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	<i>i</i> -C ₄ H ₈	Σ(<i>n</i> -C ₄ H ₈)		
H[AlCl ₄]·AlCl ₃ ^a	0.6	55.1	14.9	29.5	99	0.3
H[Al(C ₂ H ₅)Cl ₃] ^a	0.6	55.1	14.9	29.5	86	0.4
H[Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl ₂] ^a	0.6	55.1	14.9	29.5	98	0.6
H[Al(C ₂ H ₅)Cl ₂ OC(C ₆ H ₅) ₃]	0.6	55.1	14.9	29.5	90	0.8
H[Al(C ₂ H ₅)Cl ₂ OCH ₃]	0.6	55.1	14.9	29.5	95	0.8
H[Al(C ₂ H ₅)Cl ₂ OH]	0.9	45.1	31.1	23.0	99	1.0
H[Al(C ₂ H ₅)Cl ₂ OH]	3.0	55.5	37.9	3.5	96	1.0
H[Al(C ₂ H ₅)Cl ₂ OH]	3.9	67.5	11.3	17.3	98	1.0
H[Al(C ₂ H ₅)Cl ₂ OC(CH ₃) ₃]	3.0	55.5	37.9	3.5	90	0.8

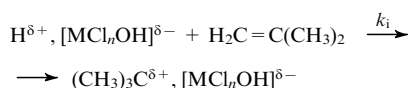
Примечание. Условия проведения реакции: $T = 253$ К, концентрация углеводородов — 1.3 моль·л⁻¹, [Cat] = $5.6 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹, растворитель — гептан. ^a[Cat] = $7.3 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, растворитель — CH₂Cl₂.

Механизм катионной полимеризации олефинов, в частности изобутилена (ИБ), при формальном рассмотрении^{10, 19} достаточно прост и включает следующие элементарные стадии с участием карбокатионов:

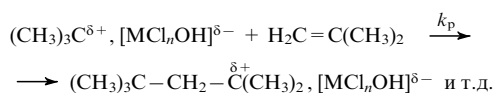
а) формирование каталитического комплекса



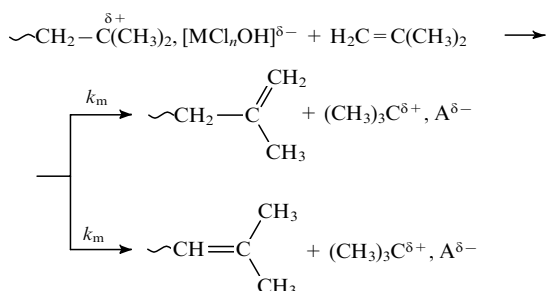
б) иницирование



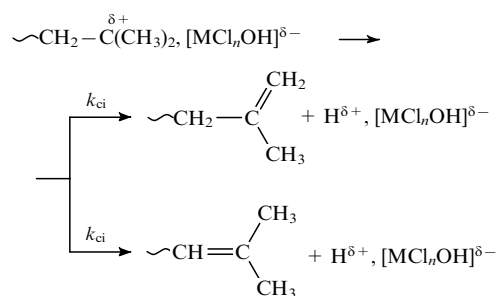
в) рост цепи



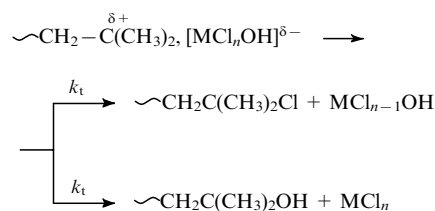
г) передача цепи на мономер



д) передача протона на противоион (вероятная реакция)



е) обрыв цепи с захватом фрагмента противоиона



Полимеризация ИБ, как и других олефинов, в малополярных средах имеет ряд особенностей, связанных с протеканием реакций образования и роста полимерных карбокатионов. Незначительная внутренняя стабилизация растущих ионов карбония с изобутиленовой структурой (из-за отсутствия сильных электронодонорных заместителей у катионного центра) обуславливает существенную роль сольватирующей (электростатической) функции мономера, несмотря на невысокие значения его диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 2 \div 3$). Низкая сольватация ионов карбония благодаря их большим размерам не исключает, а предполагает эффективную внешнюю стабилизацию катионного активного центра с помощью мономера, связанную с его нуклеофильностью. Этим обусловлен характерный для электрофильной полимеризации ИБ весьма быстрый рост карбоний-ионов, который, в свою очередь, определяет особенности реакции полимеризации.

зации ИБ в присутствии комплексов хлоридов металлов с протонодонорными соединениями. Вследствие высоких скоростей полимеризации и в то же время достаточно большой экзотермичности процесса ($71.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) создается такая ситуация, что даже при очень медленном добавлении инициатора и быстром перемешивании не удается отводить тепло, выделяющееся в ходе реакции в жидкой фазе. В этом случае значения кинетических констант (в частности, $k_p > 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), особенно в условиях образования вязкого продукта, могут оказаться выше константы диффузии (k_D), и реакция начнется практически сразу же при попадании капель раствора инициатора в жидкий мономер, т.е. еще задолго до того, как капли мономера и инициатора перемешаются.¹⁹ Отсюда следует, что при катонной полимеризации ИБ в присутствии комплексов хлоридов металлов с протонодонорными соединениями и ряда других электрофильных катализаторов не может соблюдаться принцип стационарности. Это означает, что в действительности молекулярные массы полимера оказываются более низкими, а молекулярно-массовое распределение (ММР) — более широким, чем ожидаемые при изотермическом протекании процесса (что и наблюдается экспериментально^{27, 28} в условиях производства). Расчет и моделирование процесса нестационарной полимеризации ИБ в турбулентных потоках подробно описаны в работах^{29–35}, и в рамках данного обзора не обсуждаются.

III. Деструкция полиолефинов (деполимеризация и деградация макроцепей)

Некоторые комплексы хлоридов металлов с пониженной по сравнению с AlCl_3 кислотностью, особенно такие каталитические системы, как кислоты Бренстеда на основе двойных солей хлоридов алюминия с хлоридами металлов I и II групп Периодической системы элементов и протонодонорных соединений ($\text{H}[\text{AlCl}_4\text{OH}]$, $\text{H}[\text{AlCl}_3\text{OH}]$, $\text{H}[\text{Al}(\text{R})\text{Cl}_3\text{OH}]$ и т.п.) весьма активны в процессах селективной термокаталитической деструкции полиолефинов, бутилкаучука,^{8–10, 36–46} а также нефтяного сырья.^{47–49} При этом основными газообразными продуктами являются C_4 -углеводороды (табл. 3).

Чисто термический распад полиолефинов сопровождается образованием широкого набора продуктов реакций (от C_1 - до C_6 -углеводородов), характерных для пиролиза углеводородов. Поэтому понятие селективности применительно к процессу термической деструкции полиолефинов теряет смысл.

Электрофильная каталитическая деструкция полиолефинов в присутствии $\text{H}[\text{AlCl}_3\text{OH}]$ протекает с более высоким выходом низкомолекулярных газообразных продуктов, чем при чисто термическом разложении, и при более низких температурах. Однако и эта реакция недостаточно селективна, если судить по выходу мономера (см. табл. 3), ибо при распаде полимерных карбоний-ионов в присутствии относительно жесткой кислоты образуется ряд газообразных продуктов: от CH_4 (отрыв метильных заместителей) до C_4H_{10} и C_4H_8 (скелетная изомеризация макроиона с последующим β -распадом карбоний-иона), а также жидких и воскообразных веществ, в частности, C_5 и других высших углеводородов. Большая роль здесь отводится реакциям передачи цепи на полимер по закону случая. Таким образом, высокая кислотность катализаторов электрофильной полимеризации способствует увеличению их активности, но уменьшает селективность процесса. Умеренное снижение кислотности катализаторов типа $\text{H}[\text{AlCl}_4\text{OH}]$ и $\text{H}[\text{AlCl}_3\text{OH}]$ (по сравнению с AlCl_3 и т.п.) (см. табл. 1) благоприятно сказывается на соотношении реакций продолжения и передачи цепи;^{37, 40} в результате селективность процесса в отношении выхода C_4 -углеводородов, особенно $i\text{-C}_4$, заметно возрастает (см. табл. 3).

Механизм протекания термокаталитической деструкции полиолефинов в присутствии катализаторов с пониженной по сравнению с AlCl_3 кислотностью — комплексов хлоридов металлов с протонодонорами — отличается от механизма реакций чисто термического распада полиолефинов.

Термолиз полиолефинов идет по свободно-радикальному механизму,⁵⁰ в то время как деструкция полиолефинов в присутствии электрофильных катализаторов, в частности кислот Бренстеда, протекает с участием ионов карбония.^{8, 9, 51–54}

Экспериментально и теоретически (метод МО ЛКАО в приближении ППДП/2, см.^{8, 9, 46}) показано, что протонодонорные соединения участвуют в формировании электрофильного катализатора. Влияние H_2O и ROH при активации электрофильных агентов обусловлено протеканием диссоциативной адсорбции такого протонодонорного сокатализатора на поверхности катализатора. Поэтому строение электрофильных центров соответствует структуре кислоты Бренстеда: $\text{H}^+[\text{AlCl}_3\text{OH}]^-$, $\text{H}^+[\text{AlCl}_3\text{OR}]^-$, $\text{H}^+[\text{AlCl}_4\text{OH}]^-$, $\text{H}^+[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3\text{OH}]^-$ и т.п. Ряд изменений активности таких катализаторов согласуется с ростом их кислотности (см. табл. 1). Они способны инициировать распад макромолекул как по закону случая (деградация полимерных цепей), так и по закону концевых групп (деполимеризация полимерных цепей).^{37, 40} В зависимости от направления процесса преобладают те или иные продукты реакции, причем селективность действия катализатора возрастает при увеличении вклада процесса инициирования реакции по закону концевых групп.

Для оценки констант скоростей инициирования по закону случая (k_{ic}) и по закону концевых групп (k_{it}), а также соответствующих значений длин кинетических цепей (z_c и z_t) предложено использовать уравнение скорости деструкции полиолефинов с учетом стационарности концентрации активных центров процесса деполимеризации макромолекул и быстрого роста цепи при деполимеризации^{8, 9, 42}

$$\frac{d[P]}{dt} = z_t k_{it} c + z_c k_{ic} [P]. \quad (1)$$

Здесь $[P]$ — концентрация полимера; c — концентрация концевых двойных связей, изменяющаяся по экспоненциальному закону

$$c = c_0 e^{-k_{it} t};$$

c_0 — исходное содержание двойных связей.

Решение уравнения (1) дает

$$[P] = e^{-k_{it} z_t t} + \frac{k_{it} z_t c_0}{k_{it} - k_{ic} z_c} (e^{-k_{it} t} - e^{-k_{ic} z_c t}). \quad (2)$$

Определение величин k_{it} , k_{ic} , z_t , z_c возможно на начальных стадиях процесса деструкции, когда $[P] \ll 1$ и $t \ll 1/k_{it}$. В этом случае можно не учитывать изменение концентрации концевых двойных связей. Тогда убывь полимера (в долях от исходного) описывается уравнением

$$[P] = 1 - k_{ic} z_c t - k_{it} z_t c_0 t. \quad (3)$$

Кинетические параметры, полученные на примере термокаталитической деструкции полиизобутилена⁹ в присутствии катализаторов с умеренной относительной кислотностью (от 1.4 до 2.3 мг-экв на 1 г катализатора), приведены в табл. 4. Независимо от химического строения катализаторов численные значения как k_{it} , так и k_{ic} практически (в пределах ошибки) не меняются. Это подтверждает (с учетом общего выхода газообразных продуктов, а также содержания $i\text{-C}_4$ -углеводородов) вывод о связи активности и селективности электрофильных катализаторов, в частности комплексов на основе хлоридов металлов, с показателем их относительной кислотности. Соотношение k_{it} и k_{ic} (см. табл. 4) свидетельствует о преимущественном инициировании реакции деполи-

Таблица 3. Термокаталитическая деструкция полиолефинов

Катализатор	Выход газо- образных продуктов ^а , мас. %	Состав C ₄ -углеводородов, мас. %			Селективность катализатора, отн. ед.
		<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>i</i> -C ₄ H ₈	ΣC ₄	
Полиэтилен					
Без катализатора	41 ^b	1.1	18.7	47.1	0.57
H[AlCl ₃ OH]	16.2	31.6	2.5	47.5	0.57
H[LiAlCl ₄ OH]	11.1	50.5	18.5	79.8	0.8
H[NaAlCl ₄ OH]	8.4	50.3	24.0	79.3	0.82
H[KAlCl ₄ OH]	3.0	41.7	25.9	83.9	0.85
H[Li(C ₂ H ₅)AlCl ₃ OH]	10.2	39.2	26.5	83.4	0.85
H[Na(C ₂ H ₅)AlCl ₃ OH]	7.0	38.4	27.3	89.8	0.9
H[K(C ₂ H ₅)AlCl ₃ OH]	4.0	39.3	21.2	78.3	0.88
MgCl ₂ · AlCl ₃ · H ₂ O	88.2 ^c	42.5	21.8	85.0	0.85
H[Mg(C ₂ H ₅)AlCl ₄ OH]	54.0	39.9	28.2	89.3	0.89
H[Ca(C ₂ H ₅)AlCl ₄ OH]	42.0	37.8	22.7	89.4	0.89
H[Ba(C ₂ H ₅)AlCl ₄ OH]	31.0	37.3	24.3	91.3	0.9
Полиизобутилен					
Без катализатора	76.0 ^c	2.1	16.0	19.1	0.2
H[AlCl ₃ OH]	63.0 ^c	2.1	19.1	22.1	0.2
H[NaAlCl ₄ OH]	38.2	7.0	88.8	98.1	1.0
H[Li(C ₂ H ₅)AlCl ₃ OH]	27.0	7.0	87.5	97.5	1.0
H[Na(C ₂ H ₅)AlCl ₃ OH]	24.2	6.9	88.3	98.3	1.0
H[K(C ₂ H ₅)AlCl ₃ OH]	19.8	7.2	87.3	97.8	1.0
MgCl ₂ · AlCl ₃ · H ₂ O	93.8	24.2	73.4	98.0	1.0
H[Mg(C ₂ H ₅)AlCl ₄ OH]	59.6	7.0	91.3	99.1	1.0
H[Ca(C ₂ H ₅)AlCl ₄ OH]	54.0	7.2	90.5	98.3	1.0
H[Ba(C ₂ H ₅)AlCl ₄ OH]	45.2	8.1	86.5	98.6	1.0
Бутилкаучук					
Без катализатора	50.5 ^c	Следы	3.0	36.7	0.6
H[AlCl ₃ OH]	75.0	58.3	0.5	58.8	0.6
H[LiAlCl ₄ OH]	39.8	23.6	39.1	76.1	0.75
H[KAlCl ₄ OH]	86.0	30.3	24.8	62.3	0.62
MgCl ₂ · AlCl ₃ · H ₂ O	75.4	2.1	93.8	97.2	1.0

Примечание. Условия проведения реакции: $T = 573$ К, продолжительность процесса — 1 ч, $[Cat] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль · г⁻¹, $\bar{M}_n$ полиэтилена высокого давления (ПЭВД), полиизобутилена (ПИБ) и бутилкаучука (сополимер изобутилена с изопреном, 1.7 мол.% БК) равны 2200, 1100 и 257 000 соответственно. ^а В числе газообразных продуктов идентифицирован молекулярный водород; ^б $T = 673$ К; ^с $T = 653$ К.

Таблица 4. Основные кинетические параметры процесса каталитической деструкции полиизобутилена

Катализатор	T, К	$k_{ic} \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$	$k_{it} \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$	z_c	z_t
H[Na(C ₂ H ₅)AlCl ₃ OH]	473	0.45	3.50	8	8
	493	0.48	2.50	7	16
	513	1.12	2.10	4	26
	533	1.50	1.90	3	37
H[NaAlCl ₄ OH]	473	0.53	3.50	7	4
	493	0.62	3.30	5	9
	513	0.80	2.90	5	15
	533	1.20	2.50	4	20
H[Mg(C ₂ H ₅)AlCl ₄ OH]	473	0.36	4.90	12	10
	493	0.45	3.10	11	21
	513	0.69	2.40	9	33
	533	0.89	2.20	8	42
2MgCl ₂ · AlCl ₃ · H ₂ O	473	0.54	4.60	9	7
	493	0.77	2.70	7	17
	513	1.07	2.20	6	28
	533	1.17	2.00	6	39

Примечание. Условия проведения реакции: [Cat] = $1 \cdot 10^{-3}$ моль · (г-ПИБ)⁻¹. Ошибка в определении k составляет $\pm 3\%$, z — $\pm 5\%$.

меризации макромолекул при относительно низких температурах деструкции полимерных продуктов по закону концевых групп. При повышении температуры проведения процесса вклад реакций, протекающих по закону случая, увеличивается, однако уменьшение в этих условиях длины кинетической цепи распада полиолефинов при иницировании процесса по закону случая (z_c) по сравнению с длиной кинетической цепи при иницировании по закону концевых групп (z_t), возможно, является кажущимся. Фактическое увеличение количества мономерных звеньев, образующихся при иницировании процесса по закону случая, также имеет место, поскольку энергия β-распада карбоний-иона при этом снижается, но на фоне резкого возрастания числа разрывов макроцепей дегградация макромолекул не проявляется.

При малых степенях полимеризации ($\bar{P}_n^0$) значения z_t фактически равны длине цепи реакции деполимеризации макромолекул. При больших значениях $\bar{P}_n^0$ величина z_t становится постоянной, что, очевидно, определяется соотношением реакций продолжения и гибели цепи на ионных карбониевых активных центрах, образующихся из концевых групп.^{8,9}

Наличие третичного атома углерода и особенно кратных связей C=C (как концевых, так и внутренних) в составе макромолекул оказывает существенное влияние на протекание термокаталитической деструкции полиолефинов. В частности, для низкомолекулярных образцов ПИБ с высоким удельным весом ненасыщенных концевых C=C-связей характерно иницирование процесса преимущественно по закону концевых групп (рис. 1), поскольку в ходе термокаталитического распада полимера наблюдается незначительное

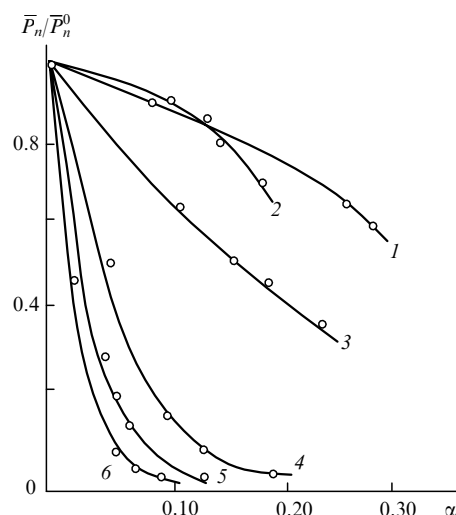


Рис. 1. Зависимость относительной степени полимеризации от глубины превращения (α) в ходе термокаталитической деструкции полиизобутилена (ПИБ) при 573 К в присутствии H[NaAlCl₄OH]. Концентрация катализатора — $1 \cdot 10^{-3}$ моль · (г ПИБ)⁻¹. Исходная степень полимеризации ПИБ: 1 — 17; 2 — 20; 3 — 49; 4 — 360; 5 — 1790; 6 — 3570

изменение молекулярной массы полимерных продуктов (на начальных стадиях процесса $\bar{P}_n/\bar{P}_n^0 \approx 1$). Соотношение $\bar{P}_n/\bar{P}_n^0$ уменьшается лишь при глубоких степенях превращения. Для высокомолекулярных образцов ПИБ, сополимеров изобутилена с изопреном, содержащих лабильные связи в узлах сочленения изобутиленовых кластеров и изопренильного звена со связью C=C, а также для ПЭ (независимо от молекулярной массы), содержащего внутренние винилиденные и транс-винилиденные связи C=C, иницирование брутто-процесса деструкции макромолекул протекает одновременно как по закону случая, так и по закону концевых групп, но с различным вкладом этих механизмов в общий процесс (рис. 2). Не исключена возможность иницирования дегградации макромолекул и по концевым винильным группам.

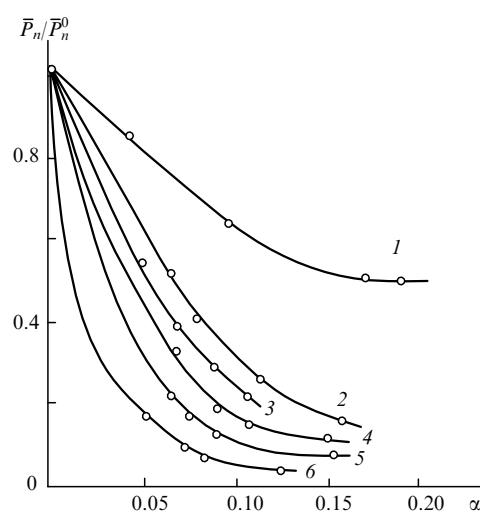


Рис. 2. Зависимость относительной степени полимеризации от глубины превращения (α) полиэтилена низкого давления (ПЭНД) в процессе термокаталитической деструкции при 633 К в присутствии H[NaAlCl₄OH].

Концентрация катализатора — $1 \cdot 10^{-3}$ моль · (г ПЭНД)⁻¹. Исходная степень полимеризации ПЭНД: 1 — $2 \cdot 10^4$; 2 — $6 \cdot 10^4$; 3 — $1.45 \cdot 10^5$; 4 — $2.5 \cdot 10^5$; 5 — $2.7 \cdot 10^5$; 6 — $8.7 \cdot 10^5$

В общем случае инициирование реакций термодеструкции полиолефинов происходит следующим образом:

а) закон концевых групп:

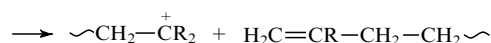
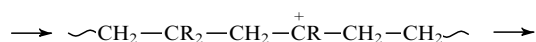
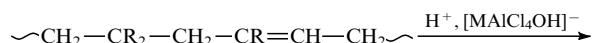


$\text{R} = \text{CH}_3$ (ПИБ, БК), H (ПЭ);

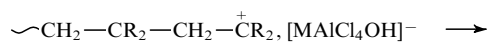
б) закон случая:



Закон случая применительно к БК и ПЭ:

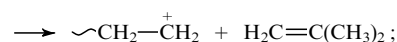
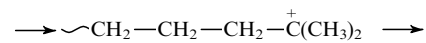
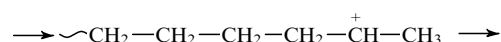
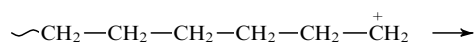


Направления реакций продолжения цепи в ходе распада макрокатионов могут существенно различаться в зависимости от строения выбранного полимера. Например, при термодеструкции ПИБ и БК образующиеся карбоний-ионы подвергаются распаду преимущественно по β -связи с элиминированием мономера, в данном случае ИБ (см. табл. 3):

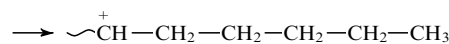
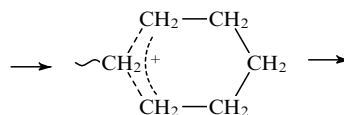
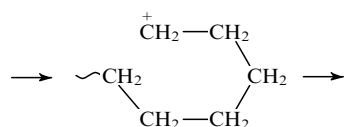
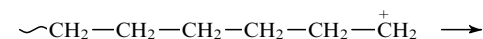


При термодеструкции ПЭ возникающий в ходе реакции линейный карбоний-ион $\text{R}-\text{CH}_2^+$ может превращаться по двум основным каналам:

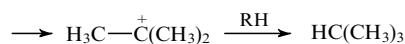
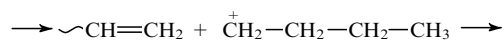
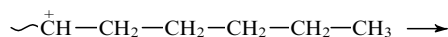
1) в результате скелетной изомеризации с образованием третичного карбоний-иона, который далее распадается на новый карбоний-ион и изобутилен



2) в результате изомеризации макрокатиона, сопровождающейся переносом избыточного положительного заряда на шестой атом углерода за счет промежуточной реакции циклизации «гибких» последовательностей из метиленовых групп

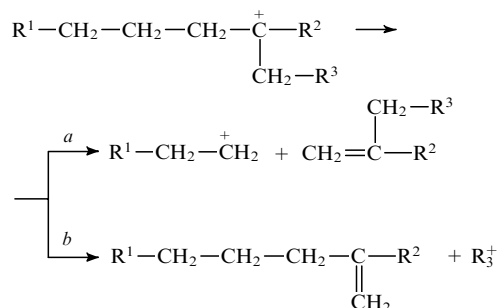


β -Распад образующегося карбкатиона и последующие реакции изомеризации и отрыва протона от нейтральной молекулы полимера приводят к образованию изобутана (см. табл. 3)



Заметим, что эта реакция не соответствует классической схеме процесса деполимеризации ПЭ, но может рассматриваться как сопряженная реакция деструкции макромолекул и передачи цепи.

В случае термодеструкции ПЭ, макромолекулы которого содержат разветвления, например ПЭВД, образование карбкатионов может происходить не только по ненасыщенным $\text{C}=\text{C}$ -связям, но и по третичному атому углерода. Последующая деструкция полимерных карбкатионов протекает по двум направлениям: деградация основной цепи (а) и распад полимерного карбкатиона с элиминированием обрамляющей группировки (ветвление цепи) (б):



В обоих случаях образуется новый ион карбония, претерпевающий дальнейший распад, а также «мертвый» полимер, макромолекула которого содержит винилиденную связь.

Таким образом, присутствие в полимерных цепях третичного атома углерода и особенно ненасыщенных связей $\text{C}=\text{C}$ играет заметную роль в инициировании деструкции макромолекул и развитии процесса термодеструкции электрофильной деструкции полиолефинов. Устойчивость полиолефинов при их термодеструкции электрофильной деструкции снижается в следующем ряду: полиэтилен высокого давления > полиэтилен низкого давления > полипропилен > полиизобутилен > бутилкаучук,⁴² т.е. повышение степени замещенности атомов углерода в макромолекулах приводит к уменьшению их устойчивости.

IV. Гидрогенолиз (дегидросульфуризация) сераорганических соединений

Комплексы хлоридов металлов с меньшей по сравнению с AlCl_3 кислотностью, в частности $\text{H}[\text{AlCl}_4\text{OH}]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) и другие соединения этого типа, образующиеся в результате взаимодействия AlCl_3 с хлоридами металлов I и II групп

Таблица 5. Газообразные продукты гидрогенолиза некоторых сераорганических соединений

Катализатор	Содержание газообразных продуктов, об. %												Конверсия по S, мас. %	Селективность катализатора, отн. ед.
	H ₂	H ₂ S	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	ΣC ₄ H ₈	ΣC ₅			
Гексилмеркаптан														
H[LiAlCl ₄ OH]	2.2	15.3	9.91	16.65	17.52	9.30	1.91	11.30	11.32	4.59	—	46	0.7	
H[NaAlCl ₄ OH]	2.5	16.84	11.46	11.95	4.99	1.86	11.4	18.0	6.00	11.0	4.0	47	0.9	
H[KAlCl ₄ OH]	2.0	20.85	4.43	3.47	Следы	6.62	23.78	22.32	11.16	2.53	2.84	23	0.8	
Дигексилсульфид														
H[NaAlCl ₄ OH]	1.38	13.31	6.12	3.90	1.84	6.33	13.0	26.23	19.16	8.39	—	33	0.7	
Тиофен														
H[NaAlCl ₄ OH]	5.29	40.19	10.07	4.67	2.07	0.8	1.25	10.23	12.56	0.24	12.63	7	0.3	

Примечание. Условия проведения реакции: $T = 523$ К, продолжительность реакции — 30 мин, [Cat] = 1 моль · л⁻¹, растворитель — додекан.

Периодической системы элементов (сокатализатор — H₂O),⁵⁵ проявляют достаточно высокую активность и селективность в реакциях гидрогенолиза сераорганических соединений различных классов (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофен), сопровождаемых элиминированием H₂S.^{56–61} Процесс идет в мягких условиях (450–625 К, атмосферное давление) и не требует введения молекулярного водорода в зону реакции (табл. 5 и 6).

Природа и строение молекул углеводородного растворителя, выступающего в качестве донора водорода, оказывают заметное влияние на глубину превращения. Наиболее подходящими растворителями являются нефтяные углеводороды, что обусловлено их высокой протонодонорной способностью по сравнению с парафинами нормального строения и особенно с аренами.

На основании экспериментальных данных по гидрообессериванию нефтяных фракций углеводородов,⁵⁷ а также некоторых индивидуальных сераорганических соединений в углеводородных растворителях,⁵⁸ каталитические системы H[MAICl₄OH] по активности и селективности действия можно расположить в следующий ряд: H[LiAlCl₄OH] > H[NaAlCl₄OH] > H[KAlCl₄OH]. Эта последовательность согласуется с изменением их кислотной силы (pK_a , q_{H^+} , ПОК) (см. табл. 1).

Во всех случаях процесс десульфуризации сераорганических соединений сопровождается образованием газообразных и жидких продуктов (табл. 5 и 7), при этом основным газообразным продуктом реакции при 450–475 К является H₂S (96–98 мас. %).

Процесс гетерофазного (в присутствии H[MAICl₄OH]) гидрогенолиза сераорганических соединений сложен ввиду протекания ряда последовательно-параллельных химических превращений с участием углеводородного растворителя как донора протонов — следствие полифункциональности действия катализатора. Процесс описывается кинетическими уравнениями топохимических реакций типа Аврами–Ерофеева⁶²

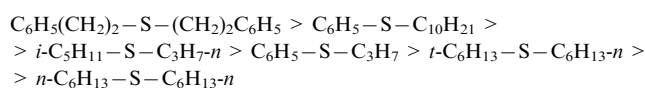
$$c(\tau) = c(\tau_0) \exp[-k(\tau)^n],$$

где $c(\tau_0)$ и $c(\tau)$ — начальная и текущая концентрации реагирующих веществ соответственно; k — наблюдаемая константа скорости превращения сераорганических соединений; n — порядок реакции. Одновременно константы скорости

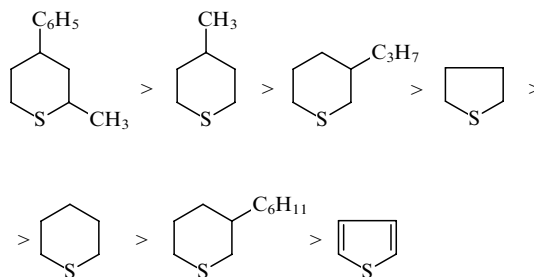
гидрогенолиза сераорганических соединений оценивали по начальным участкам кинетических кривых при малых степенях превращения, полагая, что процесс подчиняется закономерностям реакций первого порядка. Строение молекул органических серосодержащих соединений оказывает заметное влияние на скорость гидрогенолиза, и по реакционной способности их можно расположить в следующий ряд: гексилмеркаптан > дигексилсульфид > тиофен. Это согласуется с прочностью связи C—S в этих молекулах.⁶³

В случае десульфуризации сульфидов (табл. 6) реакционная способность изученных соединений изменяется в такой последовательности:

а) ациклические сульфиды



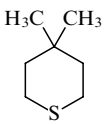
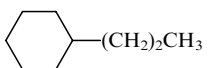
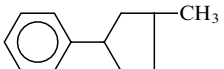
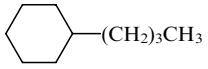
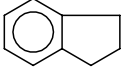
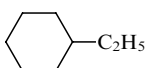
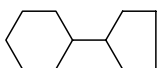
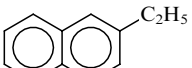
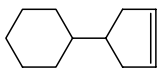
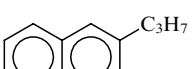
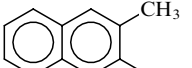
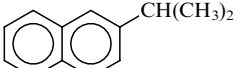
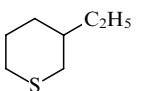
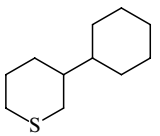
б) циклические сульфиды



Как видно, усиление электронодонорных свойств заместителя (с учетом положения заместителя по отношению к атому S в циклических сульфидах) приводит к ослаблению связи C—S. Реакционная способность циклических сульфидов уменьшается при наличии объемистых заместителей, способных создавать стерические затруднения в ходе гидрогенолиза органических тиацикросульфидов. Протеканию реакции десульфуризации органических сульфидов благоприятствует увеличение степени разветвленности углеводородного фрагмента, что также обусловлено возрастанием электронодонорных функций заместителя.

Строение молекул органических серосодержащих соединений (как однотипных, так и относящихся к различным

Таблица 7. Жидкие продукты превращения некоторых циклических сульфидов (схемы 1 и 2)

Продукты превращения 3-циклогексилтиациклогексана	Содержание (мас. %) при		Продукты превращения 2-метил-4-фенилтиациклогексана	Содержание (мас. %) при	
	$t = 15$ мин	$t = 60$ мин		$t = 15$ мин	$t = 60$ мин
$n\text{-C}_9\text{H}_{20}$	3.5	1.0	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$	30.9	26.9
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$	10.2	2.7	$i\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$	34.0	36.8
$n\text{-C}_{11}\text{H}_{24}$	10.8	0.8		7.1	—
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$	29.9	32.6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	—	3.4
$i\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$	12.5	22.3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	2.2	3.9
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	2.8	4.7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	5.0	1.9
	11.3	11.9		4.9	5.2
	2.5	1.7		6.9	4.7
	1.5	2.0		1.6	—
	8.7	16.2		3.8	6.5
	—	2.8		1.3	2.4
	1.8	—		2.9	4.6
	1.3	—		—	3.7
	0.9	—			
	2.3	1.3			

Примечание. Условия проведения реакции: $T = 523$ К, катализатор — $\text{H}[\text{NaAlCl}_4\text{OH}]$, $[\text{Cat}] = 1$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, растворитель — додекан (t — продолжительность реакции).

цесс протекает как серия параллельно-последовательных электрофильных реакций.

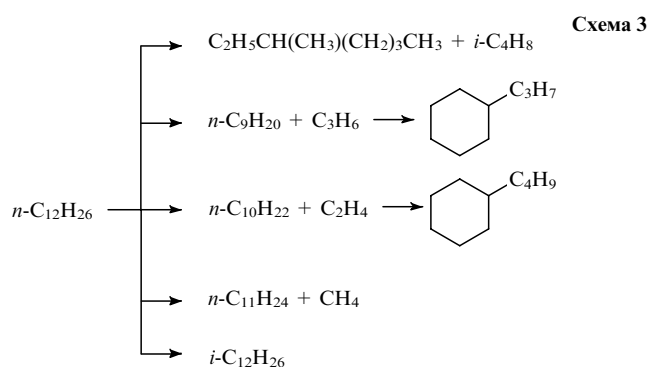
Основные направления гидрогенолиза 3-циклогексилтиациклогексана в присутствии $\text{H}[\text{NaAlCl}_4\text{OH}]$ (или H^+A^-) в додекане показаны на схеме 1.

Обращает внимание практическое отсутствие серосодержащих соединений спустя 0.5–1 ч с начала реакции (523 К) и полное отсутствие меркаптанов в продуктах реакции даже на ранних стадиях (5–10 мин) гидрогенолиза циклических сульфидов. Между тем при чисто термическом распаде, а также в присутствии оксидных катализаторов, например алюмокобальтмолибденовых, превращение тиациклов протекает через стадию образования меркаптанов.⁶⁴

Возможные направления гидрогенолиза 2-метил-4-фенилтиациклогексана в таких же условиях показаны на схеме 2.

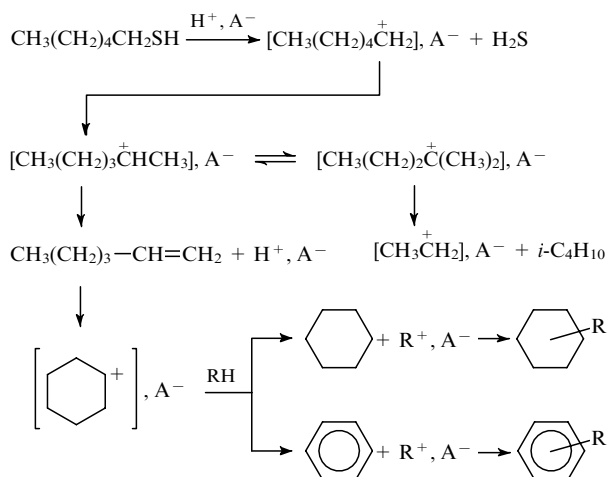
На основании этих экспериментальных данных, а также того, что скорость гидрогенолиза меркаптанов на один-два порядка выше, чем тиациклов (см. табл. 6), можно пола-

гать, что меркаптаны так же, как тиран, тиациклопропан, 2-этилтиациклогексан, диметилтиациклогексан (см. табл. 7) участвуют в процессе в качестве промежуточных продуктов. Это отражено на схемах 1 и 2. Насыщенные алифатические



C_8 – C_{11} -углеводороды и i - $C_{12}H_{26}$ образуются в результате превращений растворителя (додекана). Некоторые из алканов трансформируются в производные нафтен (схема 3).

Итак, в присутствии комплексов хлоридов металлов с протонодонорными соединениями десульфуризация циклических сульфидов протекает по единому механизму: гидрогенолиз связи $C-S$ с образованием H_2S и гетеролитический разрыв связей $C-C$ между тиацикловым ядром и обрамляющими группировками, а также непосредственно в кольце. Процесс протекает с участием ионов. Разрыв связи $C-S$ и впоследствии связей $C-C$ углеводородного фрагмента происходит и при гидрогенолизе меркаптанов.



Таким образом, электрофильные катализаторы на основе $H[MAICl_4OH]$ проявляют достаточно высокую активность и селективность в процессах каталитического гидрогенолиза различных серосодержащих органических соединений, протекающих по карбоний-ионному механизму, при относительно низких температурах (470 ± 50 К). Важно, что реакция идет при нормальном давлении и не требует дополнительного введения молекулярного водорода; при этом, чем выше кислотность электрофильного катализатора, тем более активна, но менее селективна каталитическая система.

V. Дегидрирование и гидрирование углеводородов

Комплексы хлоридов металлов с протонодонорными соединениями способны инициировать как процессы дегидрирования,⁶⁵ так и гидрирование углеводородов. Изучение реакций гидрогенолиза серосодержащих органических соединений (см. табл. 5) и деструкции углеводородов (табл. 8) в присутствии кислот Бренстеда на основе $AlCl_3$ и хлоридов металлов I и II групп Периодической системы элементов показало, что в смеси газообразных продуктов реакции, как правило, содержится молекулярный водород. В частности, процесс

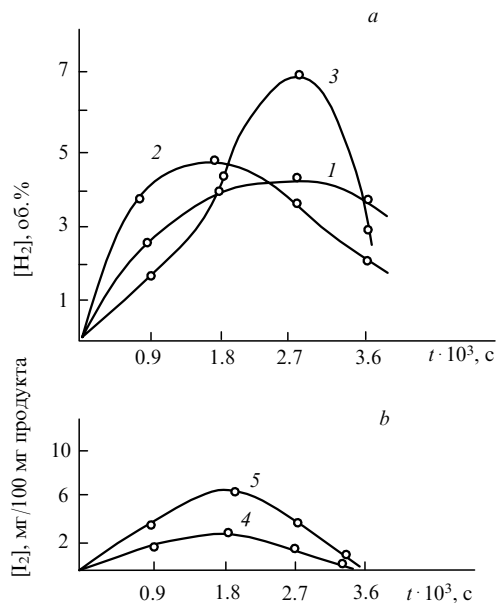


Рис. 3. Содержание водорода в газообразных продуктах (а) и изменение иодного числа в жидких продуктах (б) при каталитическом превращении додекана в присутствии $H[NaAlCl_4OH]$ в зависимости от времени при различных температурах процесса. Т, К: 1, 4 — 473; 2 — 500; 3, 5 — 525

термокаталитической деструкции бутилкаучука в присутствии $H[MAICl_4OH]$ ($M = Li, Na, K$) сопровождается выделением H_2 (до 0.7 мас.%). Вместе с тем во многих случаях в составе газообразных продуктов обнаружены аномально высокие количества изобутана и других насыщенных углеводородов (см. табл. 3, 5, 8). Изложенное выше свидетельствует об активности катализаторов этого типа в реакциях как дегидрирования, так и гидрирования углеводородов в сравнительно мягких условиях (423 ± 40 К, атмосферное давление).

Термокаталитическое дегидрирование углеводородов в присутствии $H[MAICl_4OH]$ достаточно подробно изучено на примере низкомолекулярных модельных соединений — додекана, децена и циклогексана (см. табл. 8).⁶⁵ Характерно, что выход молекулярного водорода в реакциях дегидрирования насыщенных и алициклических углеводородов всегда выше, чем в случае дегидрирования олефинов. Аналогичный вывод можно сделать и в отношении насыщенных C_3 – C_4 -углеводородов (пропан, изобутан) (см. табл. 8), что, очевидно, свидетельствует о большом удельном весе сопряженной реакции гидрирования ненасыщенных углеводородов, образующихся *in situ* при распаде исходных алканов в присутствии $H[MAICl_4OH]$.

Таблица 8. Газообразные продукты реакции термокаталитического распада индивидуальных углеводородов в присутствии $H[NaAlCl_4OH]$

Углеводород	Содержание газообразных продуктов, об. %								
	H_2	CH_4	ΣC_2	C_3H_6	C_3H_8	i - C_4H_8	i - C_4H_{10}	ΣC_4	C_5 и выше
Додекан	9.74	1.3	3.30	0.51	10.14	21.35	41.92	74.46	0.55
Децен-1	1.72	0.80	3.52	2.50	1.62	50.22	33.86	88.61	1.23
Циклогексан	8.25	—	Следы	0.22	6.18	15.40	49.54	67.72	17.63

Примечание. Условия проведения реакции: $T = 523$ К, продолжительность реакции — 30 мин, катализатор : углеводород = 1 : 4.

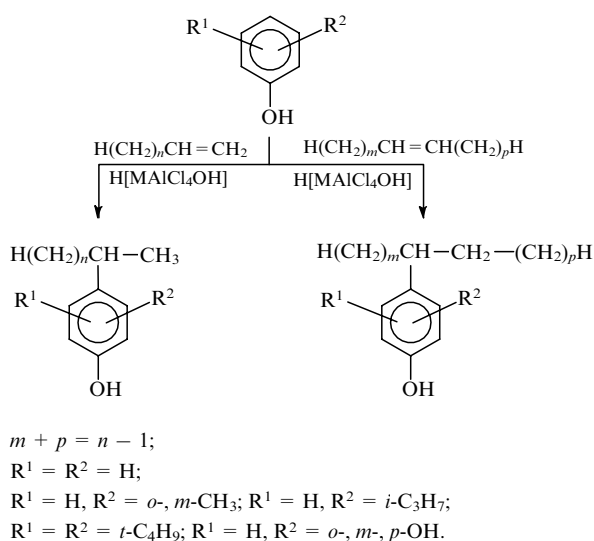
Активной формой катализаторов являются соответствующие кислоты Бренстеда.

Схема 6

VI. Алкилирование фенолов полиолефинами

Алкилирование фенолов олефинами по Фриделю–Крафтсу (схема 5) относится к группе достаточно сложных реакций электрофильного замещения в ароматических углеводородах. Как правило, замещение сопровождается образованием весьма заметных количеств вторичных продуктов, особенно при использовании катализаторов электрофильных процессов с высоким показателем относительной кислотности, в частности, AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , H_2SO_4 и т.п. (табл. 10). Например, в ходе реакции высших α -олефинов с фенолами в присутствии AlCl_3 наряду с алкилфенолами образуются и продукты их распада (бутилфенолы и пр.),⁶⁶ а также продукты взаимодействия фенолов с AlCl_3 (соответствующие соли и HCl).⁶⁷

Схема 5



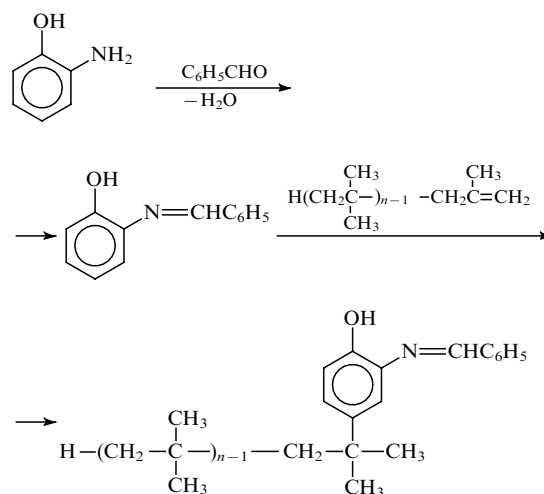
Легкость протекания алкилирования фенолов полиолефинами увеличивается при введении электронодонорных заместителей (HO , H_2N) в молекулы одноатомных фенолов, но уменьшается при наличии двух и более объемистых заместителей в ароматическом ядре, создающих стерические затруднения.

Изучение кинетики алкилирования фенолов олефинами проводилось на примере модельной реакции фенола с гептен-1 ($T = 343\text{ K}$, одинаковые концентрации фенола и олефина ($2.4\text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), концентрация $\text{H}[\text{NaAlCl}_4\text{OH}] = 0.24\text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Процесс подчиняется закономерностям реакции второго порядка, наблюдаемая константа скорости равна $(2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}\text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Взаимодействие аминфенолов с полиолефинами в присутствии $\text{H}[\text{MAICl}_4\text{OH}]$ и других подобных кислот Бренстеда с пониженной по сравнению с AlCl_3 кислотностью протекает по амингруппе, а не по ароматическому ядру.

Между тем для производных аминфенолов (в частности, оснований Шиффа) в этих же условиях показана возможность их алкилирования полимерами в кольцо (схема 6).

Еще сложнее протекает алкилирование фенолов ненасыщенными полимерными углеводородами, поскольку резко возрастает число вероятных вторичных реакций, таких как изомеризация, деполимеризация и деградация полимерных фрагментов в исходных (полиолефины) и конечных (полиолефинилфенолы) продуктах. Это было показано ранее на примере взаимодействия полиолефинов с фенолом в присутствии бензолсульфокислоты⁶⁸ (см. табл. 10).



Системы типа $\text{H}[\text{MAICl}_4\text{OH}]$, обладающие пониженной относительной кислотностью (см. табл. 1), оказались более удобными и эффективными катализаторами селективного алкилирования фенолов полиолефинами, чем AlCl_3 . Они проявляют высокую активность и избирательность в реакции фенолов с полиолефинами,^{69, 70} протекающей в мягких условиях ($378 \pm 15\text{ K}$, продолжительность реакции — $3 \pm 1\text{ ч}$), которая приводит к полиолефинилфенолам с выходами, близкими к количественным (90 мас. % и более) (см. табл. 10).

Таким образом, уменьшение кислотности каталитических систем на основе хлоридов металлов (очевидно, до определенного предела) снижает (как и в рассмотренных выше случаях) удельный вес вторичных и побочных реакций, характерных, например, для каталитических процессов с использованием AlCl_3 или бензолсульфокислоты.^{66, 67} Как следствие, повышается и избирательность действия каталитических систем в этих процессах.

В зависимости от положения связей $\text{C}=\text{C}$ в молекуле исходного полиолефина (концевые или внутренние) образуются соответствующие полиолефинилфенолы; при этом реакция идет по классическому механизму электрофильного присоединения, а катализатор представляет собой кислоту Бренстеда: H^+ , $[\text{MAICl}_4\text{OH}]^-$.

На основе полиолефинилфенолов и их производных могут осуществляться дальнейшие превращения. В частности, так были получены полимерные простые эфиры (4-метил-5,6-дигидро-2Н-пиранил)фенолов и др.^{69, 71} Кроме того, полиолефинилфенолы представляют интерес как стабилизаторы-антиоксиданты, а также присадки к маслам.

Присутствие бензилиденаминогруппы в фенольном кольце затрудняет протекание электрофильного присоединения полиолефинов к аминфенолам из-за обеднения электронной плотности ароматического кольца. Поэтому бензилиденаминофенолы взаимодействуют с полиолефинами в более жестких условиях, чем аминфенолы или двухатомные фенолы.

VII. Зависимость эффективности электрофильных катализаторов от их кислотно-основных свойств

Экспериментальные результаты, полученные для достаточно большого числа электрофильных реакций, протекающих в присутствии кислот Бренстеда, свидетельствуют о том, что конверсия и выход целевых продуктов при проведении конкретных реакций могут меняться в весьма широких пределах в зависимости от природы и строения хлоридов металлов,

Таблица 10. Полимераналогичные превращения полиолефинов в присутствии $\text{H}[\text{AlCl}_4\text{OH}]$

Фенол	Катализатор	Продолжительность реакции, ч	Выход продукта, мас. %	$[\text{C}=\text{C}]$, моль · (моль ПИБФ) $^{-1}$	Спектр ЯМР ^{13}C , ^a δ , м.д.	Селективность, отн. ед.
Полиэтилен ($\overline{M}_n = 1300$)						
Фенол	$\text{H}[\text{AlCl}_3\text{OH}]$	10	75	—	—	0.7
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	4	46	—	—	0.4
Фенол	$\text{H}[\text{NaAlCl}_4\text{OH}]$	2.5	96	0.012	135.5	0.9
2-Метилфенол	$\text{H}[\text{NaAlCl}_4\text{OH}]$	2.5	96	0.015	135.2	0.9
3-Метилфенол	$\text{H}[\text{NaAlCl}_4\text{OH}]$	3.0	93	0.021	134.8	0.9
4-Изопропилфенол ^b	$\text{H}[\text{NaAlCl}_4\text{OH}]$	3.0	93	0.021	129.6	0.9
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутилфенол ^b	$\text{H}[\text{NaAlCl}_4\text{OH}]$	4.0	89	0.033	135.2	0.9
<i>о</i> -Диоксибензол	$\text{H}[\text{NaAlCl}_4\text{OH}]$	2.5	93	0.021	149.0	0.9
<i>м</i> -Диоксибензол	$\text{H}[\text{NaAlCl}_4\text{OH}]$	2.5	96	0.012	122.8	0.9
<i>п</i> -Диоксибензол	$\text{H}[\text{NaAlCl}_4\text{OH}]$	2.5	90	0.030	131.6	0.9
2-Аминофенол ^c	$\text{H}[\text{NaAlCl}_4\text{OH}]$	2.5	93	0.021	—	0.9
4-Аминофенол ^c	$\text{H}[\text{NaAlCl}_4\text{OH}]$	2.5	98	0.006	—	0.9
2-Бензилиденаминофенол ^d	$\text{H}[\text{NaAlCl}_4\text{OH}]$	4.0	98	0.012	136.9	0.9
4-Бензилиденаминофенол ^d	$\text{H}[\text{NaAlCl}_4\text{OH}]$	4.0	96	0.012	131.5	0.9
4-Изопропилфенол	$\text{H}[\text{LiAlCl}_4\text{OH}]$	2.5	91	0.023	—	0.9
<i>м</i> -Диоксибензол	$\text{H}[\text{LiAlCl}_4\text{OH}]$	2.0	95	0.015	—	0.9
4-Изопропилфенол ^b	$\text{H}[\text{KAlCl}_4\text{OH}]$	2.5	93	0.021	—	0.9
<i>м</i> -Диоксибензол	$\text{H}[\text{KAlCl}_4\text{OH}]$	2.0	96	0.012	—	0.9
Полипропилен ($\overline{M}_n = 1400$)						
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	4.0	36	—	—	0.3
Фенол	$\text{H}[\text{NaAlCl}_4\text{OH}]$	2.5	96	0.037	141.3	0.9
4-Изопропилфенол ^b	$\text{H}[\text{NaAlCl}_4\text{OH}]$	3.0	94	0.056	135.3	0.9
<i>м</i> -Диоксибензол	$\text{H}[\text{NaAlCl}_4\text{OH}]$	2.5	98	0.019	128.5	1.0
4-Изопропилфенол ^b	$\text{H}[\text{LiAlCl}_4\text{OH}]$	3.5	92	0.074	—	0.9
<i>м</i> -Диоксибензол	$\text{H}[\text{LiAlCl}_4\text{OH}]$	2.5	95	0.047	—	0.9
4-Изопропилфенол ^b	$\text{H}[\text{KAlCl}_4\text{OH}]$	3.0	94	0.056	—	0.9
<i>м</i> -Диоксибензол	$\text{H}[\text{KAlCl}_4\text{OH}]$	2.5	97	0.030	—	0.9
Полиизобутилен ($\overline{M}_n = 1100$)						
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	4	31	—	—	0.3
Фенол	$\text{H}[\text{NaAlCl}_4\text{OH}]$	2.5	98	0.020	143.5	1.0
4-Изопропилфенол ^b	$\text{H}[\text{NaAlCl}_4\text{OH}]$	3.0	96	0.040	137.5	0.9
<i>м</i> -Диоксибензол	$\text{H}[\text{NaAlCl}_4\text{OH}]$	2.5	98	0.020	130.7	1.0
4-Изопропилфенол ^b	$\text{H}[\text{LiAlCl}_4\text{OH}]$	3.0	95	0.050	—	0.9
<i>м</i> -Диоксибензол	$\text{H}[\text{LiAlCl}_4\text{OH}]$	2.0	96	0.048	—	0.9
4-Изопропилфенол ^b	$\text{H}[\text{KAlCl}_4\text{OH}]$	3.0	96	0.040	—	0.9
<i>м</i> -Диоксибензол	$\text{H}[\text{KAlCl}_4\text{OH}]$	2.0	94	0.060	—	0.9

Примечание. Условия проведения реакции: $T = 383 \text{ K}$, $[\text{Cat}] = 0.05 \text{ моль} \cdot (\text{моль полиолефина})^{-1}$. ^a Сигнал атома углерода, связанного с олигомерным радикалом; ^b $T = 393 \text{ K}$; ^c $T = 373 \text{ K}$; ^d $[\text{Cat}] = 0.10 \text{ моль} \cdot (\text{моль полиолефина})^{-1}$, $T = 393 \text{ K}$.

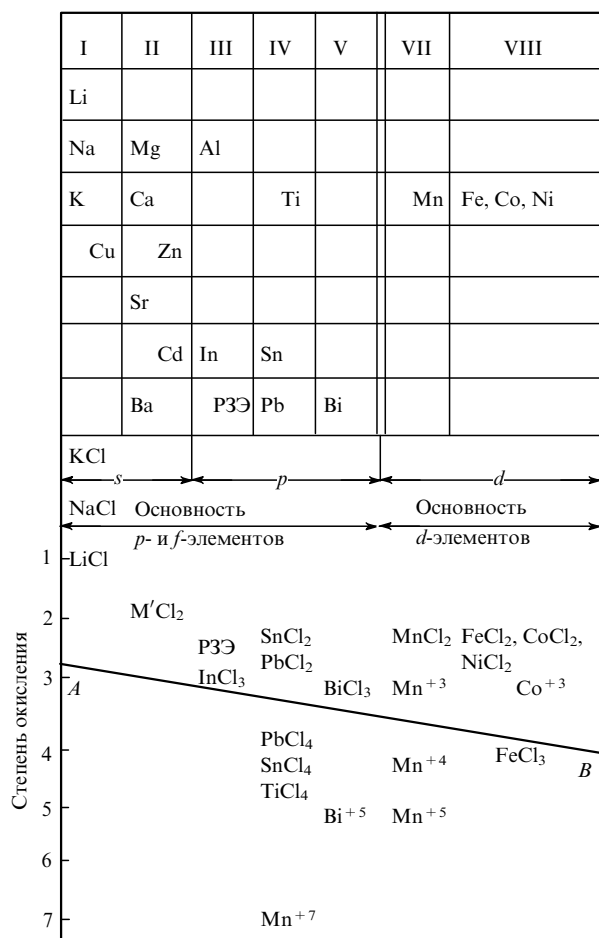


Рис. 4. Изменение кислотно-основных свойств MCl_n с точки зрения расположения металла в Периодической системе элементов. $M' = Ba, Sr, Ca, Cd, Mg, Zn$

природы сокатализатора, расположения соответствующего металла в Периодической системе, а по существу (и, очевидно, в первую очередь) от кислотности каталитической системы. В частности, прослеживается связь между кислотно-основными свойствами комплексов хлоридов металлов (с учетом электронной конфигурации атома металла, а также расположения его в Периодической системе элементов) и их эффективностью и избирательностью действия как катализаторов электрофильных процессов. Это можно видеть на примере реакций полимеризации изобутилена из фракций C_4 -углеводородов^{7, 21, 24} (см. табл. 2), деструкции углеводородов^{3-5, 36-49} (см. табл. 3), алкилирования фенолов полиолефинами^{69, 70} (см. табл. 10), гидрогенолиза⁵⁶⁻⁶¹ и др. На рис. 4 в первом приближении показана условная граница между кислотными (электрофильность) и основными (нуклеофильность) свойствами индивидуальных хлоридов металлов (прямая AB).

Расположенные над линией AB или непосредственно на ней хлориды металлов ($MgCl_2$, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $MnCl_2$, $CoCl_2$, $ZnCl_2$, $InCl_3$, $BiCl_3$, $SnCl_2$, $FeCl_2$) характеризуются меньшей кислотностью по сравнению с $AlCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, $FeCl_3$, и, как следствие, относительно мягким каталитическим действием. Это обуславливает их достаточно высокую активность и селективность как катализаторов электрофильных процессов. Хлориды металлов, расположенные под линией AB, в том числе $AlCl_3$, $SnCl_4$, $FeCl_3$, $TiCl_4$ и т.п., являются «жесткими» (сильными) или «суперсильными» кислотами Льюиса. Поэтому использование их в качестве катализаторов некоторых электрофильных реакций (напри-

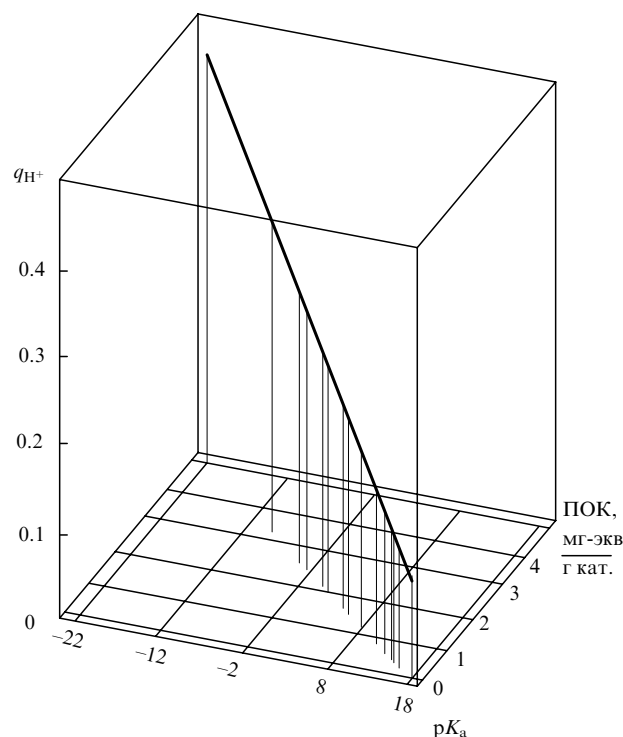


Рис. 5. Взаимосвязь параметров, характеризующих кислотность электрофильных катализаторов (pK_a , ПОК, q_{H^+}) (по данным табл. 1.)

мер, селективных процессов полимеризации олефинов, деструкции полиолефинов и полидиенов, десульфуризации сераорганических соединений, алкилирования фенолов и аминифенолов олефинами, полиолефинами и полидиенами и др.) не всегда эффективно, так как могут протекать нежелательные побочные реакции.

К аналогичному выводу привели и результаты теоретических расчетов зарядов на атомах водорода доноров протона q_{H^+} в комплексах на основе хлоридов металлов и других электрофильных соединений типа кислот Бренстеда,¹⁶ а также универсального показателя кислотности pK_a (см.^{14, 15}) в совокупности с экспериментальными данными о связи параметров кислотности химических соединений с активностью и селективностью электрофильных катализаторов на примере катионной полимеризации олефинов.⁶⁻¹¹ Альтернативной мерой кислотной силы электрофильных катализаторов является показатель относительной кислотности (ПОК, мг-экв/(г кат.)⁻¹, см. табл. 1),¹³ легко определяемый экспериментально методом дифференциального неводного титрования (ацетофенон) и не требующий громоздких теоретических расчетов.

На основании данных, представленных в табл. 1, а также теоретических расчетов^{6-11, 14, 15, 21} выявлена четкая линейная зависимость между рассчитанными (q_{H^+} , pK_a) и экспериментально оцененными (ПОК) параметрами кислотности комплексов на основе хлоридов металлов (в виде кислот Бренстеда) (рис. 5):

$$pK_a = 27.3 - 109.2 q_{H^+}$$

(при коэффициенте корреляции 0.98 и стандартной ошибке 0.19);

$$ПОК = 2.3 - 0.122 pK_a$$

и

$$ПОК = 13.33 q_{H^+} - 1.03$$

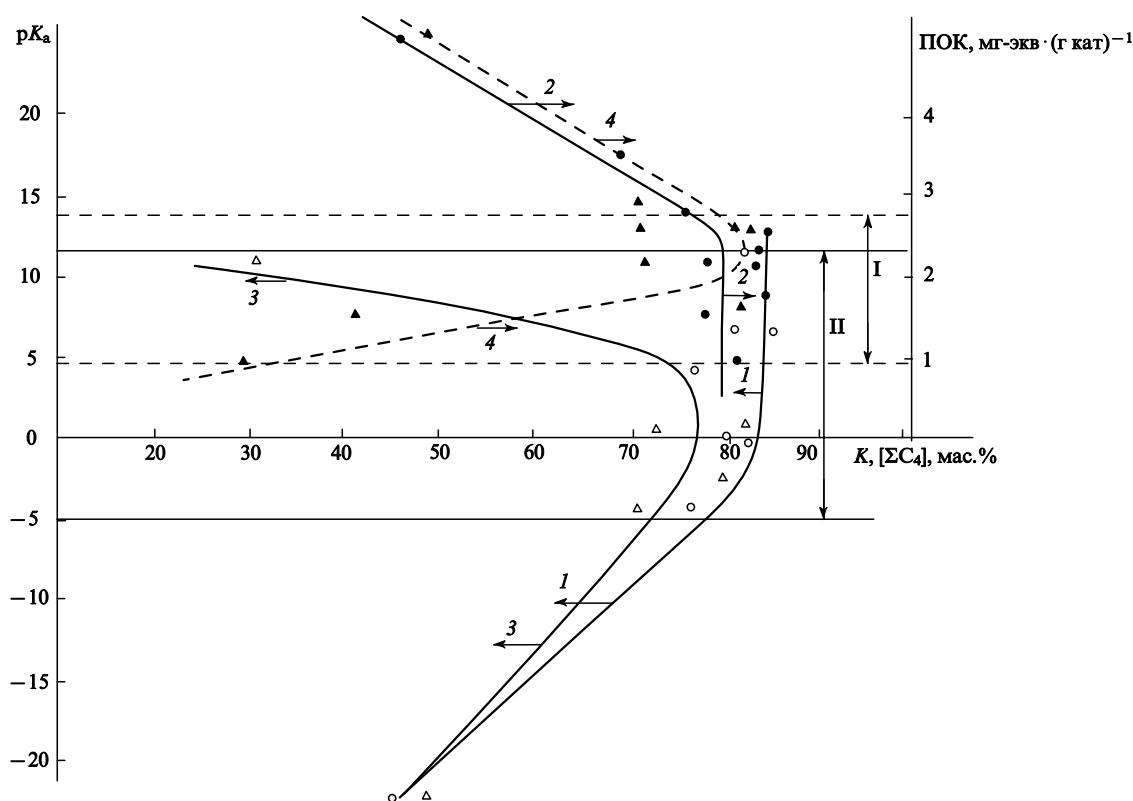


Рис. 6. Условные области оптимальных значений pK_a (сплошная линия) и ПОК (пунктирная линия), соответствующие показателям активности (K , мас.%) и селективности ($[\Sigma C_4]$, мас.%) электрофильных катализаторов $MCl_n \cdot H_2O$ и $[M'MCl_n] \cdot H_2O$ на примере термокаталитической деструкции полиэтилена высокого давления ($\bar{M}_n = 22\,000$), $[Cat] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ г $^{-1}$, $T = 623$ К, 1 ч. Кривые: 1 — $[\Sigma C_4] = f(pK_a)$, 2 — $[\Sigma C_4] = f(ПОК)$, 3 — $K = f(pK_a)$, 4 — $K = f(ПОК)$

(при коэффициенте корреляции 0.99 и стандартной ошибке 0.085). Корреляционные соотношения между q_{H^+} , pK_a , ПОК справедливы для весьма большого числа электрофильных каталитических систем на основе комплексов хлоридов и алкил(арил)хлоридов металлов групп IIa–Va, IIb–VIIIb, а также относительно новых каталитических систем на основе хлоридов и алкил(арил)хлоридов металлов IIIa группы с хлоридами металлов Ia и IIa,b групп. Аналогичные соотношения наблюдаются также и для комплексов фторидов и алкил(арил)фторидов бора с протонодонорными соединениями (H_2O , HF , ROH),^{6–11} что, по всей вероятности, позволяет сделать заключение об общем характере как методов оценки параметров кислотной силы электрофильных химических соединений, так и об их простой взаимосвязи.

Анализ литературных данных и полученных результатов,^{1–13, 17, 21, 25, 37, 40–49, 56–61, 69, 70} (см. табл. 1–4, 9, 10) свидетельствует о том, что численные значения параметров, характеризующих кислотность электрофильных катализаторов на основе комплексов хлоридов металлов (q_{H^+} , pK_a , ПОК), являются мерой их эффективности, активности и избирательности действия при проведении различного типа реакций, протекающих с участием карбоний-ионов. Достаточно четко соблюдается правило: чем выше относительная кислотность электрофильных систем, образующихся при взаимодействии кислот Льюиса с донорами протонов, тем выше активность, но ниже селективность катализатора процессов, протекающих с участием карбоний-ионов. При этом (рис. 6) существуют как верхняя (катализатор весьма активен, большой удельный вес побочных и вторичных реакций), так и нижняя (крайне низкая активность катализатора) границы эффективности действия каталитических систем (см. рис. 6):

а) $pK_a \gg 11$ (ПОК ≤ 0.9 мг-экв $\cdot$ (г кат) $^{-1}$) — низкие значения параметров кислотности; такие каталитические системы

неактивны во многих электрофильных процессах или малоактивны (ROH , H_2O , $H[R_3AlOH]$, $H[R_3AlOR]$ и т.п.);

б) $-10 \ll pK_a \ll +11$ (ПОК в интервале от 0.9 до 3.0 мг-экв $\cdot$ (г кат) $^{-1}$) — оптимальные значения параметров кислотности; каталитические системы проявляют достаточно высокую активность и селективность;

в) $pK_a \leq -10$ (ПОК ≥ 3.0 мг-экв $\cdot$ (г кат) $^{-1}$) — высокие значения параметров кислотности. В этом случае для каталитических систем характерны весьма высокая активность, но, как правило, низкая селективность ($H[AlCl_3OH]$, $H[BF_4]$ и т.п.).

Отметим, однако, что, по всей вероятности, приведенные граничные значения параметров кислотности в общем случае могут смещаться в ту или иную сторону в зависимости от природы химического процесса, строения молекул, используемого растворителя и т.д., очевидно, в основном ввиду изменения *in situ* параметров кислотной силы используемой электрофильной каталитической системы.

Кислотность классических катализаторов электрофильных процессов, в частности $AlCl_3$, BF_3 , можно уменьшить при помощи сочетания их с хлоридами *s*- или *d*-элементов, обладающих умеренной основностью. В связи с этим представляет интерес класс относительно новых электрофильных катализаторов, образующихся в результате взаимодействия галогенсодержащих соединений алюминия с хлоридами щелочных или щелочноземельных металлов общей формулы $H[MAIR_nCl_mOH]$, где $n = 0$ или 1, $m = 4$ или 3 для Na, Li, K и 5 или 4 для Ca, Ba, Mg, Sr, Zn, Co и т.д.

VIII. Заключение

Кислоты Бренстеда — комплексы хлоридов металлов II–VIII групп, обладающие пониженной по сравнению с

$AlCl_3$ кислотностью и образующиеся, в частности, в результате взаимодействия алюминийхлоридов с хлоридами металлов I и II групп в присутствии протонодонорных соединений (H_2O , ROH и др.), являются перспективными катализаторами полифункционального действия для многих электрофильных реакций, в частности, катионных процессов полимеризации, деполимеризации олиго- и полиолефинов, дегградации макромолекул, алкилирования, гидрирования и дегидрирования ненасыщенных углеводородов, дегидрирования парафинов и алициклических соединений, десульфуризации (гидрогенолиз) сераорганических соединений и др. В присутствии таких систем реакции протекают достаточно селективно с относительно высокой конверсией и в весьма мягких экспериментальных условиях (атмосферное давление, $T = 270 \div 650$ K).

Важно, что критерием, определяющим электрофильную активность катализаторов и избирательность (селективность) их действия, т.е. их эффективность, может служить мера кислотности химических соединений. По всей вероятности, оценивая показатель кислотности катализаторов электрофильных процессов, в первом приближении можно предсказать их эффективность. В связи с этим представляется чрезвычайно интересным построение характерных зависимостей (см. рис. 5 и 6) для ряда электрофильных реакций, протекающих по карбоний-ионному механизму. Наблюдаемые закономерности позволяют оценивать предполагаемую каталитическую активность и избирательность действия потенциальных электрофильных катализаторов, предвидеть направления изменений активности и селективности электрофильных катализаторов и осуществлять на этой основе поиск новых катализаторов для конкретных электрофильных химических процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Академии наук Республики Башкортостан (грант № 166).

Литература

- Ж.Ф.Галимов, Г.Г.Дубинина, Р.М.Масагутов. *Методы анализа катализаторов нефтепереработки*. Химия, Москва, 1973
- W.Grabowski, M.Misono, Y.I.Yoneda. *J. Catal.*, **61**, 103 (1980)
- П.В.Частнев, Г.А.Богданчиков. *Теорет. и эксперим. химия*, **11**, 667 (1975)
- J.A.Pople, D.Beveridge. *Approximate Molecular Orbital Theory*. McGraw-Hill, New York, 1970
- Ю.А.Сангалов, К.С.Минскер, В.А.Бабкин, О.А.Пономарев. *Теорет. и эксперим. химия*, **18**, 535 (1982)
- Г.К.Боресков. В кн. *Краткая химическая энциклопедия. Т.2. Сов. энциклопедия*, Москва, 1963
- О.В.Крылов. В кн. *Краткая химическая энциклопедия. Т.2. Сов. энциклопедия*, Москва, 1963
- S.R.Ivanova, E.F.Gumerova, K.S.Minsker, G.E.Zaikov, Al.Al.-Berlin. *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 193 (1990)
- С.Р.Иванова, Э.Ф.Гумерова, Ал.Ал.Берлин, К.С.Минскер, Г.Е.Заиков. *Успехи химии*, **60**, 430 (1991)
- К.С.Минскер, Ю.А.Сангалов. *Изобутилен и его полимеры*. Химия, Москва, 1986
- В.А.Бабкин, К.С.Минскер, Г.Е.Заиков. *Пласт. массы*, (9), 6 (1988)
- Ю.А.Сангалов, В.А.Бабкин, Ю.Я.Нелькенбаум. *Квантово-химический расчет кислотных катализаторов. Кислотность и каталитические свойства комплексов соединений металлов с протонодонорами*. Изд-во БНЦ УрО АН СССР, Уфа, 1989
- K.S.Minsker, V.A.Babkin, G.E.Zaikov. *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **29**, 43 (1990)
- K.S.Minsker, V.A.Babkin, G.E.Zaikov. *Polymer Yearbook-8*. (Ed. R.A.Pethrick). Harwood Acad. Publ., Chur; Reading; Paris; Philadelphia; Tokyo; Melbourne, 1991
- K.S.Minsker, V.A.Babkin, G.E.Zaikov. *Polymer Yearbook-10*. (Ed. R.A.Pethrick). Harwood Acad. Publ., Switzerland, Australia, Belgium, France, Germany, Great Britain, India, Japan, Malaysia, Netherlands, Russia, Singapore, USA, 1993
- К.С.Минскер, В.А.Бабкин, Г.Е.Заиков. *Успехи химии*, **63**, 289 (1994)
- И.И.Левицкий, Х.М.Миначев, В.И.Богомолов, В.В.Воронин. *Основы каталитического действия. Т.1*. Наука, Москва, 1970
- G.A.Olah. *Friedel-Crafts Chemistry*. Wiley, New York; London; Sydney; Toronto, 1973
- Дж.Кеннеди. *Катионная полимеризация олефинов*. Мир, Москва, 1986
- Э.Уилер. *Катализ. Вопросы теории и методы исследования*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1955
- Y.A.Sangalov, Yu.B.Basman, Yu.Ya.Nelkenbaum, V.A.Babkin. *Acta Polym.*, **38**, 134 (1987)
- Б.Л.Ерусалимский. *Ионная полимеризация полярных мономеров*. Наука, Ленинград, 1970
- А.А.Коротков, А.Ф.Подольский. *Каталитическая полимеризация виниловых мономеров*. Наука, Ленинград, 1973
- J.P.Kennedy, E.Melby, J.Jonston. *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A8**, 463 (1974)
- Ю.А.Сангалов, А.П.Кириллов, К.С.Минскер. В кн. *Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Вып.3*. ГГУ, Горький, 1978. С.3
- А.В.Топчиев, С.Б.Завгородний, Я.М.Паушкин. *Фтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии*. Наука, Москва, 1956
- Ал.Ал.Берлин, К.С.Минскер, Ю.А.Сангалов, Д.Д.Новиков, Т.И.Поздняк, Ю.А.Прочухан, А.П.Кириллов, А.Г.Свиныхов. *Высокомолекулярные соединения*, **21Б**, 468 (1979)
- Т.И.Поздняк, Д.М.Лисицын, Д.Д.Новиков, Ал.Ал.Берлин, Ф.С.Дьячковский, Ю.А.Прочухан, Ю.А.Сангалов, К.С.Минскер. *Высокомолекулярные соединения*, **22А**, 1424 (1980)
- Ал.Ал.Берлин, К.С.Минскер, Ю.А.Сангалов, В.Г.Ошмян, А.Г.Свиныхов, А.П.Кириллов, Н.С.Ениколопан. *Высокомолекулярные соединения*, **22А**, 566 (1980)
- Ал.Ал.Берлин, К.С.Минскер, Ю.А.Прочухан, М.М.Карпасас, Н.С.Ениколопан. *Высокомолекулярные соединения*, **28Б**, 461 (1986)
- К.С.Минскер, Ал.Ал.Берлин, А.Г.Свиныхов, Ю.А.Прочухан, Н.С.Ениколопан. *Докл. АН СССР*, **286**, 1171 (1986)
- Ал.Ал.Берлин, К.С.Минскер, Ю.А.Прочухан, М.М.Карпасас, Н.С.Ениколопан. *Докл. АН СССР*, **287**, 145 (1986)
- Ал.Ал.Берлин, К.С.Минскер, Ю.А.Прочухан, Н.С.Ениколопан. *Высокомолекулярные соединения*, **31А**, 1179 (1989)
- Al.Al.Berlin, K.S.Minsker, Yu.A.Prochukhan, N.S.Enikolopyan. *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **30**, 253 (1991)
- Ю.А.Прочухан, Ал.Ал.Берлин, К.С.Минскер, Н.С.Ениколопан. *Докл. АН СССР*, **287**, 682 (1986)
- Ю.А.Сангалов, К.С.Минскер, Ал.Ал.Берлин, Ю.А.Прочухан. *Высокомолекулярные соединения*, **25А**, 1451 (1983)
- С.Р.Иванова, Т.В.Романко, В.Г.Шаехова, Ю.А.Сангалов, Ал.Ал.Берлин, К.С.Минскер. *Высокомолекулярные соединения*, **27А**, 244 (1985)
- Вторичное использование полимерных материалов*. (Под ред. Б.Г.Любешкиной). Химия, Москва, 1985
- Л.М.Варданян, А.Ф.Тиняев, В.И.Жданова, Н.М.Карасева. *Переработка отходов термопластов*. НИИТЭХИМ, Москва, 1985
- С.Р.Иванова, И.Ю.Понеделькина, Ал.Ал.Берлин, К.С.Минскер. *Высокомолекулярные соединения*, **28А**, 266 (1986)
- С.Р.Иванова, И.Ю.Понеделькина, Т.В.Романко, М.М.Карпасас, К.С.Минскер. *Высокомолекулярные соединения*, **28А**, 1217 (1986)
- Ал.Ал.Берлин, Э.Ф.Гумерова, С.Р.Иванова, К.С.Минскер, М.М.Карпасас. *Высокомолекулярные соединения*, **29Б**, 604 (1987)
- Э.Ф.Гумерова, С.Р.Иванова, К.С.Минскер. *Нефтепереработка и нефтехимия*, (1), 24 (1988)
- С.Р.Иванова, Э.Ф.Гумерова, К.С.Минскер, М.Г.Чудинова. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **31** (3), 103 (1988)
- Э.Ф.Гумерова, С.Р.Иванова, Е.Л.Пономарева, В.П.Будтов, Ал.Ал.Берлин, К.С.Минскер. *Высокомолекулярные соединения*, **31Б**, 607 (1989)
- С.Р.Иванова, Э.Ф.Гумерова, Ал.Ал.Берлин, К.С.Минскер. *Высокомолекулярные соединения*, **33А**, 342 (1991)

47. М.А.Цадкин, Р.Н.Гимаев, С.Р.Иванова, К.С.Минскер. *Нефтепереработка и нефтехимия*, (2), 47 (1987)
48. М.А.Цадкин, С.Р.Иванова, С.В.Колесов, К.С.Минскер. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **30** (7), 84 (1987)
49. М.А.Цадкин, С.Р.Иванова, Р.Ю.Кабилова, К.С.Минскер, С.В.Колесов. *Химия и технология топлив и масел*, (2), 8 (1988)
50. Н.Грасси, Дж.Скотт. *Деструкция и стабилизация полимеров*. Мир, Москва, 1988
51. А.Ауаме, У.Йемаду, Т.Йошиба, Н.Канох. *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **22**, 280 (1979)
52. Х.Немисхи, А.Ауаме, Т.Йошиба, Н.Канох. *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **23**, 35 (1980)
53. К.Г.Ионе. *Полифункциональный катализ на цеолитах*. Наука, Новосибирск, 1982
54. Г.Д.Калашников, М.И.Калинкин, И.В.Махова, З.Н.Парнес, Д.Н.Курсанов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1886 (1982)
55. А.А.Фурман. *Неорганические хлориды. Химия и технология*. Химия, Москва, 1980
56. С.Р.Иванова, Н.В.Толмачева, К.С.Минскер, Н.К.Ляпина, А.Д.Улендеева. *Докл. АН СССР*, **312**, 1390 (1990)
57. С.Р.Иванова, Н.В.Толмачева, Н.К.Ляпина, А.Д.Улендеева, К.С.Минскер. *Химия и технология топлив и масел*, (12), 6 (1990)
58. С.Р.Иванова, Н.В.Толмачева, Н.К.Ляпина, А.Р.Ляпина, К.С.Минскер. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 135 (1991)
59. С.Р.Иванова, Н.В.Толмачева, Н.К.Ляпина, К.С.Минскер, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 562 (1992)
60. С.Р.Иванова, Н.В.Толмачева, Н.К.Ляпина, А.Р.Ляпина, А.Д.Улендеева, К.С.Минскер, В.С.Шмаков. *Нефтехимия*, **32**, 266 (1992)
61. С.Р.Иванова, Н.В.Толмачева, Т.В.Голубева, К.С.Минскер. *Нефтепереработка и нефтехимия*, (2), 10 (1992)
62. А.Я.Розовский. *Кинетика топочимических реакций*. Химия, Москва, 1974
63. Т.Ф.Большаков. *Сераорганические соединения нефти*. Наука, Новосибирск, 1986
64. Б.Гейтс, Дж.Кутцир, Г.Шуйт. *Химия каталитических процессов*. Мир, Москва, 1981
65. Н.В.Толмачева, С.Р.Иванова, К.С.Минскер. *Нефтепереработка и нефтехимия*, (4), 19 (1991)
66. О.Н.Цветков, К.Д.Коренев, Н.М.Караваева, С.А.Дмитриев. *Хим. пром-сть*, 322 (1966)
67. А.Терней. *Современная органическая химия. Т.2*. Мир, Москва, 1981
68. П.С.Белов, И.А.Гуляев, К.Д.Корнеев, О.Л.Главати, Т.Д.Попович, Я.Е.Гарун, Г.В.Турчин. *Нефтепереработка и нефтехимия*, (9), 14 (1981)
69. R.Z.Biglova, V.P.Malinskaya, G.E.Zaikov, K.S.Minsker. *Int. J. Polym. Mater.*, **24**, 151 (1994)
70. Р.З.Биглова, В.П.Малинская, К.С.Минскер. *Высокомолекулярные соединения*, **36A**, 1276 (1994)
71. R.Z.Biglova, V.P.Malinskaya, G.E.Zaikov, K.S.Minsker. *Mendeleev Commun.*, 234 (1993)
72. К.С.Минскер, Ал.Ал.Берлин, Ю.А.Прочухан, Н.С.Ениколопан. *Высокомолекулярные соединения*, **28B**, 466 (1986)

COMPLEXES OF METAL CHLORIDES WITH PROTON DONORS — PROMISING POLYFUNCTIONAL CATALYSTS FOR THE ELECTROPHILIC PROCESSES

K.S.Minsker, S.R.Ivanova, R.Z.Biglova

State University of Bashkiria,

32, Ul. Frunze, 450074 Ufa, Russian Federation. Fax + 7(347-2)23-6778

Brönsted acids, formed in presence of proton donors by interaction between aluminium chlorides and chlorides of metals of the I and II groups of Periodic Table, are promising polyfunctional action catalysts for the electrophilic processes (polymerisation, depolymerisation and macromolecules degradation, alkylation, desulfurisation, hydration). The acidity of catalysts is the factor, determining their electrophilic activity and selectivity. Thus one can foresee the direction of catalyst's activity and selectivity changes for the definite chemical processes, in accordance with the antibate rule: the acidity increase causes the increase of the activity, but lowers the selectivity of the catalyst.

Bibliography — 72 references.

Received 1st February 1995