**Теория карбониевого иона**

Карбокатионы можно представить, как органические катионы с зарядом, в большей или меньшей степени ассоциированным с углеродным атомом. Мысль о существовании подобных органических катионов была высказана около 90 лет тому назад при изучении производных трифенилметана в кислотных растворах. Через несколько лет было сделано предположение, что ионы карбения могут являться промежуточными продуктами в ряде органических реакций. Существование карбокатионов в сверхкислотных средах было доказано с использованием методов ЯМР и других физических методов. В дальнейшем, мы основываемся на том, что подобные ионы реально существуют и играют важную роль в каталитическом крекинге.

**Номенклатура, структура и стабильность**

В соответствии с номенклатурой ИЮПАК ионы, которые прежде называли ионами карбония, типа СН3+, следует называть ионами карбения. Другие положительно заряженные частицы типа СН+ термин классические и неклассические ионы для разграничения должны называться ионами карбония. Термин карбокатион включает оба этих понятия и является общим для обозначения положительно заряженных органических частиц.

Методами ЯМР и РАМАН-спектроскопии было показано, что ионы карбения являются плоскими или почти плоскими с тремя *sp3*-гибридными связями, в таких структурах взаимодействие соседних групп с вакантной *р*-орбиталью карбениевого центра вносит вклад в стабилизацию иона путем делокализации заряда. Это возможно благодаря атомам, имеющим не поделенные электронные пары, либо путем гиперконъюгации, либо конъюгации с деформированными связями или с электронной системой путем аллильной стабилизации. Все это приводит к большому разнообразию структур и типов карбениевых ионов, а также влияет на их реакционную способность. Другие карбокатионы, такие, как алкенилий RCH = C+R и фенилий С6Н5+, имеют карбокатионный центр с координационным числом 2. В противовес ди- и трикоординированным ионам карбения ионы карбония ассоциированы с углеродными атомами с четырьмя или пятью лигандами.

Протолитическая атака насыщенного углеводорода может происходить по связям С–Н или С–С. Например, в случае метана протон атакует одну из С–Н-связей, а для этана возможны оба вида взаимодействия:

1. Вставить схему со стр.12 Корма

При увеличении длины цепи углеводорода число возможных вариантов возрастает и, если свободная энергия образования различных частиц отличается не очень значительно, вероятность всех взаимодействий примерно одинакова. Расчеты показали, что свободная энергия образования карбениевых ионов возрастает при увеличении числа атомов водорода, связанных с атомом углерода, на котором появляется положительный заряд. Энтальпия газофазной ионизации ∆∆Нg некоторых ионов карбения R–Н → R+ + H- приведена в кДж/моль:

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ион | метил | Этил | n-пропил | i-пропил | n-бутил | неопентил | аллил |
| ∆∆Нg | 0 | 130 | 126 | 226 | 126 | 180 | 272 |

Стабилизирующее влияние алкильных групп, что следует из приведенных данных, обусловлено сочетанием гиперконъюгации и индукционного эффекта. На основе масс-спектрометрических данных и оценочных теплот сольватации было найдено, что разница в энергии стабилизации третичного и вторичного ионов составляет величину приблизительно 42 кДж/моль и около 105 кДж/моль для вторичного и первичного. Теплота, выделяющаяся при превращении 2-бутил- в трет-бутилкарбениевый нон, составляет 61 кДж/моль. Если опустить энтропийный фактор, то при комнатной температуре в равновесной смеси указанных частиц число трет-бутилкарбениевых ионов в 1010 раз больше, чем 2-бутилкарбениевых. Из этого следует, что разветвленные ионы должны доминировать среди карбокатионов. Рассмотренная модель справедлива для карбокатионов в растворе. При каталитическом крекинге карбокатионы не изолированы, а ассоциированы с отрицательно заряженными ионами и включены в пористую структуру твердого катализатора. Поэтому их поведение существенно отличается от поведения в растворах. По этой причине обширные исследования реакций карбокатионов в растворах при невысоких температурах позволяют получить лишь самое общее представление о поведении этих частиц при высокотемпературных каталитических реакциях на пористых твердых телах.

**Механизм образования**

Карбокатионы образуются по реакциям, которые могут быть объединены в следующие основные группы:

* присоединение катиона к ненасыщенной молекуле;
* присоединение протона к насыщенной молекуле;
* отрыв электрона от нейтральной молекулы;
* гетеролитическое расщепление нейтральной молекулы.

Наиболее подробно описаны реакции карбокатионов в жидкой фазе. Учитывая, что каталитический крекинг протекает в присутствии твердых катализаторов, рассмотрим поведение карбокатионов в жидкофазных процессах, а затем попытаемся найти корреляцию с тем, что происходит на твердых катализаторах.

**Присоединение катиона к ненасыщенной молекуле (олефину)** зависит от силы кислоты, наличия агентов, стабилизирующих катион, химической инертности и диэлектрической проницаемости среды. При рассмотрении таких кислотно-основных реакций следует принимать во внимание природу как основания (в данном случае углеводорода), так и кислоты. Если углеводород не является сильным основанием, то для осуществления присоединения необходима сильная кислота. Например, протонирование ароматических углеводородов по реакции типа

(2)

происходит в присутствии сильных кислот. Используя HF–SbF5, можно получить стабильные карбокатионы веществ с очень низкой основностью (бензол, ксилол).

Протонирование олефинов протекает путем атаки протона π-электронов олефина. Это приводит к образованию σ-связи между одним из углеродных атомов, соединенных двойной связью, и атакующим протоном. При этом на втором углеродном атоме образуется положительный заряд:

(3)

Полученный карбениевый ион имеет sp3-гибридизацию, и конфигурация атомов вокруг электронодефицитного центра является плоской. Например, в литературе показана плоская структура вторичного пропилкарбениевого иона:

(4)

Так как плоская конфигурация является более предпочтительной, молекулы, в которых стерические затруднения препятствуют возникновению плоской конфигурации, образуют менее стабильные карбениевые ионы. Отметим также, что мы рассматриваем случай, когда заряд полностью локализован на одном углеродном атоме. В случае протонирования ароматической молекулы можно написать аналогичную схему, но тогда заряд будет делокализован в кольцевой структуре:

(5)

Данные о протонировании ароматических углеводородов в сверхкислотных средах были впервые получены в начале 50-х годов 20 века. Установлению этих структур были посвящены многочисленные спектроскопические исследования. Теплоты протонирования метил-, этил-, изопропил- и трет- бутилбензола в сверхкислотах были определены калориметрическим методом. Установлено, что разница в теплотах протонирования трет-бутилбензола и толуола составляет 15,6 кДж/моль, а для этил- и пропилбензола она уменьшается.

**Присоединение протона к насыщенной молекуле.** Крекинг алканов в сверхкислотах является хорошим примером, иллюстрирующим присоединение протона. В этой реакции первая стадия включает протонирование алкана, сопровождаемое протолитическим крекингом или дегидрированием молекулы. Было предложено несколько изомерных структур для карбониевого иона, получаемого протонированием алкана. Взаимодействие протона с молекулой пропана было исследовано с использованием молекулярно-орбитальных расчетов, а полученные результаты сопоставлены с экспериментальными работами. Были выявлены возможные структуры промежуточных комплексов, из которых выбраны наиболее стабильные. Структуры, установленные на примере пропана можно с успехом распространить на другие алканы.

Если катализатор содержит протоны, способные взаимодействовать с алканами, возможно протекание двух реакций: образования водорода путем отрыва гидрид-иона и протолитического крекинга. Структуры, более подверженные крекингу, стабильнее, чем структуры, ведущие к образованию водорода. Поэтому при каталитическом крекинге можно ожидать образования парафинов в газовой фазе и фиксации карбениевого иона на твердой поверхности. Этот ион может затем инициировать последующие превращения по типу цепных реакций. Выделяется ли при этом водород? Неизвестно. В литературе есть сведения о выделении водорода при каталитическом крекинге на твердых катализаторах. Однако эти результаты могут быть искажены из-за одновременного протекания термических реакций, которые, как известно, продуцируют водород.

**Отрыв электрона от нейтральной молекулы.** Образование карбениевых ионов из нейтральных углеводородов в жидкой фазе долгое время было спорным. Возможность реакции RH + Н+ → R + Н2, предположенная Блохом долгое время оставалась неподтвержденной. Однако позднее было показано, что изобутан и другие третичные алканы реагируют со сверхкислотами, такими, как HF–SbF5, образуя стабильные третичные катионы;

изо-С4Н10 + Н+ → трет-С4Н9+ + Н2

Сейчас общепризнано, что центры Льюиса (L), или сильные карбениевые ионы, действительно могут реагировать с нейтральными молекулами с отщеплением гидрид-иона и образованием карбокатиона:

RH + L → R+ + LH- RH + R1+ → R+ + R1H.

Эти реакции, особенно инициирование крекинга центрами Льюиса, играют важную роль на начальных стадиях процесса.

**Гетеролитическое расщепление нейтральной молекулы** включает ее разрыв на два противоположно заряженных фрагмента. Если разрыв происходит с разрушением только ковалентной связи, образуются два свободных радикала, не имеющие заряда. Если же один из фрагментов при разрыве захватывает два электрона, образующиеся частицы приобретают электрический заряд и составляют ионную пару: RR1 → R+ + R1-.

**Реакции карбокатионов**

Независимо от способа образования карбокатиона после его возникновения возможны следующие превращения:

* изомеризация заряда,
* скелетная изомеризация,
* перенос гидрид-иона,
* перенос алкильной группы
* образование и разрыв углерод-углеродных связей.

Для каждого карбокатиона вероятность указанных реакций различна. Поэтому мы рассмотрим перечисленные процессы для того, чтобы выяснить вероятность их протекания в каждом конкретном случае.

**Изомеризация заряда** карбениевых ионов происходит путем передачи водорода вдоль углеводородной цепи. Разница в энергии для различных карбениевых ионов парафиновой цепи мала, исключая концевые углеродные атомы. В качестве примера можно привести энтальпии образования различных ионов для н-гептана.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Карбениевый ион | С1+ | С2+ | С3+ | С4+ |
| ∆Н, кДж/моль | 80,03 | 6,28 | 2,51 | 0,0 |

Наименьшая энтальпия у углеродов в середине цепи и максимальная у концевых атомов в линейной молекуле алкана. В научной литературе нет единого мнения о путях измеризации заряда в карбоний ионах, хотя энергетические расчеты показывают, что система стремится занять энергетически наиболее выгодное положение.

**Скелетная изомеризация** (изомеризаций цепи) путем перемещения метильной группы обычно приводит к образованию более разветвленных карбениевых ионов. Скорость такого процесса примерно в 1000 раз меньше, чем скорость гидридного сдвига. В качестве примера такой изомеризации можно привести 1-2 гидридный и 1-2 алкильный сдвиги:

(6)

Так как в этот механизм включен первичный карбениевый ион, действительный маршрут реакции должен протекать через иные интермедиаты, чем показано выше. Был разработан механизм, включающий в качестве интермедиатов систему протонированных циклопропановых колец. При этом удалось не только избежать образования в качестве промежуточного продукта первичного карбениевого иона, но и объяснить наблюдаемую экспериментально изомеризацию н-бутана-l-13C и н-пентана, катализируемую сверхкислотами. Установлено, что н-пентан очень быстро изомеризуется в изопентан, тогда как н-бутан подвергается медленной изомеризации в изобутан в тех же условиях. Наиболее приемлемый механизм скелетной изомеризации н-алканов идет через образование циклопропанового кольца, что было подтверждено использованием меченых атомов углерода, изотопов 13С.

**Перенос гидрид-иона** можно проиллюстрировать следующим образом:

R1–Н + R2+ → R1+ + R2+–Н.

Значение реакций такого типа обусловлено влиянием их на развитие цепного процесса, начинающегося после появления первого карбениевого иона на поверхности катализатора. Было показано |[63, 80], что реакция гидридного переноса очень быстрая, а скорость отрыва вторичного водорода третичным карбениевым ионом примерно одинакова для всех алканов нормального строения [36]. Третично-третичный гидридный перенос протекает быстрее вторично-третичного, а тот, в свою очередь, быстрее первично-вторичного [81], т. е. на скорость отрыва гидрид-иона влидют соседние группы, которые способствуют стабилизации получаемого иона [36]. В связи с этим возникает следующий важный вопрос: если карбениевый ион способен отщеплять гидрид-ион от парафина, то способен ли он реагировать с молекулярным водородом? Такая реакция деактивировала бы карбениевый ион, приводя к образованию парафина и протона, остающегося на поверхности катализатора. Расчеты по методу молекулярных орбиталей показали, что реакция может протекать в газовой фазе [27], в жидкой фазе в присутствии HF—^SbFs i[83, 84] и, вероятно, на гетерогенных кислотных катализаторах [85]. Это означает, что при каталитическом крекинге присутствие молекулярного водорода должно влиять либо на соотношение образующихся парафинов и олефинов, либо,^ что более важно, на коксообразование.

**22**