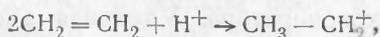
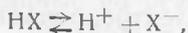


Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Я. М. ПАУШКИН, Т. П. ВИШНЯКОВА  
и М. В. КУРАШОВ

## О ПРОТОННО-ИОННОМ МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

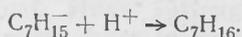
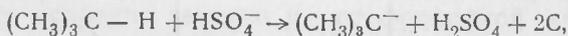
По теории кислотного катализатора механизмы реакции алкилирования и полимеризации обуславливаются способностью кислот к переносу протонов и электронов.

Теория протонно-ионной полимеризации, предложенная Витмором (1) в 1934 г., базируется на том, что протон кислоты присоединяется к двойной связи олефина, после чего образуется заряженный радикал—ион карбония, который инициирует реакцию полимеризации:



Теория иона карбония получила широкое распространение и была перенесена на реакции алкилирования.

Механизм реакции алкилирования, предложенный Чиапелла (2), основан на том, что под действием диссоциированной кислоты происходит отщепление протона и электронов от изобута, который превращается в заряженный радикал—ион карбония. Ион карбония присоединяется к двойной связи олефина:



Существует еще ряд схем механизма реакции алкилирования с ионом карбония, которые принципиально не отличаются между собой (3).

В настоящей работе была предпринята проверка протонно-ионного механизма реакции алкилирования и полимеризации.

Авторы исходили из предположения, что если катализ обуславливается протонами или ионами кислоты, то должна существовать связь между электрохимическими свойствами катализатора, как то: электропроводностью и каталитической активностью. Электропроводность обуславливается концентрацией ионов и, следовательно, чем она будет

больше, тем выше должна быть каталитическая активность кислоты, так как ионы катализуют реакцию.

Эта зависимость может наблюдаться только у безводных кислот, так как гидратированные ионы каталитически менее активны.

Удельная электропроводность при напряжении поля, равном единице, прямым образом зависит от концентрации ионов:

$$x = c(U + V),$$

где  $x$  — удельная электропроводность, т. е. величина, обратная удельному сопротивлению 1 мл электролита,  $U$  и  $V$  — подвижность ионов, которая представляет произведение скорости ионов в см/сек на их заряд.

Абсолютные значения скорости и подвижности ионов следующие:

Ион	Скорость, см/сек	Подвижность кул.-см/сек
H <sup>+</sup>	0,000324	313
F <sup>-</sup>	0,00048	46,6
1/2 SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,00070	67,9

С целью изучения протонно-ионного механизма реакции была определена удельная электропроводность ряда безводных кислот, известных как катализаторы, и сделана попытка установить взаимосвязь активности катализатора и электропроводности.

Электропроводность определялась по обычной методике: 5—6 мл электролита помещалось в стаканчик с платиновыми электродами, прибор для определения электропроводности термостатировался, и определялось удельное сопротивление электролита с помощью мостика сопротивления и звукогенератора. Удельная электропроводность находилась из соотношения:

$$x = \frac{C}{R},$$

где  $C$  — емкость сосуда,  $R$  — сопротивление.

В табл. 1 приводится характеристика катализаторов, у которых определялась электропроводность.

Таблица 1

Характеристика катализаторов (4)

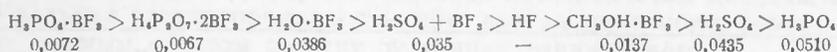
Соединение	Удельный вес	Т. кип. в °С	Содержание в F <sub>2</sub> в %
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·BF <sub>3</sub> . . . . .	1,90	разл.	41,0
H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·2BF <sub>3</sub> . . . . .	—	—	43,4
H <sub>2</sub> O·BF <sub>3</sub> . . . . .	1,77 (15°)	разл.	79,0
BF <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O . . . . .	1,62 (20°)	58—60 (1 мм)	65,4
CH <sub>3</sub> OH·BF <sub>3</sub> . . . . .	1,41	разл.	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·BF <sub>3</sub> . . . . .	1,35	"	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH·BF <sub>3</sub> . . . . .	1,24	"	—
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +BF <sub>3</sub> . . . . .	1,84	—	—
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O·BF <sub>3</sub> . . . . .	1,135 (13°)	126—127	47,2
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .	1,88	—	—

Приведенные в табл. 1 соединения являются сильными кислотами и представляют катализаторы полимеризации и алкилирования.

Ниже приводятся значения электропроводности ряда кислот-катализаторов и их характеристика в реакциях алкилирования и полимеризации.



В одной из наших работ<sup>(6)</sup> было показано, что катализаторы алкилирования и полимеризации по уменьшению активности можно расположить примерно в следующий ряд:



(во второй строке приведены соответствующие значения электропроводности), что наглядно иллюстрирует отсутствие связи между электропроводностью — концентрацией ионов в безводных электролитах — и их активностью. Это противоречит теории протонно-ионного механизма.

На основании изложенного можно сделать вывод, что каталитическое действие кислот в реакциях алкилирования и полимеризации не связано с концентрацией ионов кислоты и, следовательно, с образованием ионов карбония, а, по видимому, может быть объяснено комплексообразующим механизмом, подобно хлористому алюминию, так как сильные кислоты имеют ярко выраженный электрополярный характер и, следовательно, склонность к образованию комплексов.

Поступило  
19 VII 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. C. Whitmore, Ind. Eng. Chem., **26**, 94 (1934). <sup>2</sup> F. Ciapetta, *ibid.*, **37**, 12, 1210 (1945). <sup>3</sup> F. C. Whitmore and N. C. Cook, Mechanism of Organic Reactions. The Science of Petroleum, London—New York, 1950. <sup>4</sup> А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин, Усп. хим., **6**, 664 (1947). <sup>5</sup> А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин, Соединения фтористого бора как катализаторы в реакциях алкилирования, полимеризации и конденсации, М., 1947. <sup>6</sup> Я. М. Паушкин, ЖПХ, № 12, 1199 (1948).