

УДК 547.51:547.59

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ДИЦИКЛОПЕНТЕНА В ПРОЦЕССЕ ГИДРИРОВАНИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

© 2016 г. Н. В. Верещагина, Т. Н. Антонова, А. А. Ильин, Ж. В. Чиркова

*Ярославский Государственный технический университет*

*E-mail: antonovt@ystu.ru*

Поступила в редакцию 15.01.2015 г.

Изучены особенности и закономерности реакции гидрирования дициклопентадиена (трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декадиена-3,8) в дициклопентен (трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]децен-3) водородом в жидкой фазе в мягких условиях при атмосферном давлении с использованием тонкодисперсного катализатора – 1% Pd/C. Определены кинетические параметры, характеризующие влияние природы растворителя, концентрации катализатора и температуры на скорость поглощения водорода в процессе гидрирования. Для обоснования последовательности насыщения двойных связей дициклопентадиена в рамках механизма гетерогенного катализа сопоставлена их реакционная способность. Показано, что в присутствии ряда функционально-замещенных ароматических соединений, как стабилизирующих добавок, выход целевого дициклопентена повышается до 98.5–99 мол. % при полной конверсии дициклопентадиена. Структура дициклопентадиена и продукта его гидрирования – дициклопентена – подтверждена спектральными методами.

**Ключевые слова:** дициклопентадиен, дициклопентен, жидкофазное гидрирование, тонкодисперсные катализаторы, реакционная способность двойных связей.

**DOI:** 10.7868/S0028242115060192

Дициклопентен, как целевой продукт гидрирования дициклопентадиена, может быть успешно использован в синтезе кислородсодержащих продуктов различной функциональности индивидуальной структуры, что особенно важно для получения биологически активных и лекарственных средств на их основе. Кроме того, кислородсодержащие производные дициклопентена представляют интерес для получения полимерных, жидкокристаллических и других материалов [1–4].

Гидрирование дициклопентадиена с целью получения дициклопентена (дигидродициклопентадиена) и дициклопентана (тетрагидродициклопентадиена) изучалось многими авторами с использованием катализаторов платиновой группы, а также никелевых катализаторов [4–12] в растворителях различной природы [5, 7, 8], главным образом, при повышенном давлении водорода (до 10 МПа) [5–11]. Так, в работе [5], указывается, что повышение давления от 0.5 до 2.0 МПа при гидрировании дициклопентадиена на палладиевой черни приводит к повышению скорости процесса. Дальнейшее повышение давления до 4.0 МПа, наоборот, снижает скорость в 4 раза. Как показывают результаты этой работы и отмечается Агно Вейр [6], повышение давления водорода оказывает негативный эффект на селективность этой реакции. Соотношение продуктов гидрирования – дигидродициклопентадиена и тетрагидродициклопентадиена –

при использовании палладиевого катализатора с размером частиц 5–7 нм (нано-катализатор) может изменяться в пределах от 7 : 1 до 1 : 8 в зависимости от используемого давления.

В то же время указывается [1], что при гидрировании дициклопентадиена в условиях атмосферного давления с использованием нанесенных палладиевых катализаторов как тонкодисперсных, так и формованных, выход целевого дициклопентена может достигать 92 мол. % и соотношение дигидродициклопентадиен (дициклопентен) : тетрагидродициклопентадиен (дициклопентан) при этом составляет 11.5 : 1. Использование тонкодисперсных катализаторов удобно при реализации процесса на практике. При интенсивном перемешивании трехфазная система газ-жидкость-твердый катализатор находится в состоянии псевдогомогенности, что обеспечивает кинетический режим протекания реакции [13, 14].

В настоящей работе представлены результаты изучения закономерностей образования дициклопентена в процессе гидрирования дициклопентадиена при атмосферном давлении с использованием тонкодисперсного 1% Pd/C.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрирование дициклопентадиена водородом в жидкой фазе осуществляли в присутствии ката-

лизатора – тонкодисперсного 1% Pd/C – предоставленного ООО “ВНИПИМ”, г. Тула, на волюмометрической установке замкнутого типа, а также в проточной системе в избытке водорода. Опыты оценивались по количеству поглощенного водорода и содержанию продуктов реакции в реакционной смеси, которые анализировали методом ГЖХ. Полученные данные позволяют рассчитать эффективную скорость поглощения водорода, степень превращения (конверсию) дициклопентадиена, выход продуктов реакции в расчете на поглощенный водород или израсходованный дициклопентадиен. Хроматографический анализ проводили на приборе Хроматэк-Кристалл 5000.2, имеющем капиллярную колонку серии CR-5, длиной 30 м и диаметром 0.32 мм, заполненную смесью 5% фенил- и 95% диметилполиоксана с толщиной пленки 0.5 мкм. Температура испарителя 220°C, температура колонки 70–160°C, скорость подъема температуры 10°C/мин. Скорость газа-носителя (азот) 60 см<sup>3</sup>/мин.

Структура исходного дициклопентадиена (эндо-трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декадиена-3,8) и продукта его гидрирования – дициклопентена (трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]децена-3) подтверждена спектральными методами. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H регистрировали на приборе “Bruker DRX\_500” для растворов в DMSO-d<sub>6</sub> при 30°C. В качестве эталона для отсчета химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов растворителя в протонных спектрах ( $\Delta\delta_{\text{H}}$  2.50 м.д.).

Дициклопентен (трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]децен-3). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 1.26–1.16 (m, 4 H), 1.38 (1 H d.t.,  $J = 9.1$  Hz,  $J = 1.6$  Hz H-10'), 1.46 (1 H d.t.,  $J = 9.1$  Hz,  $J = 1.6$  Hz H-10), 2.11 (br. s., 1 H), 2.16 (2 H, d.d.d.  $J = 9.3$  Hz,  $J = 4.2$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, H-5), 2.27 (br. s., 1 H), 2.48 (1 H, d.d.d.,  $J = 9.3$ ,  $J = 4.2$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, H-6), 2.97 (1 H, d.d.d.,  $J = 2.4$  Hz,  $J = 2.5$  Hz,  $J = 4.6$  Hz, H-2), 5.56 (1 H, d.d.d.d.,  $J = 5.8$ ,  $J = 4.6$  Hz,  $J = 2.2$  Hz,  $J = 0.8$  Hz H-3), 5.67 (1 H, d.d.d.,  $J = 5.8$ ,  $J = 4.2$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, H-4).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кинетические кривые поглощения водорода в процессе гидрирования дициклопентадиена в растворителях различной природы (2-пропанол, циклооктан, толуол).

Согласно представленным данным (рис. 1), скорость гидрирования дициклопентадиена имеет меньшее значение в растворе толуола, наибольшее – в растворе 2-пропанола. Скорость поглощения водорода в 2-пропанолу велика настолько, что он не является дифференцирующим растворителем при гидрировании двойных связей. Двойные связи дициклопентадиена в этом растворителе гидрируются последовательно, но непрерывно, практически с одинаковой скоростью (рис. 1, кривая 1). В то же

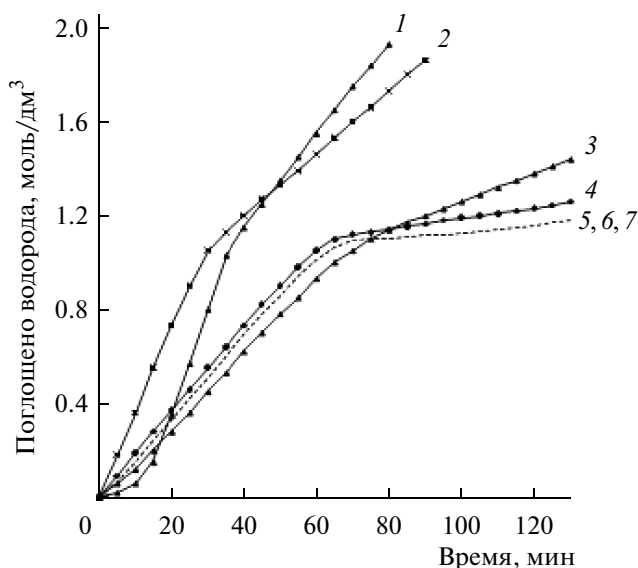


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения водорода в процессе гидрирования дициклопентадиена  $S_{\text{кат}} = 4$  г/дм<sup>3</sup>,  $C_0, \text{ дпд} = 1.04$  моль/дм<sup>3</sup>, температура 333 К. Растворители: 1 – 2-пропанол (313 К), 2 – циклооктан, 3 – циклооктан (323 К), 4 – толуол, 5–7 – толуол с добавками ионола (5), N,N-диметил-*n*-фенилендиамин (6), гидрохинона (7) в количестве 1% от  $S_{\text{кат}}$ .

время при насыщении двойных связей дициклопентадиена в растворе циклооктана и толуола кинетические кривые поглощения водорода имеют отчетливо выраженные участки, соответствующие гидрированию двойной связи дициклопентадиена, а затем двойной связи дициклопентена.

Скорость поглощения водорода при гидрировании двойной связи дициклопентадиена, рассчитанная по данным рис. 1, превышает скорость насыщения двойной связи дициклопентена как в толуоле (в 6.7 раза), так и в циклооктане (в 2.4 раза) (табл. 1).

Необходимо отметить, что при гидрировании в толуоле имеет место некоторый промежуток времени, в течение которого поглощение водорода практически отсутствует (рис. 1, кривая 4). Это говорит о толуоле, как дифференцирующем растворителе, и его преимуществе при выборе растворителя для селективного гидрирования дициклопентадиена в дициклопентен вполне очевидно. Последовательность образования продуктов реакции в процессе гидрирования дициклопентадиена в растворе толуола представлена на рис. 2.

Полученное соотношение в скоростях гидрирования двойных связей дициклопентадиена подтверждается результатами отдельного гидрирования дициклопентадиена в дициклопентен (дигидродициклопентадиен) и дициклопентена в дициклопентан (тетрагидродициклопентадиен) при их равной начальной концентрации в растворе толуола на 1% Pd/C (рис. 3а, б, табл. 1).

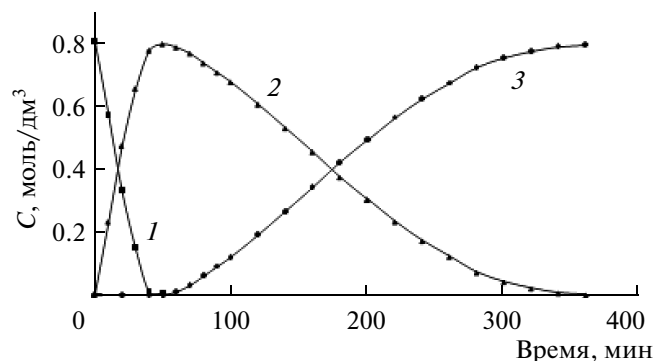
**Таблица 1.** Соотношение скоростей реакции гидрирования двойных связей дициклопентадиена и дициклопентена в зависимости от природы растворителя

Растворитель	T, К	Скорость гидрирования двойной связи ДЦПД ( $W_{эф1}$ ), моль/(дм <sup>3</sup> мин)	Скорость гидрирования двойной связи ДЦП ( $W_{эф2}$ ), моль/(дм <sup>3</sup> мин)	$\frac{W_{эф1}}{W_{эф2}}$
Циклооктан	323	0.0163	0.0074	2.20
Циклооктан	333	0.0343	0.0142	2.42
Толуол	333	0.0188	0.0028	6.71; 6.48*
Толуол	343	0.0333*	0.0050*	6.65*

\* По данным рис. 3б.

Таким образом, соотношение скоростей насыщения двойных связей дициклопентадиена в бициклопентеновом фрагменте его молекулы и дициклопентена в пятичленном цикле зависит от природы растворителя, но не зависит от начальной концентрации гидрируемого соединения в исходном растворе и температуры реакции.

Для подтверждения полученных экспериментальных данных о преимущественном гидрировании двойной связи бициклопентенового фрагмента молекулы дициклопентадиена проведена сопоставительная оценка реакционной способности двойных связей гидрируемых углеводородов квантово-химическим методом (DFT-моделирование) в базисе *ab initio*/6-31 G\*\*. В качестве индекса реакционной способности двойных связей использовался электростатический член уравнения Клопмана ( $I = |q_1 \cdot q_2|/l$ ). Он рассчитывался, исходя из значений зарядов атомов углерода при двойных связях с учетом их длины [15]. Результаты моделирования, характеризующие свойства двойных связей представлены в табл. 2.



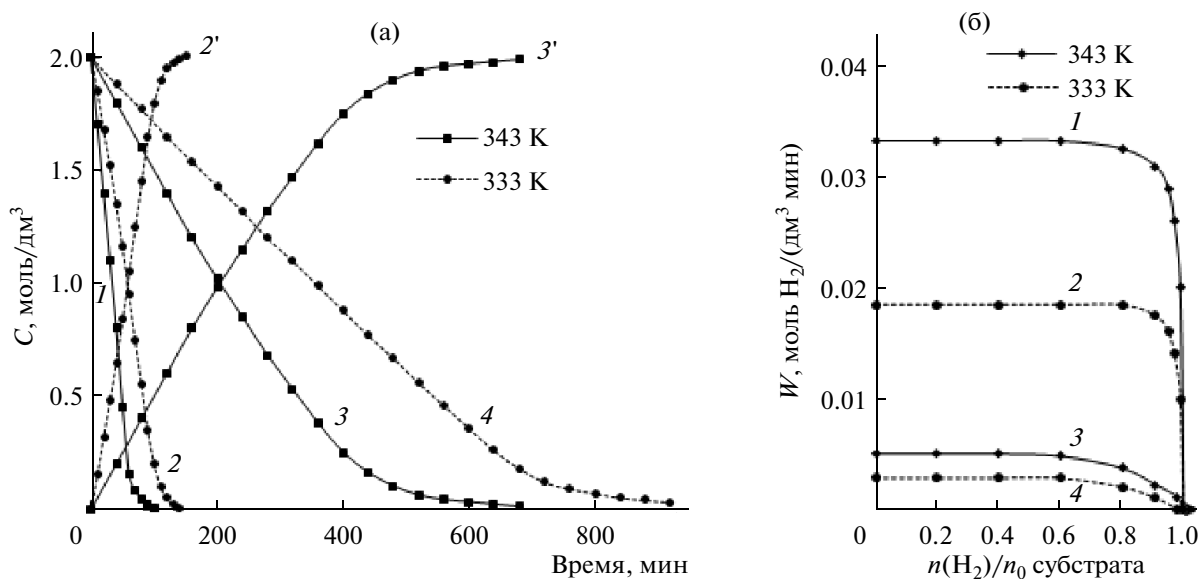
**Рис. 2.** Кинетические кривые расходования и накопления продуктов в процессе гидрирования дициклопентадиена. Растворитель — толуол,  $C_0$  ДЦПД = 0.8 моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{кат}$  = 4 г/дм<sup>3</sup>, температура 338 К. 1 — дициклопентадиен, 2 — дициклопентен, 3 — дициклопентан.

Как следует из данных табл. 2, для исходного трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декадиена-3,8 зарядовый член по Клопману имеет меньшее значение для двойной связи бициклопентенового (норборненового) фрагмента молекулы (положение 8–9). Следовательно, эта двойная связь отличается меньшим порядком в отношении образующих ее электронов, то есть регидрирована, и, соответственно, большей реакционной способностью в реакции гидрирования по сравнению с двойной связью этой молекулы в положении 3–4, а также двойной связью дициклопентена (величина  $1/I$ , таблица 2).

Тот факт, что при селективном восстановлении неизменной остается двойная связь между атомами углерода C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> молекулы трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декадиена-3,8 подтверждается спектральными данными (ЯМР-, COSY-спектры).

Подобные квантово-химические расчеты в базисе V3LYP/6-31G\* проводились ранее авторами работы [10] для объяснения особенностей гидрирования дициклопентадиена в дициклопентан (тетрагидродициклопентадиен) на скелетном никелевом катализаторе (SRNA-4) под давлением водорода 1.5 МПа. Результаты этих расчетов в своем сочетании позволили авторам указать на преимущество в реакционной способности двойной связи норборненового фрагмента молекулы дициклопентадиена. Тем не менее, в этой работе в качестве промежуточных продуктов гидрирования (интермедиатов) образуются как 3,4-дигидродициклопентадиен, так и 8,9-дигидродициклопентадиен, которые затем параллельно гидрируются в тетрагидродициклопентадиен, но двойная связь норборненового фрагмента в дигидродициклопентадиене исчезает с большей скоростью. Согласно приведенным данным [10], никелевый катализатор не является избирательным в процессе гидрирования двойных связей дициклопентадиена по сравнению с используемым нами палладиевым катализатором (1% Pd/C).

На рис. 4 а представлена зависимость скорости поглощения водорода в процессе гидрирования дициклопентадиена в дициклопентен от концентрации катализатора. Ее изменение в интервале

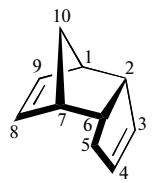
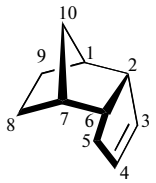
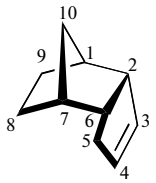


**Рис. 3.** (а) Кинетические кривые расходования субстрата в процессе гидрирования дициклопентадиена в дициклопентен (1, 2) и дициклопентана в дициклопентан (3, 4), а также накопления дициклопентена (2') и дициклопентана (3'); (б) скорость процесса в зависимости от температуры реакции. Растворитель – толуол,  $C_0 = 2.0$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{кат} = 4$  г/дм<sup>3</sup>.

2–7 г/дм<sup>3</sup>, независимо от природы растворителя (толуол, 2-пропанол), приводит к пропорциональному повышению скорости реакции, что свидетельствует о первом порядке изучаемой реакции по катализатору. В то же время, скорость гидрирования

дициклопентадиена не зависит от его начальной концентрации в растворе (рис. 4а) и, таким образом, порядок этой реакции по исходному реагенту нулевой. Продолжительность реакции нулевого порядка до ее завершения пропорциональна началь-

**Таблица 2.** Энергетические характеристики дициклопентадиена и дициклопентена и индексы реакционной способности их двойных связей

Гидрируемые углеводороды	Общая энергия, ккал/моль (а.у.)	Энергия отталкивания ядер, ккал/моль	$\Delta H_{обр.}$ , ккал/моль	Длина связи, $l$ , нм	Величина заряда на атомах углерода, $q$	$I \times 10^3$	$1/I \times 10^{-3}$
 Дипольный момент (общий) 0.1020	-241180.4	336271.7	-2290.24	-C <sub>8</sub> =C <sub>9</sub> - 0.13221	C <sub>8</sub> . 0.009 C <sub>9</sub> . 0.015	-C <sub>8</sub> =C <sub>9</sub> - 0.1020	-C <sub>8</sub> =C <sub>9</sub> - 0.9793
 Дипольный момент (общий) 0.1396	(-384.345)			-C <sub>3</sub> =C <sub>4</sub> - 0.13194	C <sub>3</sub> . -0.024 C <sub>4</sub> . 0.007	-C <sub>3</sub> =C <sub>4</sub> - 1.273	-C <sub>3</sub> =C <sub>4</sub> - 0.7854
 Дипольный момент (общий) 0.1396	-242732.2	352581.8	-2421.76	-C <sub>3</sub> =C <sub>4</sub> - 0.13223	C <sub>3</sub> . -0.0125 C <sub>4</sub> . -0.0125	-C <sub>3</sub> =C <sub>4</sub> - 1.1816	-C <sub>3</sub> =C <sub>4</sub> - 0.8463

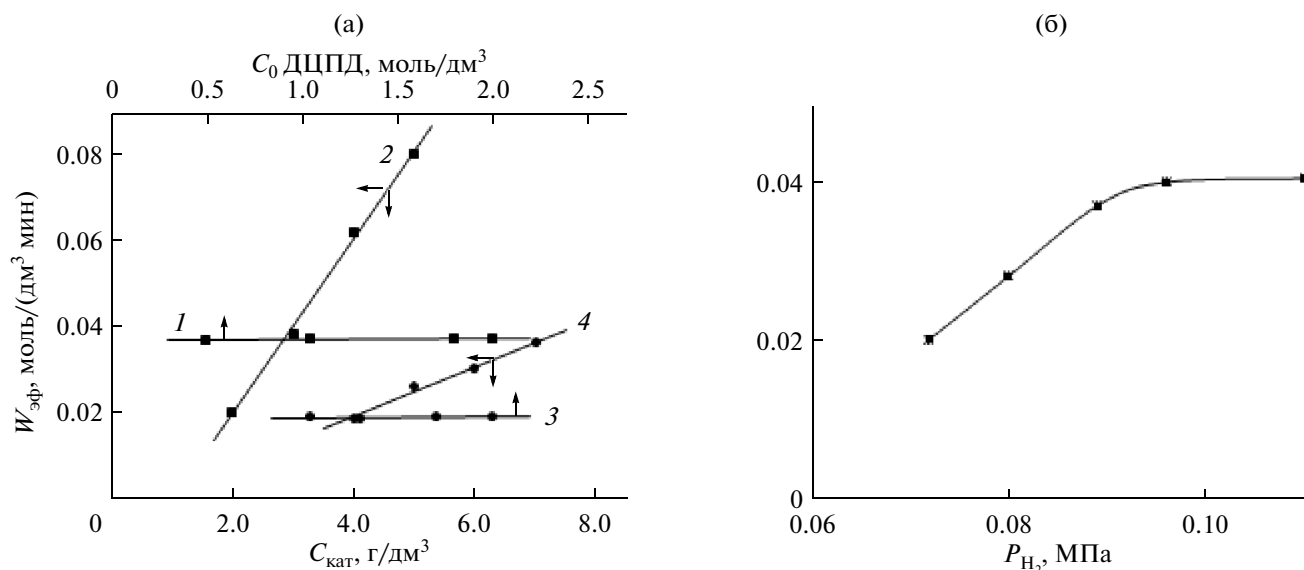


Рис. 4. Зависимость скорости поглощения водорода от начальной концентрации дициклопентадиена, концентрации катализатора (а) и парциального давления водорода (б). Растворители: 1, 2 – 2-пропанол; 3, 4 – толуол.

ной концентрации субстрата в растворе. Тем не менее, для получения дициклопентена целесообразно использовать достаточно концентрированные растворы дициклопентадиена в толуоле (30 мас. дол. %; 2.10 моль/дм<sup>3</sup>). В этом случае может быть повышена производительность оборудования при возможной реализации данного процесса.

На скорость процесса гидрирования оказывает влияние парциальное давление водорода в системе и эффективность перемешивания реакционной смеси. С увеличением парциального давления водорода в азото-водородной смеси в пределах 0.06...0.090 МПа скорость гидрирования пропорционально возрастает (рис. 4б). Эта пропорциональность имеет характер насыщения, что достигается при давлении водорода 0.095...0.11 МПа,

Таблица 3. Кинетические параметры процесса гидрирования дициклопентадиена в дициклопентен

$T$ , К	$W_{\text{эф}}$ , моль/(дм <sup>3</sup> мин)	$E_{\text{эф}}$ , кДж/моль	$\gamma$
Циклооктан			
313	0.008	$63.8 \pm 3.2$	2.09
323	0.016		
333	0.035		
Толуол			
323	0.0096	$52.1 \pm 2.6$	1.76
328	0.0134		
333	0.0184		
338	0.0216		

то есть, когда давление в системе близко к атмосферному. По-видимому, при атмосферном давлении при использовании тонкодисперсного катализатора процесс гидрирования дициклопентадиена протекает в отсутствие не только внутридиффузионных, но и внешнедиффузионных торможений, то есть в кинетическом режиме.

Вычисленное значение эффективной энергии активации реакции гидрирования дициклопентадиена в дициклопентен зависит от природы растворителя и находится в пределах 52–64 кДж/моль (табл. 3). Полученные данные свидетельствуют о том, что реакция гидрирования дициклопентадиена в дициклопентен в изученных условиях по своим кинетическим параметрам может быть отнесена к III типу реакций гидрогенизации (классификация Сокольского) [16, 17], где лимитирующей стадией является активация водорода на поверхности катализатора.

В ряде работ по гидрированию дициклопентадиена [7–10] эффективная энергия активации насыщения его двойных связей по своему значению заметно ниже:  $E_{1\text{ст}} = 3.19\text{--}24.7$  кДж/моль,  $E_{2\text{ст}} = 12.20\text{--}40.9$  кДж/моль. Как указывается Д.В. Сокольским [16], существенное различие в значениях энергии активации реакции гидрирования вполне допустимо, поскольку гидрирование одного и того же соединения при широком варьировании условий (катализатор, температура реакции, растворитель, давление водорода) может протекать по разным, чаще соседним механизмам.

Поскольку дициклопентадиен – ненасыщенный углеводород, способный к полимеризации, для его стабилизации в условиях гидрирования в

растворе толуола с целью повышения выхода целевого дициклопентена использовались некоторые функционально-замещенные ароматические соединения в количестве 1–5 мас. дол. % в расчете на взятый катализатор 1% Pd/C. В качестве таких соединений применялись *n*-оксидифениламин, гидрохинон,  $\beta$ -нафтиламин, N,N-диметил-*n*-фенилендиамин, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол), которые являются ингибиторами радикально-цепных процессов. Стабилизирующие добавки, независимо от их структуры, не оказывают влияния на скорость гидрирования двойных связей дициклопентадиена, а затем дициклопентена (рис. 1, кривые 5–7), но способствуют повышению селективности образования дициклопентена (трицикло[5.2.1.0<sup>2.6</sup>]децена-3) с 92% [1], до 98.5–99 мол. % при практически полной конверсии дициклопентадиена [2]. По-видимому, вводимые соединения способны модифицировать поверхность катализатора и, как следствие, усиливать дифференцирующие свойства толуола при последовательном насыщении двойных связей.

Таким образом, последовательное насыщение двойных связей в процессе гидрирования дициклопентадиена (эндо-трицикло[5.2.1.0<sup>2.6</sup>]децена-3.8) на 1 % Pd/C с дифференциацией скоростей их насыщения обеспечивает селективное образование дициклопентена (трицикло[5.2.1.0<sup>2.6</sup>]децена-3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антонова Т.Н., Абрамов И.А., Фельдблюм В.Ш., Абрамов И.Г., Данилова А.С. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 5. С. 386 [Petrol. Chemistry. 2009. V. 49. № 5. P. 366].
2. Пат. 2459793 РФ // Б.И. 2012. № 24. С. 5.
3. Верещагина Н.В., Антонова Т.Н., Абрамов И.Г., Копушкина Г.Ю. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 3. С. 207 [Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 3. P. 207].
4. Пат. 3629221 США // РЖХим. 1972. 21. С. 39.
5. Уалиханова А., Темирбулатова А.Е., Майлюбаев Б.Т. // Нефтехимия. 1990. Т. 30. № 4. С. 458.
6. Behr A., Manz V., Lux A., Ernst A. // Catalysis Letters. 2013. V. 143. № 3. P. 241.
7. Skala D., Hanika J. // Petroleum and Coal. 2003. V. 45. P. 105.
8. Hao M., Yang B., Wang H., Qi G.L.S. // J. Physical Chemistry. A. 2010. V. 114. № 11. P. 3811.
9. Liu G., Mi Z., Wang L., Zhang X. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2005. V. 44. № 11. P. 3846.
10. Zou J.-J., Zhang X., Kong J., Wang L. // Fuel. 2008. V. 87. P. 3655.
11. Пат. 7078577 США // РЖХим. 2007. 11. С. 9.
12. Skala D., Hanika J. // Chem. Papers. 2008. V. 62. № 2. P. 215.
13. Stefoglo E., Jurkova O., Kornilova V. // Chem. reaction engineering. 1987. V. 2. P. 518.
14. Стефогло Е.Ф. Газожидкостные реакторы с суспендированным катализатором. Новосибирск: Наука, 1990. 232 с.
15. Клопман Г. Реакционная способность и пути реакций. М.: Мир, 1977. 383 с.
16. Сокольский Д.В. // Механизмы катализа. Ч. I. Природа каталитического действия. Новосибирск: Наука, 1984, С. 87.
17. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 304 с.