

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ИЗОМЕРИЗАЦИИ
ТРИЦИКЛОУНДЕКАНОВ

*Н. С. Воробьева, О. А. Арефьев, Т. И. Пехк,
Ю. В. Денисов, Ал. А. Петров*

Низкотемпературная жидкофазная изомеризация трициклических углеводородов привлекает в последнее время большое внимание, особенно благодаря разработке методов получения углеводородов ряда адамантана. Интерес к этой реакции связан также с исследованием химического состава нефти и с решением проблемы нефтеобразования [1]. В литературе имеются работы по исследованию изомеризации трицикланов состава $C_{10}-C_{14}$, которые были посвящены главным образом выяснению скоростей образования углеводородов ряда адамантана, а также определению связи между строением исходных углеводородов и составом образующихся алкиламантанов [2].

Значительно меньше исследованы особенности взаимопревращения самих трициклических систем. Между тем в ряде случаев образование углеводородов ряда адамантана протекает весьма сложно и многостадийно, что было, в частности, показано на трициклоалканах состава $C_{12}-C_{14}$ [3]. Шляйер [4] представил многочисленные промежуточные структуры углеводородов, которые могут образовываться при изомеризации трицикло[5.2.1.0⁶]декана в адамантан. Однако в опытах эти углеводороды получены не были, на основании чего сделано заключение о прямом превращении исходного углеводорода в адамантан. Подобные же результаты были получены при изомеризации в адамантан трицикло[5.2.1.0^{4,10}]- и трицикло[4.2.1.4⁹]деканов [5].

Совершенно иная картина была обнаружена нами при изомеризации трициклоундеканов, превращение которых в метиладамантаны протекает весьма своеобразно с образованием практически одинаковой смеси промежуточных углеводородов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы кинетика и особенности превращения пяти специально синтезированных незамещенных трициклоундеканов различного строения. Синтез некоторых из них рассмотрен в работах [6, 7]. Изомеризацию проводили при 30° С в условиях, неоднократно описанных ранее [8]. В качестве катализатора использован 5%-ный раствор бромистого алюминия в *n*-гексане. В опытах определяли состав катализата на различных стадиях превращения исходного углеводорода, а также относительную константу скорости их изомеризации (за единицу всюду взята константа скорости изомеризации этилциклогексана). Проводили также графическую обработку кинетических данных, в том числе и экстраполяцию состава продуктов реакции к нулевой степени превращения. Эта операция позволяла выделять продукты реакции, образующиеся по параллельной и по последова-

е константы скоростей изомеризации и времени удерживания исходных углеводородов и продуктов их изомеризации

Исходные углеводороды	Структура	k _{отн}	№ пика на хроматограмме	Относительное время удерживания
трицикло[6.2.1.0 ^{2,7}]ундекан экзо		40	8	153,0
трицикло[5.3.1.0 ^{2,6}]ундекан экзо		20	7	147,0
трицикло[5.2.2.0 ^{2,6}]ундекан		800	11	173,0
трицикло[6.2.1.0 ^{2,6}]ундекан экзо андо		200 1000	9 12	162 179
трицикло[6.3.0.0 ^{3,7}]ундекан экзо *		40	6	141,0
трицикло[5.3.1.0 ^{3,8}]ундекан (гомонзотвистан)		10	10	168,0
трицикло[5.3.1.0 ^{1,5}]ундекан (норцедран)		30	4	123,5
трицикло[6.3.0.0 ^{1,5}]ундекан		10	2	100
не идентифицирован **	—	—	3	115
не идентифицирован	—	—	13	185
Метиладмантан	—	—	1	100
Метиладмантан	—	0,5	5	138,5

углеводородов IV, V, VIII будет рассмотрен особым образом. Углеводород IX образуется лишь при изомеризации углеводорода I, возможно, что он возникает путем перегруппировки Байдера — Мюррейна и содержит структуру, характерной для исходного углеводорода.

тельной схемат. Особый интерес представлял состав изомеризатов в начальные этапы реакции, когда образование углеводородов ряда адамантана не превышает еще 5—10%. Состав таких изомеризатов показан на рис. 1. Данные по относительным скоростям изомеризации различных трициклоундеканов, а также относительные времена удерживания как исходных соединений, так и продуктов реакции, приведены в табл. 1. Рассмотрение особенностей состава промежуточнообразующихся углеводородов (рис. 1) приводит к заключению, что независимо от строения исходных углеводородов все они претерпевают превращение главным образом в смесь незамещенных трициклоундеканов VI—VIII, среди которых заметно преобладает кинетически наиболее устойчивый углеводород: трицикло[5.3.1.0^{3,8}]ундекан, получивший название гомонзотвистан (VI). Синтез этого углеводорода описан в работе [9]. Образование гомонзотвистана в качестве главного промежуточного продукта при изомеризации различных трициклоундеканов является несколько неожиданным, так как соединение это, имеющее два шестичленных кольца в форме ванны, не должно, казалось бы, обладать особой термодинамической устойчивостью. Вероятно, большое значение имеет кинетическая стабильность гомонзотвистанного иона карбония, тем более что гомонзотвистан является практически единственным из трициклоундеканов, образованных только шестичленными циклами. К тому же молекула гомонзотвистана совершенно лишена внутренних искажений валентных углов. Следует отметить высокую термическую устойчивость гомонзотвистана, претерпевающего destruction лишь при длительном нагреве выше 400°. Высокая термическая устойчивость гомонзотвистана хорошо соответствует большой величине молекулярного иона

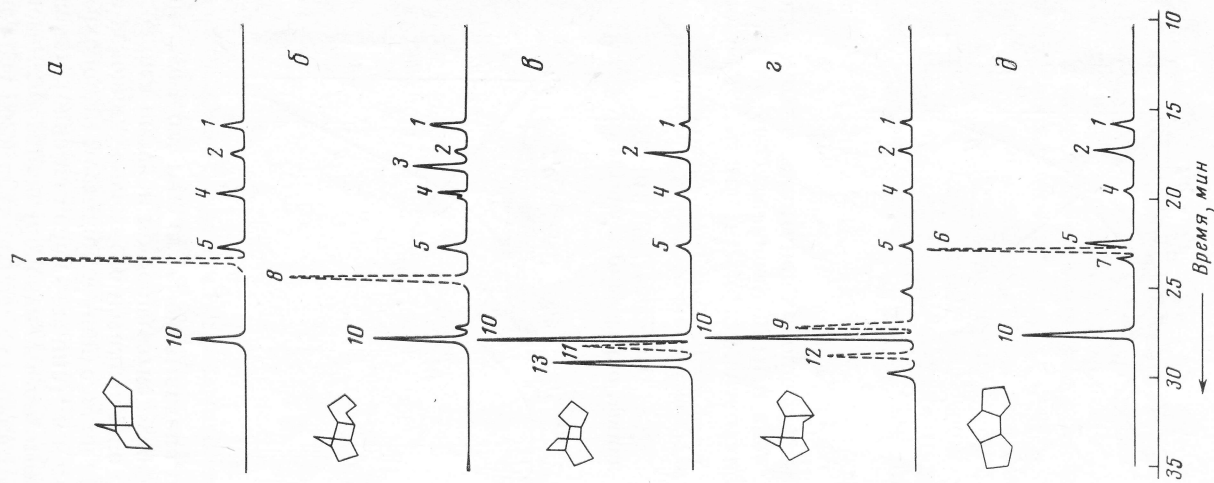
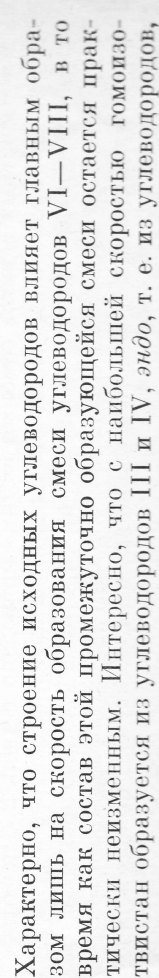
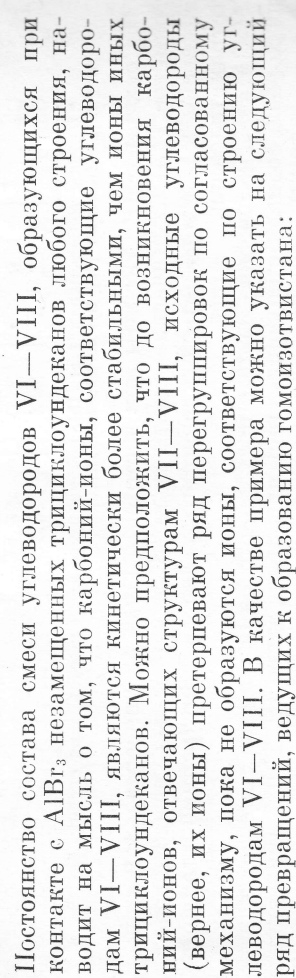


Рис. 1. Хроматограммы изомеризатов (в начальные этапы образования углеводородов ряда адамантана).

Капиллярная колонка со скеланом; температура анализа 135°. Исходные углеводороды отмечены пунтиром. а — трицикло[5.3.1.0^{2,6}]ундекан; б — трицикло[6.2.1.0^{2,7}]ундекан; в — трицикло[5.2.2.0^{2,6}]ундекан; г — трицикло[6.2.1.0^{2,6}]ундекан; д — трицикло[6.3.0.0^{3,7}]ундекан; е — трицикло[5.3.1.0^{3,8}]ундекан. Расшифровка пиков приведена в табл. 1

Таким образом, превращения исходных углеводородов I—V в метил-адамантаны могут быть представлены следующей схемой (цифры над стрелками обозначают относительные константы скоростей соответствующих превращений):



Кроме гомоизотистана при изомеризации трицикланов I—V всегда образуется углеводород VII (который может быть назван нормоцетраном) и углеводород VIII, оказавшийся идентичным синтезированному нами трицикло[6.3.0.0^{4,5}]ундекану. Образующаяся по параллельной схеме «квазиравновесная» смесь соединений VI—VIII затем медленно превращается в 1-метил- и 2-метиладамантанов. Возникновение углеводородов VI—VIII параллельному пути и следующее затем консекutiveное образование адамантанов хорошо видно на рис 2 и 3, где представлена кине-

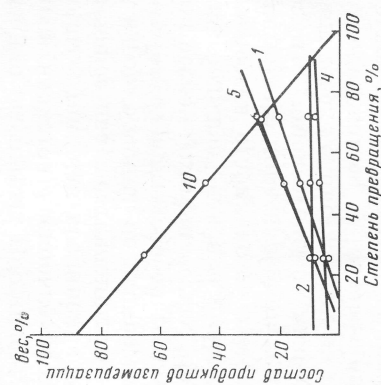


Рис. 4

Рис. 3. Кинетика изомеризации трицикло [5.2.0^{2,6}] ундекана

ции всех исследованных углеводородов несколько более сложное претерпевал трицикло[5.2.2.0^{2,6}]ундекан, который в отличие от

которых характерна ваннообразная конформация одного из шести-членных колец [12]. Высокая скорость образования гомоизовистана и норцедрана из более доступных углеводородов I и III может быть использована для их препаративного получения.

Из изомеризатов этих углеводородов путем препаративной газовой хроматографии были выделены гомоизовистан (VI) и норцедран (VII). Анализ из этих углеводородов оказался кристаллическим веществом с т.пл. 59° (по данным [9] т.пл. гомоизовистана 57—59°), второй — жидкий, т. кип. 90/12 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4883.

Для доказательства строения полученных в результате изомеризации углеводородов нами использованы спектры ЯМР на ядрах ^{13}C , а также ИК-спектры.

Сравнение экспериментальных и расчетных сдвигов ядер ^{13}C гомоизовистана

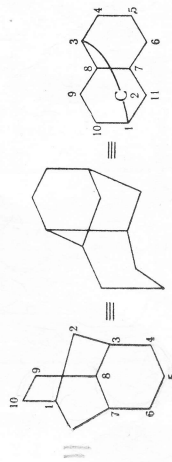


Таблица 2

Углеродные атомы	Экспериментальные данные		Расчетные химические сдвиги	Учитываемые параметры *
	данная работа	литерат. данные [9]		
C ₍₁₎	24,7 СН	24,7	23,9	—
C _{(2), (11)}	31,8	31,8	29,3	$\beta + \gamma_{\text{нп}}$
C _{(3), (7)}	30,8 СН	30,8	31,4	$\alpha + \beta + \gamma + 3V_g + V_t$
C _{(4), (6)}	32,3	32,3	32,7	$2\alpha + 3\beta + 3V_g$
C ₍₅₎	45,2	45,1	48,7	$2\alpha + 2\beta + 2V_g + \gamma_{\text{нп}} + \gamma_{2\text{нп}} + 1$
C ₍₈₎	33,4 СН	33,0	33,2	$2\beta + 2V_g + 2V_t$
C ₍₉₎	27,0	27,0	26,0	
C ₍₁₀₎	26,2	26,2	26,0	

* Учтены только параметры [15], необходимые для сопоставления скелета бицикло[2.2.2]октана [16] и гомоизовистана.

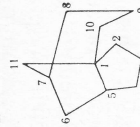
Спектры ЯМР ^{13}C сняты при частоте 15,1 мГц на универсальном спектрометре [13]. Химические сдвиги ядер ^{13}C в изучаемых углеводородах измерены в растворе четыреххлористого углерода. Внутренний стандарт — тетраметилсилан.

Спектроскопические данные полученного нами образца гомоизовистана хорошо совпали с опубликованными в литературе [9, 10]. Химические сдвиги ядер ^{13}C практически идентичны сдвигам, приведенным в работе [10], где сигналы, однако, остались неотнесенными. В настоящей работе сигналы ядер ^{13}C отнесены, основываясь на параметрах, полученных ранее при исследовании химических сдвигов метилдекалинов [14], перигидрограценов и пергидрофенантронов [15]. Гомоизовистан можно также характеризовать как триметиленпроизводное бицикло[2.2.2]октана, химические сдвиги ядер ^{13}C которого известны [16]. Сравнение экспериментальных и расчетных сдвигов гомоизовистана приведено в табл. 2. При отнесении линий, кроме того, использованы данные спектра, снятого в режиме ненастроенным полем развязки от протонов (определение СН- и СН₂-групп). При отнесении сигналов C₍₉₎ и C₍₁₀₎ учтен также параметр $\beta_2\gamma_1$ [1], который должен привести к слабому сдвигу C₍₉₎ по сравнению

(10).

Таблица 3

Химические сдвиги ядер ^{13}C трицикло[5.3.1.0^{1,5}]ундекана (норцедран);



C₍₂₎, C₍₃₎, C₍₄₎ имеет экзо-конфигурацию

Углеродные атомы	Экспериментальные данные	Расчетные химические сдвиги ядер ^{13}C	Углеродные атомы	Экспериментальные данные	Расчетные химические сдвиги ядер ^{13}C
C ₍₁₎	52,9	50	C ₍₇₎	37,3	36,2
C ₍₂₎	39,2	41	C ₍₈₎	32,5	32,1
C ₍₃₎	26,9	25	C ₍₉₎	21,4	20,4
C ₍₄₎	35,8	35	C ₍₁₀₎	21,4	20,4
C ₍₅₎	47,5	48	C ₍₁₁₎	44,4	43
C ₍₆₎	38,8	38			

Таблица

Масс-спектроскопическое исследование некоторых продуктов реакций

m/e	Гомоизовистан		Углеводород X	Норцедран VII	Гомоизовистан		Углеводород VII
	насто-ящая работа	литерат. данные [9]			насто-ящая работа	литерат. данные [9]	
150 (молекулярный ион)	100	100	98,7	93	36,2	33,0	60,0
135	20,5	14	29,0	81	37,8	—	65,9
122	50,0	38	100,0	80	53,5	46,0	72,0
121	55,1	38	78,9	79	47,2	46,0	65,0
107	26,1	21,0	40,8				

Удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных по химическим сдвигам ядер ^{13}C подтверждает предполагаемую структуру гомоизовистана.

Следует также отметить, что приведенная структура гомоизовистана является единственно возможной ненасыщенной структурой в ряду трициклоундеканов, составленных из любых комбинаций пятичленных и шестичленных колец, имеющей восемь неэквивалентных атомов углерода. Данные по химическим сдвигам ядер ^{13}C в углеводороде VII (норцедран) приведены в табл. 3. Углеводород этот может рассматриваться как 1,7-триметилбицикло[3.2.1]октан. Химические сдвиги ядер ^{13}C норцедрана совпадают по данным для алкилбицикло[3.2.1]октанов и метиламещенных лоптанов [17]. Анализ спектров ЯМР углеводорода VII свидетельствует о том, что структура эта в отличие от гомоизовистана не обладает элементарной симметрией, так как содержит 11 неэквивалентных атомов углерода. Масс-спектры гомоизовистана, норцедрана, а также углеводорода X определены на хромато-масс-спектрометре LKB-9000 при ускоряющем потенциале 3 кВ и температуре ионизационной камеры 180°. Данные получены в хромато-масс-спектральном режиме со скваленовой колонкой.

температуре 135°. Результаты этих исследований приведены в табл. 4, где показана интенсивность молекулярного и важнейших фрагментарных ионов, выраженная в % к интенсивности максимального иона. Имеющиеся различия в интенсивностях осколочных пиков гомоизовистана (ср. 1 и 2 колонки табл. 4) обусловлены, вероятно, неодинаковыми условиями регистрации масс-спектров, вследствие чего доля всех осколочных ионов по сравнению с молекулярным ионом в работе [9] несколько ниже, чем в нашем исследовании.

В то же время соотношения интенсивностей осколочных ионов как по данным [9], так и по данным настоящей работы достаточно близки. Высокая интенсивность пика с m/e 107 свидетельствует о наличии в молекуле двух триметиленовых мостиков. В то же время источником ионов M-28 и M-29 можно считать наличие в исходной молекуле триметиленового мостика, присутствующего в пятичленном кольце. Строение третьего углеводорода, получающегося при изомеризации, т. е. углеводорода VIII, как уже указывалось, было подтверждено встречным синтезом этого соединения.

В заключение отметим, что при изомеризации углеводородов I—V в жидкой фазе при 180—200° в присутствии алюмосиликатных катализаторов в качестве промежуточных продуктов образуются те же углеводороды (т. е. VI, VII и VIII), что и при изомеризации при 30° в присутствии бромистого алюминия.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы механизм и кинетика жидкофазной изомеризации над бромистым алюминием пяти незамещенных трициклоундеканов различного строения.
2. При изомеризации любого трициклоундекана в первую очередь образуется смесь трех углеводородов, а именно: трицикло[5.3.1.0^{3,8}]ундекана (гомоизовистан), трицикло[5.3.1.0^{4,5}]ундекана (норцедран) и трицикло[6.3.0.0^{4,5}]ундекана в отношении 5:1:1. В дальнейшем смесь этих соединений медленно превращается в 1-метил- и 2-метиладамантаны.
3. Приведены спектры ЯМР ¹³C и масс-спектры образующихся при изомеризации углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. З. В. Якубов, О. А. Арефьев, Ал. А. Петров. Нефтехимия, 13, 345, 1973.
2. Н. С. Воробьева, О. А. Арефьев, В. И. Епишев, Ал. А. Петров. Нефтехимия, 11, 163, 1971.
3. Н. С. Воробьева, О. А. Арефьев, Ал. А. Петров. Нефтехимия, 11, 32, 1971.
4. М. Нотиг, Р. фон Р. Schleyer, А. А. Arz, J. Amer. Chem. Soc., 89, 3657, 1967.
5. С. Г. Подданикина, О. Е. Морозова, Ал. А. Петров. Нефтехимия, 13, 21, 1973.
6. О. А. Арефьев, Н. С. Воробьева, В. И. Епишев, Ал. А. Петров. Нефтехимия, 12, 171, 1972.
7. Ал. А. Петров. Химия нефтеов. «Наука», М., 1971, стр. 289.
8. Ал. А. Петров. Химия нефтеов. «Наука», М., 1971, стр. 146.
9. A. Krantz, C. J. Lin, J. Amer. Chem. Soc., 95, 5662, 1973.
10. K. Majerski, Z. Majerski. Tetrah. Letters, 4915, 1973.
11. О. А. Арефьев, Н. С. Воробьев, В. И. Епишев, Ал. А. Петров. Нефтехимия, 12, 488, 1972.
12. И. А. Матвеева, И. М. Соколова, Т. И. Пехк, Ал. А. Петров. Нефтехимия, 15, 17, 1975.
13. Э. Диплама, Т. Пехк, Я. Паст. Изв. АН ЭССР. Физика, математика, 16, 345, 1967.
14. D. K. Dalling, D. M. Grant, E. G. Paul, J. Amer. Chem. Soc., 95, 3718, 1973.
15. D. K. Dalling, D. M. Grant, J. Amer. Chem. Soc., 96, 1827, 1974.
16. G. E. Macvel, H. C. Dorn, J. Amer. Chem. Soc., 93, 1268, 1971.
17. M. Chrostl, H. J. Reich, J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc., 93, 3463, 1971.

Институт геологии и разработки
горючих ископаемых
Институт кибернетики
АН ЭССР
Поступила в редакцию
31 декабря 1974 г.