

Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ, М. И. РОЗЕНГАРТ,  
В. Л. ПОЛИНИН, В. Г. БРЮХАНОВ

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ C<sub>5</sub>- И C<sub>6</sub>-ЦИКЛИЗАЦИЯ  
ГЕКСАТРИЕНА-1,3,5 НА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ; ВЛИЯНИЕ  
КИСЛОЙ И ЩЕЛОЧНОЙ ДОБАВОК НА ЭТИ РЕАКЦИИ**

Превращения алкатриеновых углеводородов на окиси алюминия изучалось рядом исследователей, которые пришли к неоднозначным выводам о природе получающихся продуктов [1-3]. В связи с проводимыми нами работами по изучению механизма реакции циклизации (4) и работами по дегидроциклизации алифатических углеводородов на гетерогенных катализаторах (5-11) было важно подробнее изучить поведение триена в присутствии Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также влияние кислотных и щелочных добавок к Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на течение реакции.

Предварительно было выяснено, что при пропускании гексатриена-1,3,5 над кварцем в условиях наших опытов наблюдается термическая циклизация триена в циклогексадиен-1,3. При температурах 200-300° циклизовался только цис-изомер (см. рис. 1), с дальнейшим повышением температуры вступал в реакцию транс-гексатриен. Наряду с этим образовалось небольшое количество бензола (до 2% при 520°). Оказалось, что в условиях дальнейших опытов с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которая помещалась после слоя кварца, каталитические превращения самого гексатриена можно было изучать при температурах не выше 200°: при этом на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> попадал гексатриен, содержащий менее 1% циклогексадиена. По мере повышения температуры на катализатор поступала смесь гексатриена со все увеличивающимся содержанием циклогексадиена.

Опыты с гексатриеном-1,3,5 на 200 мг γ-окиси алюминия (в реакторе до Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> содержится ~14 г кварца) показали, что в продуктах его превращения при 200-300° содержался в основном циклогексадиен-1,3, а также циклогексадиен-1,4, бензол и углеводороды с пятичленными циклами: 2- и 3-метилциклопентадиены, метилциклопентены и метилциклопентан (см. табл. 1).

Превышение суммарных выходов циклогексадиена-1,3 и бензола, получающихся в опытах с γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (суммарный выход 4% при 200°, 71% при 300°), над выходами этих же углеводородов в аналогичных опытах с кварцем (соответственно 0,9 и 31%), свидетельствует о протекании на поверхности окиси алюминия реакции каталитической C<sub>6</sub>-циклизации гексатриена. Углеводороды с пятичленными циклами на кварце не получались, а на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> они могли образоваться двумя путями: изомеризацией циклогексадиена и прямой каталитической C<sub>5</sub>-циклизацией гексатриена. Для выяснения этого вопроса были проведены дополнительные опыты с циклогексадиеном-1,3 (см. табл. 1). Оказалось, что при 300° из циклогексадиена в присутствии 200 мг Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образовалось всего лишь 0,1% метилциклопентадиенов. Из гексатриена в этих условиях получилось 12,1% углеводородов с пятичленными кольцами. При 450° суммарный выход углеводородов, содержащих пятичленное кольцо, из циклогексадиена и гексатриена становится сравнимым (соответственно 23 и 28%). Следует отметить, что при пропускании триена на окись алюминия при 450° поступала уже смесь, содержащая 76% циклогексадиена и только 21% гексатриена,

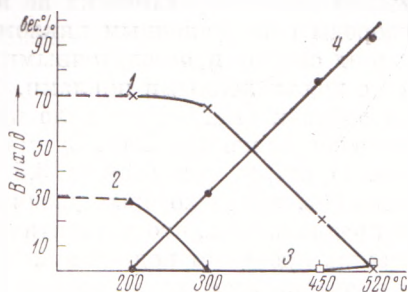


Рис. 1

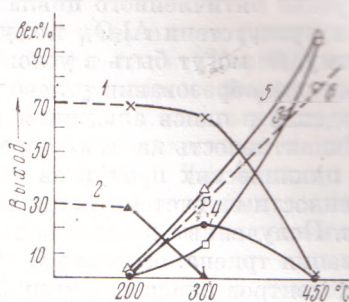


Рис. 2

Рис. 1. Выходы углеводородов в опытах с гексатриеном-1,3,5 на кварце (импульсный режим, скорость  $\text{He} \sim 90$  мл/мин, импульс углеводорода 0,6—0,8  $\mu\text{л}$ ); 1 — гексатриен-1,3,5 транс, 2 — гексатриен-1,3,5 цис, 3 — бензол, 4 — циклогексадиен-1,3

Рис. 2. Выходы углеводородов в опытах с гексатриеном-1,3,5 в присутствии окиси алюминия с добавкой  $\text{K}_2\text{O}$ . Условия опыта и обозначения кривых 1—4 те же, что на рис. 1; 5 — циклогексадиен-1,3+бензол; 6 — циклогексадиен-1,3+бензол на кварце

и тем не менее выход циклических углеводородов с пятичленным кольцом в опытах с гексатриеном несколько больше, чем в опытах с циклогексадиеном.

Из полученных данных следует, что при 200—300° углеводороды с пятичленными циклами образуются прямой  $\text{C}_5$ -циклизацией исходного гексатриена, а с повышением температуры появляется второй путь — каталитической изомеризации циклогексадиена. Прямые опыты с 1-, 2- и 3-метилциклопентенами и 2- и 3-метилциклопентадиенами показали, что

Таблица 1

Выходы (вес. %) углеводородов в опытах с гексатриеном-1,3,5 и циклогексадиеном-1,3 в присутствии окиси алюминия без добавки и с добавкой  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (импульсный режим, скорость  $\text{He} \sim 90$  мл/мин, импульс углеводорода 0,6—0,8  $\mu\text{л}$ , навеска катализатора 200 мг)

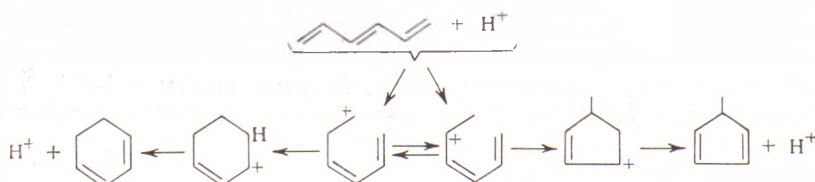
	Гексатриен-1,3,5						Циклогексадиен-1,3		
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3,8\% \text{H}_3\text{PO}_4$			$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3,8\% \text{H}_3\text{PO}_4$	
	200°	300°	450° <sup>а</sup>	200°	300°	450° <sup>б</sup>	300° <sup>в</sup>	450°	300° <sup>г</sup>
Циклические углеводороды	5,5	93,5	94,0	18,9	96,8	96,0	99,1	97,5	99,7
В том числе:									
с 6-членным циклом	4,0	81,4	65,9	5,1	79,1	66,8	99,0	74,0	99,5
с 5-членным циклом	1,5	12,1	28,1	13,8	17,7	29,2	0,1	23,5	0,2
Из них:									
Циклогексадиен-1,3	3,3	61,4	10,1	4,6	62,4	39,3	75,0	17,1	73,3
Бензол	0,7	19,6	53,6	0,5	16,3	25,9	5,7	52,1	7,5
Циклогексен	0,0	0,4	2,2	0,0	0,4	1,6	0,8	4,8	1,3
3-метилциклопентадиен	0,7	6,6	12,0	7,4	8,2	13,5	0,0	9,9	0,0
2-метилциклопентадиен	0,8	5,0	11,5	5,6	7,5	12,3	0,1	8,1	0,2
Метилциклопентены	0,0	0,5	4,6	0,8	2,0	3,4	0,0	5,5	следы
+									
метилциклопентан									
Гексатриен-1,3,5 транс	69,2	0,0	0,0	65,7	0,0	0,0			
Гексатриен-1,3,5 цис	23,8	0,0	0,0	14,1	0,0	0,0			

<sup>а</sup> Выход кокса 3,6%. <sup>б</sup> Выход кокса 1%. <sup>в</sup> В катализате 17,5% циклогексадиена-1,4. <sup>г</sup> 17,4% циклогексадиена-1,4.

расширение пятичленного цикла до шестичленного практически не имеет места в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , т.е. углеводороды с пятичленным циклом, по-видимому, не могут быть в условиях наших опытов промежуточными продуктами при образовании углеводородов с шестичленными циклами.

Введение в окись алюминия кислой добавки ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) усилило циклизующую активность катализатора, что хорошо видно при  $200^\circ$ . Суммарный выход циклических продуктов (см. табл. 1) возрос при этом в 3,5 раза в особенности за счет метилциклопентадиенов, выход которых увеличился в 9 раз. Полученные данные позволяют предположить, что каталитическая циклизация триена, особенно  $\text{C}_5$ -циклизация, протекает под влиянием кислотных центров окиси алюминия. Для проверки этой точки зрения были проведены опыты с фосфорной кислотой, нанесенной на кварц. Несмотря на несоизмеримо меньшую поверхность такого катализатора, содержание циклических углеводородов в полученном при  $200^\circ$  катализате равнялось 29%, из них 22% углеводородов с пятичленным циклом (16% метилциклопентадиенов, 4% метилциклопентенов и около 2% метилциклопентана). Кроме того, в продуктах реакции содержались бензол (2,5%), циклогексадиен-1,3 (4%), следы циклогексенов, гексадиенов, гексенов.

Таким образом, каталитическая циклизация гексатриена, особенно в пятичленные циклы на изученных катализаторах, протекает, вероятно, по кислотному механизму как реакция внутримолекулярного алкилирования:



Введение фосфорной кислоты снизило дегидрирующую активность  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : при  $450^\circ$  выходы углеводородов с пятичленным циклом (28–29%) и с 6-членным (66–67%) на этих двух катализаторах были практически одинаковыми, а выход бензола упал с 54% на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 26% на  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ .

Введение щелочной добавки (KOH) в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  изменило каталитические свойства последней: метилциклопентадиенов получены лишь следы (менее 0,1%, как на кварце), суммарный выход циклических углеводородов при  $200\text{--}300^\circ$  был всего на 2–4% больше, чем на кварце (см. рис. 2) и на 1–46% меньше, чем на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  без добавки KOH. Малый выход метилциклопентадиенов получается, по-видимому, вследствие нейтрализации кислотных центров  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что подтверждает высказанное выше предположение о их роли в каталитической циклизации триена. На  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$  при этих температурах, вероятно, протекает в основном термическая циклизация гексатриена; роль каталитической  $\text{C}_6$ -циклизации невелика или она отсутствует. При  $450^\circ$  выход циклических углеводородов (состоящих на 99% из бензола), на 20% превысил выход их (циклогексадиена) на кварце. Возможно, это превышение выхода циклических углеводородов связано с ускорением циклизации триена, вызванного дегидрированием промежуточного циклогексадиена в бензол. Следует отметить, что выход бензола на  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$  при  $300^\circ$  был в 1,4 раза ниже, а при  $450^\circ$  в 1,8 выше, чем на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Следовательно, при относительно низких температурах небольшие добавки  $\text{K}_2\text{O}$  ингибируют, а при высоких — промотируют  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в реакции дегидрирования. Сама KOH, нанесенная на кварц при  $450^\circ$ , дегидрирующими свойствами не обладает.

Таким образом, приведенные выше данные, взятые вместе, свидетельствуют о том, что параллельные реакции каталитической  $\text{C}_5$ - и  $\text{C}_6$ -цикликации гексатриена-1, 3, 5 протекают на кислых центрах окиси алюминия.



Опыты проводились при 200, 300 и 450° в импульсном режиме в токе гелия (~90 мл/мин) в микрокаталитической установке <sup>(12)</sup> с 200 мг катализатора зернением 0,25–0,5 мм; перед катализатором помещали ~14 г кварца (зерна 0,5–1 мм). В настоящей работе было использовано три образца катализатора: 1)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 2) та же окись алюминия с добавкой 3,8 вес. %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 3)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с добавкой 5 вес. %  $\text{K}_2\text{O}$ . Для каждого опыта брался свежий образец катализатора. (При изучении термических превращений гексатриена весь реактор был заполнен ~14 г зерненного кварца.) Перед опытом катализаторы стабилизировались в токе гелия (~90 мл/мин) в течение 1 часа при 550°, охлаждались до температуры опыта, а затем в ток гелия вводили исходный углеводород импульсами по 0,6–0,8 мл. Свежеперегретые гексатриен-1, 3, 5 (смесь ~70% транс- и ~30% цис-изомера) и циклогексадиен-1, 3 по данным анализа на капиллярном хроматографе эффективностью 30 000 т.т. примесей не содержали. Анализ продуктов реакции проводился на том же капиллярном приборе. В ряде опытов для удаления из катализаторов алифатических углеводородов, что упрощало идентификацию циклических углеводородов, был использован цеолит СаА <sup>(13)</sup>. В ходе их идентификации, кроме эталонных углеводородов, было использовано гидрирование катализаторов над катализатором <sup>(14)</sup>, на котором циклодиены превращаются в циклоолефины, и над  $\text{Pd} / \text{SiO}_2$  <sup>(5)</sup>, на котором все непредельные гидрируются до насыщенных углеводородов. Опыты материального баланса проводились на установке, подобной, описанной в <sup>(12)</sup>, и показали, что выход кокса во всех опытах при 200 и 300° не превышал 2%, а при 450° – 4%.

Средние результаты 3–5 параллельных опытов на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$  приведены в табл. 1, а на кварце и  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$  представлены на рисунках.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
25 IV 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ch. W. Spangler, J. Org. Chem., **31**, 346 (1966). <sup>2</sup> G. F. Woods, A. Wio-la, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4380 (1956). <sup>3</sup> H. Fleischaker, G. F. Woods, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3436 (1956). <sup>4</sup> М. И. Розенгарт, В. Л. Полинин и др., ДАН, **202**, № 3, 608 (1972). <sup>5</sup> Ю. В. Фомичев, И. В. Гостунская, Б. А. Казанский, ДАН, **177**, № 1, 138 (1967). <sup>6</sup> М. И. Розенгарт, Е. С. Мортиков, Б. А. Казанский, ДАН, **166**, № 3, 619 (1966). <sup>7</sup> М. И. Розенгарт, В. Л. Полинин, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2561. <sup>8</sup> Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт и др., ДАН, **197**, № 5, 1085 (1971). <sup>9</sup> Т. Я. Кримонд, М. И. Розенгарт, Б. А. Казанский, ДАН, **199**, 99, 365 (1971). <sup>10</sup> Ю. В. Фомичев, И. В. Гостунская, Б. А. Казанский, ДАН, **180**, 383 (1968). <sup>11</sup> В. С. Фадеев, И. В. Гостунская, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 523; ДАН, **199**, 622 (1971). <sup>12</sup> Е. С. Мортиков, М. И. Розенгарт, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 99. <sup>13</sup> Ю. В. Фомичев, И. В. Гостунская, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 1112. <sup>14</sup> Е. Е. Кугучева, А. В. Алексеева, Нефтехимия, № 5, 778 (1970).