

Ю. Г. ОСОКИН, В. А. МИХАЙЛОВ, И. А. ЗУБОВИЧ, В. Ш. ФЕЛЬДБЛУМ

**СТЕРЕОХИМИЯ И МЕХАНИЗМ ГИДРИРОВАНИЯ  
5-ВИНИЛБИЦИКЛО-(2,2,1)-ГЕПТЕНА-2 НА МЕТАЛЛАХ  
ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ**

Известно <sup>(1)</sup>, что на скелетном Ni, Pt- и Pd-чернях гидрируются обе двойные связи 5-винилбицикло-(2,2,1)-гептена-2 (I). Внутрициклическая двойная связь, будучи весьма напряженной <sup>(2)</sup>, гидрируется в большей или равной степени с винильной связью. Получающийся насыщенный продукт имеет то же соотношение эндо- и экзо-изомеров, что исходный I. Об активности других металлов платиновой группы в этой реакции в литературе сведений нет.

Нами исследовано гидрирование 5-винилбицикло-(2,2,1)-гептена-2 (I) на (Ru)-, (Rh)-, (Ir)-, (Ir+nRu)- и (Ir+nRh)- металлических катализаторах, нанесенных на двуокись кремния (рис. 1). Иридиевые и рутениевые катализаторы оказались мало активными, однако смешанные (Ir+nRu)-катализаторы довольно легко гидрируют соединение I. По возрастанию каталитической активности катализаторы можно расположить в ряд:  $Ir \approx Ru \ll (Ir+nRu) < (Ir+nRh) \leq Rh$ . Высокая активность родия по сравнению с другими металлами платиновой группы отмечалась также при гидрировании замещенных циклопентенов <sup>(3)</sup> и циклогексена <sup>(4)</sup>.

Гидрирование 5-винилбицикло-(2,2,1)-гептена-2 (I) на металлах протекает через  $\pi$ -комплексную адсорбцию <sup>(5, 6)</sup>, которая осуществляется по винильной группе или по циклической двойной связи. В соответствии с этим образуются 5-этилбицикло-(2,2,1)-гептен-2 (II) и 5-винилбицикло-(2,2,1)-гептан (III), при дальнейшем присоединении водорода к которым получается 5-этилбицикло-(2,2,1)-гептан (IV). На рис. 2 показано изменение состава продуктов в зависимости от степени гидрирования I.

На родиевых катализаторах отмечается наличие в гидрогенизате 5-этилиденбицикло-(2,2,1)-гептана (V). Этот углеводород может получаться либо изомеризацией I в 5-этилиденбицикло-(2,2,1)-гептен-2 (VI) с последующим гидрированием циклической двойной связи, либо непосредственной изомеризацией III. Поскольку в ходе гидрирования I не обнаружен VI, то наиболее вероятным является катализируемое родием превращение III в V. Двойная связь в соединении V, будучи трехзамещенной, гидрируется весьма медленно, что приводит к накоплению V в продукте

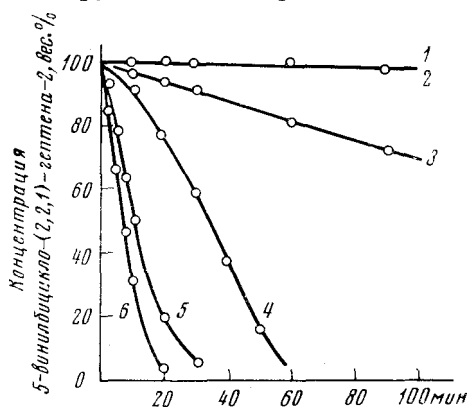
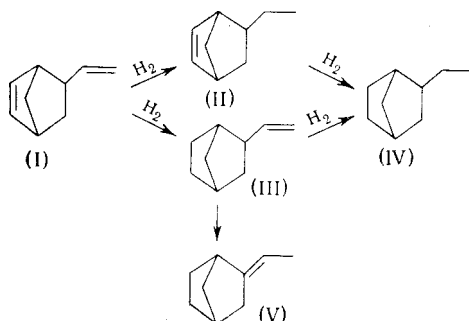


Рис. 1. Кинетические кривые гидрирования 5-винилбицикло-(2,2,1)-гептена-2. 1 — Ir (0,1); 2 — Ru (0,005—0,3); 3 — Ir (0,1) + Ru (0,15); 4 — Ir (0,1) + Rh (0,3); 5 — Ir (0,1) + Rh (0,3); 6 — Rh (0,3). В скобках указано содержание металла на SiO<sub>2</sub> в масс. %

гидрирования I. Специальными опытами было показано, что на всех катализаторах 5-этилиденбицикло-(2,2,1)-гептен-2 (VI) присоединяет лишь один моль водорода и дает селективно продукт V.

Таким образом, можно представить следующую схему каталитических превращений 5-винилбицикло-(2,2,1)-гептена-2 (I) в процессе гидрирования на родии:



В табл. 1 приведены результаты исследования стереохимии гидрирования 5-винилбицикло-(2,2,1)-гептена-2 (I). Соотношения скоростей гидрирования циклической двойной связи и винильной группы существенно отличаются при переходе от одного катализатора к другому. Так, родий обладает большей специфичностью в отношении гидрирования циклической двойной связи, а рутений — концевой винильной связи. Добавление родия к иридию снижает специфическое действие катализатора. Эндо- и

Таблица 1\*

Стереоселективность гидрирования I в зависимости от типа катализатора. Отношение изомеров при поглощении 0,2 моля H<sub>2</sub>

Катализатор	Эндо-I	Эндо-III	Экзо-III	Эндо-II	Эндо-III	Эндо-IV
	экзо-I	эндо-II	экзо-II	экзо-II	экзо-III	экзо-IV
Ir (0,1) + (0,3) Rh	2,0	1,8	1,6	1,4	1,6	1,6
Ir (0,1) + (0,3) Ru	1,9	0,6	0,6	2,0	1,9	1,6
(0,3) Rh	1,9	2,9	4,0	2,2	1,6	2,0

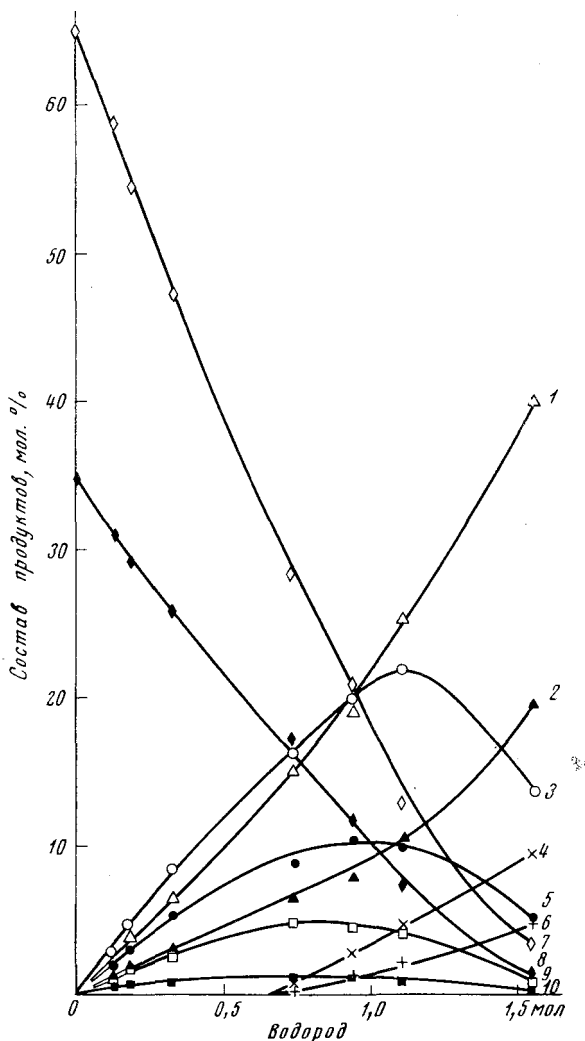
\* В исходном продукте отношение эндо-I/экзо-I равнялось 1,85.

экзо-изомеры-I гидрируются независимо друг от друга примерно в равной степени, а отношение эндо-экзо-изомеров для конечного продукта (IV) близко к исходному для соединения I. Таким образом, эндо-экзо-изомеризация алкильных заместителей в ненасыщенной или насыщенной структуре бицикло-(2,2,1)-гептана в процессе гидрирования на изученных катализаторах не имеет места. Интересно отметить, что экзо-I наиболее селективно гидрируется на родии по бицикло-(2,2,1)-гептановой связи, чем соответствующий эндо-изомер. Вероятно, эндо-винильная группа по сравнению с экзо-группой создает некоторые пространственные затруднения при хемосорбции углеводорода I циклом на поверхности катализатора. Вместе с тем гидрирование винильной связи протекает с большей скоростью в эндо-положении.

#### Экспериментальная часть

Исходный 5-винилбицикло-(2,2,1)-гептен-2 (I), содержащий 65% эндо- и 35% экзо-изомеров, выделен четкой ректификацией с концентрацией 99,5 вес. % из продуктов термической конденсации дициклопентадиена с

Рис. 2. Распределение продуктов в зависимости от степени гидрирования I на  $Rh(0,3)/SiO_2$ . 1 — эндо-IV; 2 — экзо-IV; 3 — эндо-III; 4 — цис-V; 5 — транс-V; 6 — экзо-III; 7 — эндо-I; 8 — экзо-I; 9 — эндо-II; 10 — экзо-II



бутадиеном (4). 5-Этил-иденбицикло-(2, 2, 1)-гептен-2 (VI) получен изомеризацией I на амиде калия в жидком аммиаке (7).

Опыты по гидрированию углеводородов проводили в замкнутой системе при 25° С и атмосферном давлении водорода (8). Навеска катализатора для одного опыта составляла 0,2 г. Методика приготовления катализаторов описана в работе (9). Содержание рутения и родия на носителе варьировалось от 0,005 до 0,4 масс.%. Содержание иридия равнялось 0,099 масс.%, как в однокомпонентных, так и в биметаллических контактах.

Продукты анализировали методом г.ж.х.: капиллярная колонка 15 м  $d=0,25$  мм, сквалан, температура 60° С, ионизационно-пламенный детектор, скорость газа-носителя (азота) 2 мл/мин. Относительные времена удерживания углеводородов I—VI сопоставлялись с данными работы (4).

Ярославский политехнический институт  
Научно-исследовательский институт  
мономеров для синтетического каучука  
Ярославль

Поступило  
31 X 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. А. Беликова, Докт. дисс., МГУ, 1972. <sup>2</sup> Н. С. Зефилов, В. И. Соколов, Усп. хим., т. 36, 241 (1967). <sup>3</sup> О. В. Брагин, Л. В. Позднова, А. Л. Либерман, Изв. АН СССР, ОХН, 1970, 1319. <sup>4</sup> И. А. Зубович, ЖФХ, т. 47, 1081 (1973). <sup>5</sup> Дж. Гэрнет, В. Соппич-Баумгартнер, В сб.: Катализ. Стереохимия и механизм органических реакций, М., 1968, стр. 100. <sup>6</sup> С. Зигель, там же, стр. 127. <sup>7</sup> Е. А. Гвоздева, Н. А. Беликова и др., ДАН, т. 189, 1009 (1969). <sup>8</sup> Д. В. Сокольский, Гидрирование в растворах, Алма-Ата, 1962. <sup>9</sup> В. А. Михайлов, И. А. Зубович, Физическая химия, Межвузовск. сб. научн. тр., 1972, стр. 38.