

УДК 541.128

Г. М. СЕНЬКОВ, А. М. НИКИТИНА, В. А. ЧУЙКО, Б. Г. УДАРОВ, А. И. ЛАМОТКИН

### ИЗОМЕРИЗАЦИЯ $\alpha$ -ПИНЕНА НА СУЛЬФОКАТИОНИТЕ

Реакция изомеризации  $\alpha$ -пинена в камфен, находящий широкое применение в медицине, промышленности и в быту, протекает на кислых катализаторах, главным образом различных алюмосиликатах и твердых нерастворимых в пинене кислотах [1]. Присоединение протона к двойной связи молекулы  $\alpha$ -пинена приводит к образованию классического и далее двух неклассических пинил-ионов, которые необратимо превращаются в мостиковые борнил- и фенхил-ионы. Стабилизация последних дает соответственно камфен с трицикленом и фенхены [2].

Активность катализаторов повышается по мере увеличения их кислотности, в результате чего продолжительность реакции до полного исчерпывания исходного пинена составляет несколько часов. В последующем начинаются вторичные процессы полимеризации со снижением содержания образовавшегося камфена в продуктах реакции. Таким образом, перспективным направлением исследований является поиск катализаторов изомеризации  $\alpha$ -пинена с возможным регулированием их активности и селективности. В наших предыдущих работах [2, 3] сообщалось о возможности использования сульфокатионита Фибан К—1 в качестве катализатора изомеризации  $\alpha$ -пинена, входящего в состав живичного скипидара. Установлено, что оптимальной температурой реакции является 115 °С [2], а наиболее эффективно конверсия  $\alpha$ -пинена в камфен протекает на контакте с обменной емкостью 3,31 мг-экв/г [3].

В реакции синтеза метил-*трет*-бутилового эфира в газовой фазе исследован макромолекулярный ионообменный катализатор, содержащий сильные кислотные функциональные группы  $-\text{SO}_3\text{H}^+$ , и тот же катализатор, частично нейтрализованный ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Fe}^+$  [4]. Нейтрализация катализатора ионами металла подавляет адсорбцию компонентов реакции в полимерной массе, что влияет на доступность активных центров для реактантов.

В настоящей работе исследовано изменение каталитической активности сульфокатионита в реакции изомеризации  $\alpha$ -пинена в зависимости от степени обмена ионов водорода поверхности на катионы  $\text{Li}^+$ . В качестве сырья взят  $\alpha$ -пинен со степенью чистоты 96,8 мас.%, полученный ректификацией живичного скипидара на кафедре химической переработки древесины БГТУ. Кроме основного углеводорода, в сырье содержались камфен и дипентен в количестве менее 2 мас.% каждый. Для проведения реакции использованы образцы сульфокатионита [2] в водородной форме ( $\text{СОЕ} = 3,03 \text{ мг} \cdot \text{экв/г}$ ) до и после проведения ионного обмена  $\text{H}^+$  (10, 50 и 90%) на  $\text{Li}^+$ , осуществленного в статических условиях.

Опыты проводили в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, мешалкой и термометром. Количество исходного сырья ( $\alpha$ -пинен) составляло во всех случаях 50 мл, а катализатора — 3 мас.% по отношению к сырью. Сырье нагревали до температуры опыта на масляной бане и затем вносили порциями навеску контакта, так как реакция изомеризации пинена сопровождается резким ростом температуры реакционной смеси. Через определенные промежутки времени отбирали пробы изомеризата и анализировали по методике [2]. Опыт прекращали при остаточном содержании  $\alpha$ -пинена в изомеризате в пределах 5—10 мас.%.

Степень увеличения температуры реакции изомеризации пинена является косвенным свидетельством степени активности контакта [5]. Нами предположено, что это повышение температуры связано с энергиями молекул исходного вещества —  $\alpha$ -пинена и продукта реакции — камфена. Оптимизация геометрии этих молекул, выполненная нами в приближении ММ2 [6], показывает, что энергия молекулы  $\alpha$ -пинена составляет 38,57 ккал/моль, а камфена — 29,98 ккал/моль. Таким образом, изомеризация пинена в камфен должна сопровождаться выделением тепла, что и наблюдается в практических условиях проведения реакции.

Результаты опытов изображены на рис. 1 и 2. Как следует из данных рис. 1 на катализаторе со степенью обмена 90%  $\text{H}^+$  поверхности сульфокатионита на  $\text{Li}^+$  превращение  $\alpha$ -пинена (а), обра-

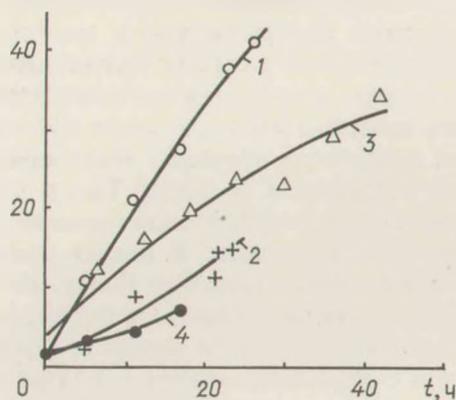
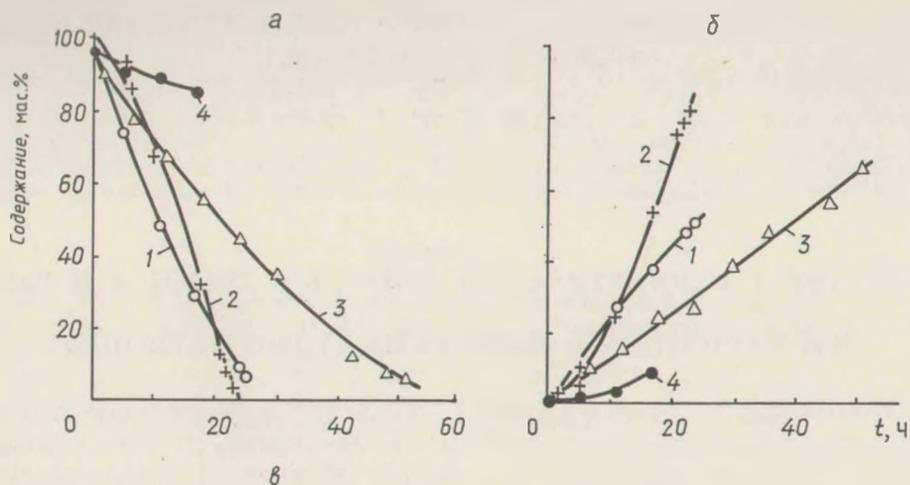


Рис. 1. Зависимость содержания  $\alpha$ -пинена (а), камфена (б) и моноциклических терпенов (в) в изомеризате от продолжительности опыта и степени обмена  $H^+$ -ионов сульфокатионита на  $Li^+$  на контактах: 1 — исходный сульфокатионит; 2 — 10%  $Li$ ; 3 — 50%  $Li$ ; 4 — 90%  $Li$

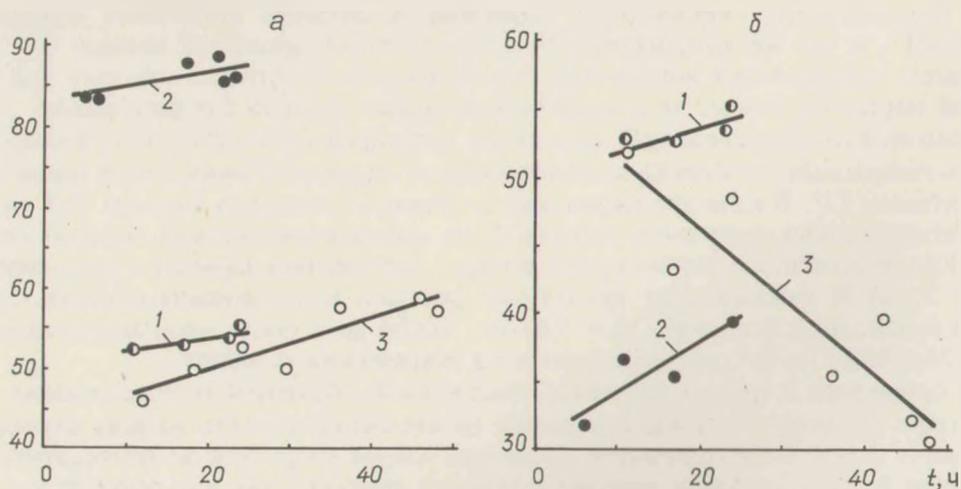


Рис. 2. Зависимость селективности изомеризации  $\alpha$ -пинена в камфен (а) и моноциклические терпены (б) от продолжительности опыта и степени обмена  $H^+$  ионов сульфокатионита на  $Li^+$  на контактах: 1 — исходный сульфокатионит; 2 — 10%  $Li$ ; 3 — 50%  $Li$

зование камфена (б) и мноциклических терпенов (в) идет наименее эффективно (рис. 1, а, б, в, кривые 4). Снижение степени обмена  $H$  на  $Li^+$  до 50% заметно увеличивает превращение пинена (рис. 1, а, кривая 3), содержание камфена (рис. 1, в, кривая 3) и моноциклов (рис. 1, с, кривая 3) в изомеризате на модифицированном контакте, однако контрольный образец остается более активным (рис. 1, а, в, с, кривая 1). Минимальный обмен  $H^+$  (10%) на катионы лития способствует дальнейшему росту каталитической активности сульфокатиона. Превращение  $\alpha$ -пинена на контрольном и модифицированном контактах почти одинаково (рис. 1, а, кривые 1 и 2), а образование камфена на модифицированном образце выше, чем на контрольном (рис. 1, б, кривые 1 и 2).

Концентрация моноциклических терпенов в изомеризате при любых степенях обмена  $H^+$  на катионы лития ниже, чем на контрольном контакте (рис. 1, *в*).

Наблюдается различие в степени воздействия обмена  $H^+$  на катионы  $Li^+$  на эффективность протекания двух основных направлений изомеризации  $\alpha$ -пинена: образование камфена и моноциклических терпенов ( $\alpha$ - и  $\gamma$ -терпинены, дипентен, *n*-цимол и терпинолен). В связи с этим нами была рассмотрена зависимость селективности изомеризации  $\alpha$ -пинена в камфен и моноциклические терпены от продолжительности опыта и степени обмена  $H^+$  поверхности Фибан К-1 на катионы  $Li^+$ . Значение селективности рассчитывали по формуле:  $S = K(T) - K_0(T_0) : C \cdot 100$ , где  $K$  — содержание камфена в изомеризате и в исходном сырье ( $K_0$ ), мас.%;  $T$  — содержание моноциклов в изомеризате и в сырье ( $T_0$ ), мас.%,  $C$  — конверсия  $\alpha$ -пинена, мас.%.  
Результаты расчетов изображены на рис. 2. Как следует из графических данных, самая высокая селективность изомеризации в камфен, по сравнению с исходным катализатором (рис. 2, *а*, кривая 1), наблюдается на контакте с 10% обменом  $H^+$  на катионы  $Li^+$  (рис. 2, *а*, кривая 2). На контакте с 50% обменом  $H^+$  на  $Li^+$  (рис. 2, *а*, кривая 3) она ниже, чем на контрольном катализаторе. Селективность изомеризации пинена в камфен на катализаторе с 90% обменом  $H^+$  поверхности исследованного сульфокатионита на катионы  $Li^+$  не рассчитывали ввиду чрезвычайно низкой активности контакта (рис. 1, кривая 4).

Иная картина возникает при рассмотрении зависимости изменения селективности изомеризации  $\alpha$ -пинена в моноциклические терпены от степени обмена  $H^+$  ионов поверхности Фибан К-1 на  $Li^+$  (рис. 2, *б*). Наибольшей селективностью обладает исходный катализатор (рис. 2, *б*, кривая 1). Наименьшая селективность наблюдается для контакта с 10% катионов  $Li^+$  на поверхности сульфокатионита (рис. 2, *б*, кривая 2). Использование катализатора со степенью обмена ионов водорода 50% на катионы  $Li^+$  приводит к тому, что в начале опыта селективность изомеризации  $\alpha$ -пинена в многоциклические терпены близка к селективности аналогичного процесса на контрольном образце (рис 2, *б*, кривая 3). Однако с увеличением продолжительности опыта селективность снижается и к концу опыта достигает самого низкого показателя по сравнению с остальными исследованными контактами. Катализатор с обменом 90% протонов сульфокатионита на  $Li^+$  не оценивали ввиду его низкой каталитической активности.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что при значительной степени обмена  $H^+$  поверхности сульфокатионита (50 и 90%) на  $Li^+$  происходит понижение каталитической активности. Возможной причиной этого может быть снижение кислотности сульфокатионита и затруднение условий отщепления протонов поверхности. При минимальном обмене  $H^+$  (10%) на  $Li^+$ , вероятно, достигаются оптимальные каталитические условия для протекания реакции изомеризации  $\alpha$ -пинена в камфен. Что касается изменения селективности конверсии  $\alpha$ -пинена при модифицировании поверхности сульфокатионита катионами  $Li^+$  в направлении преимущественного образования камфена, а не моноциклических терпенов, то для ответа на этот вопрос требуются дополнительные исследования.

Авторы выражают благодарность кандидату химических наук В. И. Зеленковскому за помощь в выполнении термодинамических расчетов.

### Summary

The influence of the substitution degree of  $H^+$  for  $Li^+$  cations onto sulfocationit surface on pinen isomerization has been investigated. The conversion of  $\alpha$ -pinen and its isomerization into camphen are the most effective for the catalysis with the changing degree of 10%.

### Литература

1. Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы. М., 1993.
2. Сеньков Г. М., Никитина А. М., Горбачевич М. Ф., Чуйко В. А., Ударов Б. Г. // Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2000. № 3. С. 79—82.
3. Сеньков Г. М., Никитина А. М., Горбачевич М. Ф., Чуйко В. А., Ударов Б. Г. // Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2000. № 4. С. 93—96.
4. Heijmanкова А., Јерабек К., Setinec К. // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. 1990. Vol. 55, № 4. P. 1033—1037.
5. Рудаков Г. А. Химия и технология камфары. М., 1976.
6. Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. М., 1986.