

УДК 547.514.7:66.094.1

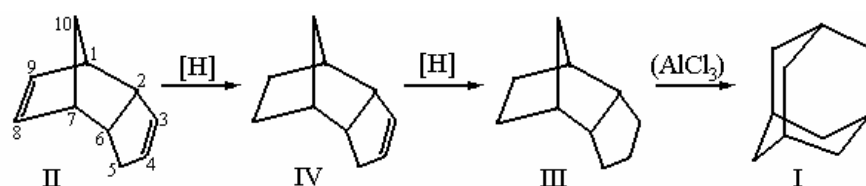
*О.А. Кузнециков, Е.Н. Савельев, В.М. Мохов***СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА НА НИКЕЛЕ РЕНЕЯ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРАЗИНГИДРАТА**

Показана возможность использования восстановительной системы гидразингидрат–никель Ренея для получения из дициклопентадиена дигиропродукта с присоединением водорода по двойной связи между 8 и 9 атомами углерода.

It is shown possibility of the use the hydrogenation system of hydrazine hydrate and Raney nickel for producing dihydroderivative from dicyclopentadiene with addition of the hydrogen to the double bond between 8 and 9 carbon atoms.

В течение ряда лет в органическом синтезе активно используются полиэдранные структуры, в первую очередь, адамантан (трицикло[3,3,1,1^{3,7}]декан) (I) и его алкилзамещенные гомологи, а также некоторые другие трициклические и бициклические каркасные соединения. Они используются при синтезе новых биологически активных соединений и модификации уже существующих, поскольку высокая липофильность и объемная структура адамантанового фрагмента в значительной мере изменяет фармакологическое действие веществ [1]. Функциональные производные адамантана широко применяются при получении смазок, а использование каркасных структур для синтеза полимеров позволяет получать материалы с заданными свойствами, например, с требуемыми оптическими характеристиками с пониженным влагопоглощением, повышенной гидролитической устойчивостью или повышенной растворимостью в органических растворителях [2].

Углеводороды ряда адамантана могут быть получены [3] гидрогенизацией (например, на никеле Ренея или платине) стартовых составов типа дициклопентадиена (ДЦПД) (II) и аценафтена с последующей изомеризацией полициклического каркаса образовавшегося тетрагидроциклопентадиена (III) (ТГДЦПД, трицикло[5,2,1^{2,6}]декан):



При этом промежуточным продуктом восстановления ДЦПД является дигидроциклопентадиен (ДГДЦПД) (IV), образование которого обусловлено более высокой реакционной способностью двойной связи C⁸—C⁹, принадлежащей более напряженному норборненовому циклу по сравнению с циклом, содержащим двойную связь между 3 и 4 углеродными атомами.

Присутствие алкильных заместителей в адамантановом каркасе и их размер может оказывать существенное влияние на свойства получаемых соединений и материалов. Наличие тех или иных алкильных заместителей в узловых (при метиновых углеродах) положениях адамантанового ядра зависит от строения исходной трициклической структуры и определяется числом атомов

углерода в исходном соединении. Достичь необходимой структуры возможно либо введением алкильных заместителей в готовую молекулу адамантана, что в большинстве случаев, требует многостадийного и нетехнологичного процесса, либо использованием на стадии восстановления углеводорода с соответствующим числом углеводородных атомов. Этот путь не всегда может быть реализован, поскольку изомеризация трициклической структуры в полиэдран часто сопровождается миграцией алкильных фрагментов, или просто из-за отсутствия нужного сырья. Таким образом, важной технологической и синтетической задачей является разработка такого варианта получения алкилзамещенных полиэдров, который позволил бы не только отказаться от многостадийного синтеза с нетехнологичной первой стадией функционализации, но также избежать зависимости от ограниченности ассортимента исходных углеводородов. Например, можно корректировать полициклическую структуру еще перед стадией изомеризации в устойчивый и малореакционный адамантан.

Присутствие кратных связей в молекуле ДЦПД дает принципиальную возможность достаточно легко вводить в углеродный каркас разнообразные фрагменты, но наличие сразу двух двойных связей может привести к неселективному протеканию реакции присоединения. Условием протекания процесса по одному направлению могло бы стать использование структуры только с одной двойной связью, а значит, требуется предварительное частичное селективное гидрирование ДЦПД по одной из двойных связей, возможность которого следует из различной реакционной способности двойных связей в молекуле ДЦПД. Процесс постадийного гидрирования описан [4], однако в упомянутой работе не ставилась задача остановки процесса восстановления на стадии дигидропроизводного и, тем более, выделения ДГДЦПД. Напротив, значительное количество работ посвящено неполному гидрированию алкадиенов или алкинов в присутствии катализаторов [5] до соответствующих моноолефинов без дальнейшего восстановления до алканов. Однако ДЦПД в используемых жестких условиях деполимеризуется в 1,3-циклопентадиен и восстанавливается до цикlopентена. В любом случае, предлагаемые способы [4, 5] используют газообразный водород при высоких давлениях и температурах и предназначены для многотоннажных технологических процессов. Но для периодического получения сравнительно небольших количеств веществ, как часто требуется в химической лаборатории, занимающейся получением и отработкой параметров синтеза разнообразных химических продуктов, они мало пригодны, так как требуют установки сложного оборудования и приобретения дорогих катализаторов.

В ряде случаев удобным методом для гидрирования активированных непредельных соединений является их восстановление гидразингидратом на никеле Ренея. Использование относительно безопасного и дешевого гидразингидрата позволяет отказаться от взрывоопасного водорода и осуществлять процесс при атмосферном давлении и невысоких температурах. Обычно система гидразингидрат — никель Ренея используется для восстановления двойных связей, активированных наличием электроноакцепторного заместителя, в первую очередь, в нитропроизводных и в непредельных карбоновых кислотах. В литературе нет данных о применении гидразингидрата для восстановления ДЦПД и аналогичных соединений.

Нами исследована возможность селективного восстановления гидразингидратом в присутствии никеля Ренея связи C^8-C^9 в молекуле ДЦПД, которая, хотя и не является активированной, но находится в напряженном цикле и характеризуется более высокой реакционной способностью. Поиск условий восстановления (табл.), обеспечивающих приемлемый выход ДГДЦПД, был начат с условий (оп. 1), соответствующих методикам в [6]. Однако указанные условия не обеспечивали необходимой конверсии ДЦПД и приводили к весьма низкому выходу целевого продукта. Последующие исследования показали, что выход ДГДЦПД в значительной степени зависит от избытка гидразингидрата и никеля Ренея. Возрастание количеств восстановителя и катализатора, введенных в реакцию, а также продолжительности синтеза до параметров опыта 5 позволило достичь высокого выхода ДГДЦПД. Дальнейшее увеличение как избытка гидразингидрата, так и времени (оп. 6) не приводило к значительному увеличению выхода.

Влияние условий реакции восстановления на выход дигидроциклопентадиена*

№	Гидразингидрат, моль/моль ДЦПД	Ni Ренея, моль/моль ДЦПД	Время проведения реакции**, ч	Выход*** ДГДЦПД, %
1	2,64	0,112	5	46
2	4,22	0,112	7	67
3	4,75	0,224	7	78
4	5,28	0,224	7	82
5	6,86	0,224	9	89
6	7,66	0,224	9	90

*При температуре кипения реакционной смеси; растворитель — этанол, начальная концентрация ДЦПД во всех случаях 2,5 моль/л.

**Общее время прибавления гидразингидрата и последующей выдержки.

***На исходный ДЦПД.

По условиям процесса выделения ДГДЦПД, его выход определялся по количеству, которое было отогнано из реакционной массы (содержание в дистилляте в соответствующей фракции для опытов 4—6 составляло по данным ГЖХ 97,0...98,5 %), и полная идентификация продуктов реакции в кубовом остатке не проводилась. Содержание ТГДЦПД в дистилляте в целом по данным ГЖХ для самых жестких условий (оп. 5, 6) не превышало 0,8...1,3 %, что свидетельствует о высокой селективности процесса.

Таким образом, показано, что восстановительная система гидразингидрат — никель Ренея может быть использована для: 1) восстановления двойной углерод-углеродной связи, являющейся неактивированной, но имеющей значительные стерические напряжения; 2) для неполного гидрирования трициклических диеновых структур с получением дигидропроизводного с высоким выходом и селективностью. Разработанный способ расширяет возможности получения алкилзамещенных адамантанов, а также открывает новые возможности функционализации трициклических углеводородов.

Получение ДГДЦПД. В реактор (перемешивающее устройство, обратный холодильник, капельная воронка) загружают 20 мл этанола, 1 г никеля Ренея, 10 г I, нагревают до кипения реакционной массы (80...83 °С) и дозируют гидразингидрат в течение 6 ч, затем продолжают перемешивание при кипении еще 3 ч. После охлаждения катализатор отфильтровывают и из фильтрата

отгоняют этанол. На ректификационной колонке при атмосферном давлении проводят фракционную перегонку продукта, отбирая фракцию при 184...186 °С, в которой содержится 9,03 г IV (выход 89 %). ЯМР (¹H) δ, м.д.: 1,148 (м, 4H, C^{8,9}), 1,342 (кв, 2H, C¹⁰), 2,105 (м, 2H, C⁵), 2,03 (с, 1H, C⁷), 2,177 (с, 1H, C¹), 2,42 (м, 1H, C⁶), 2,88 (м, 1H, C²), 5,43 (т, 1H, C³), 5,52 (т, 1H, C⁴); (Varian-300, 300МГц; CCl₄). ГЖХ (%): I — 0,6; IV — 98,5; III — 0,9 («Perkin-Elmer», t_н = 50...180 °С; t_{исп} = 250 °С (10 °С /мин); 15 % СКТФТ — 50 % на инертоне, N₂). Элемент. анализ: найдено, %: С 89,15; Н 10,35; вычислено для C₁₀H₁₄, %: С 89,49; Н 10,51.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Морозов И.С. Фармакология адамантанов / И.С. Морозов, В.И. Петров, С.А. Сергеева. Волгоград : Волгоградская медицинская академия, 2001. 320 с.
2. Новаков И.А. Полимеры на основе производных адамантана: синтез, свойства, направления практического использования : монография / И.А. Новаков, Б.С. Орлинсон ; Волгогр. гос. техн. ун-т. Волгоград, 2005. 96 с.
3. Багрий Е.И. Адамантаны: получение, свойства, применение. М. : Наука, 1989. 264 с.
4. Norton R.V. Production of high energy fuel [Электронный ресурс] / R.V. Norton, S.C. U.S. Pat. 4270014. [http:// uspto.gov/](http://uspto.gov/).
5. Wu A.-h. Hydrocarbon hydrogenation catalyst and process Howe [Электронный ресурс] / A.-h. Wu, Ch.A. Drake U.S. Pat. 6436863. [http:// uspto.gov/](http://uspto.gov/).
6. Органикум : практикум по органической химии. Т. 2. М. : Мир, 1979. С. 224—225.

© Кузнециков О.А., Савельев Е.Н., Мохов В.М., 2008

Поступила в редакцию
в ноябре 2007 г.