

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И МЕХАНИЗМ ГЕТЕРОГЕННОГО ГИДРИРОВАНИЯ НАПРЯЖЕННЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 5-ВИНИЛ-2-НОРБОРНЕНА

© 2023 г. В. В. Замалютин^{1,*}, Е. А. Кацман¹, В. Р. Флид^{1,**}

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*E-mail: zamalyutin@mail.ru

**E-mail: vitality-flid@yandex.ru

Поступила в редакцию 17 ноября 2022 г.

После доработки 12 января 2023 г.

Принята к публикации 25 января 2023 г.

Исследованы основные маршруты протекания жидкофазного гидрирования 5-этилбицикло[2.2.1]гепт-2-ена (5-винил-2-норборен, VNE) в присутствии палладиевого катализатора ПК-25 (Pd/γ-Al₂O₃, 0.25% Pd). Идентифицированы все продукты реакции, изучен материальный баланс. Подтвержден эффект доминирующей адсорбции норборненовой двойной связи на активном центре (АЦ) Pd. На основании совокупности экспериментальных и теоретических данных предложена параллельно-последовательная схема механизма процесса. Она учитывает последовательное гидрирование субстрата, а также существенную роль изомеризации винильной группы в этилиденную в промежуточных продуктах на АЦ в атмосфере водорода. Установлен нулевой кинетический порядок в широком интервале начальных концентраций VNE. На основе подхода Ленгмюра–Хиншелвуда и в представлении множественной адсорбции субстратов на одном АЦ разработана адекватная кинетическая модель процесса. Показано, что существенный вклад в скорость реакции вносят 5 стадий, в том числе – две параллельные. Оценены их константы скорости, а также адсорбционные константы комплексов АЦ с непредельными соединениями.

Ключевые слова: (эндо/экзо)-5-винил-2-норборен, (эндо/экзо)-2-винилнорборан, (E/Z)-2-этилиденнорборан, (эндо/экзо)-2-этилнорборан, кинетика, миграция двойной связи, параллельно-последовательный механизм, палладиевый катализатор, активный центр, множественная адсорбция, модель Ленгмюра–Хиншелвуда

DOI: 10.31857/S0028242123010045, **EDN:** TXBPYV

Норборнен (NE) и его производные обладают уникальной напряженной карбоциклической структурой, определяющей широкие синтетические возможности. Эти соединения находят применение при производстве синтетических каучуков СКЭПТ [1–3], газоразделительных мембран [4–6], эпоксидных смол [7–10], в качестве альтернативных источников энергии [11, 12], фармацевтических препаратов [13–16] и ароматизаторов [17].

Производные NE, в частности 5-винил-2-норборен (VNE), являются чрезвычайно удобными

объектами при анализе механизмов реакций, связанных с изучением электронных и конформационных эффектов в молекулах с напряженной каркасной структурой. Промежуточный продукт гидрирования VNE – 2-винилнорборан – привлекательный субстрат для последующих синтезов. Наличие винильной группы открывает широкие возможности для различных химических процессов, таких как полимеризация, метатезис, различные направления циклоприсоединения и фотохимические превращения [18].

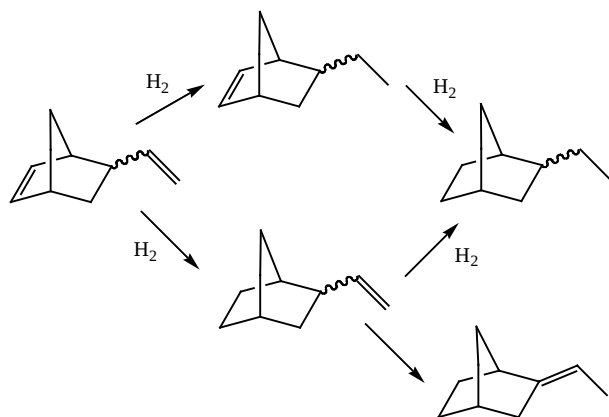


Схема 1. Ключевые стадии гидрирования VNE в присутствии родиевого катализатора, нанесенного на силикагель [27].

VNE и другие каркасные NE-соединения являются перспективными компонентами топлив с высокими удельными характеристиками [19]. Высокая энергетическая емкость NE-каркаса сопоставима с сильно напряженными циклопропановыми и циклобутановыми структурами. Наличие двух двойных связей с различной реакционной способностью позволяет легко модифицировать такие соединения в зависимости от конкретных задач.

Селективное получение насыщенных карбоциклических структур, сохраняющих напряженный углеродный каркас и ненасыщенные функциональные группы, является важнейшей фундаментальной и прикладной задачей. Проведение процесса гидрирования при повышенных температурах и давлениях может привести к деструкции норборнанового каркаса и, как следствие, потере дополнительного энергосодержания за счет снятия напряжения в циклической структуре. Для решения этой проблемы требуется разработка селективных катализаторов мягкого жидкофазного гидрирования NE-соединений на основе детальных кинетических исследований. Их анализ дает информацию о строении и функционировании активных центров гетерогенного катализатора [20–24], состоянии водорода и субстратов на его поверхности, а также создает предпосылки для разработки технологий производства напряженных карбоциклических соединений.

Исходный VNE представляет собой смесь *эндо*- и *экзо*-изомеров в соотношении близком к 70/30, которое определяется температурой диенового синтеза между 1,3-циклопентадиеном и 1,3-бутадиеном. Жидкофазное гидрирование VNE водородом ранее изучалось в ряде работ [18, 25–27]. В присутствии систем на основе Ru, Rh и Ir или их смесей, нанесенных на силикагель, смесь *эндо*- и *экзо*-изомеров VNE гидрируется одновременно по норборненовой и винильной связям [25]. Низкая селективность процесса в данных условиях приводит к одновременному образованию смесей *эндо*/*экзо*-изомеров 5-этил-2-норборнена и 2-винилнорборнана. Присутствие этих соединений в качестве основных промежуточных продуктов в реакционной смеси указывает на то, что наблюдается смешанная адсорбция π -комплексов на поверхности катализатора, причем обе двойные связи вовлекаются в процесс отдельно и независимо друг от друга [25, 26]. Наличие в реакционной смеси 2-этил- и 2-этилиденнорборнанов связывают с высокой каталитической активностью родия [27] (схема 1). Отсутствие 5-этилиденнорборнена в реакционной смеси свидетельствует, что 2-этилиденнорборнан образуется исключительно при изомеризации 2-винилнорборнана [25].

При проведении процесса на никеле Реней, отравленном пиридином, в среде метанола было обнаружено, что *эндо*- и *экзо*-изомеры VNE подвергаются гидрированию с близкими скоростями [25]. Соотношение в реакционной смеси 70/30 *эндо*-/*экзо*-изомеров 2-винилнорборнана, образующихся в качестве промежуточных продуктов, сохраняется таким же, как и в исходном VNE. При гидрировании VNE в циклогексане в присутствии Pd, нанесенного на сульфат бария в течение 6 ч при 80°C и давлении водорода 0.2 МПа, обеспечивается высокий выход 2-винилнорборнана при полной конверсии субстрата. В среде метанола несмотря на полную конверсию VNE, селективность по 2-винилнорборнану не превышает 40% [26].

Кинетику гидрирования VNE в присутствии тонкодисперсного Pd/C, суспендированного в среде ароматических растворителей, изучали волюмометрически по объему поглощенного водорода [26, 27]. Выбор аренов связан с их способностью дифференцировать скорости гидрирования кратных связей диенов при их последовательном насыщении [26, 28] (схема 2).

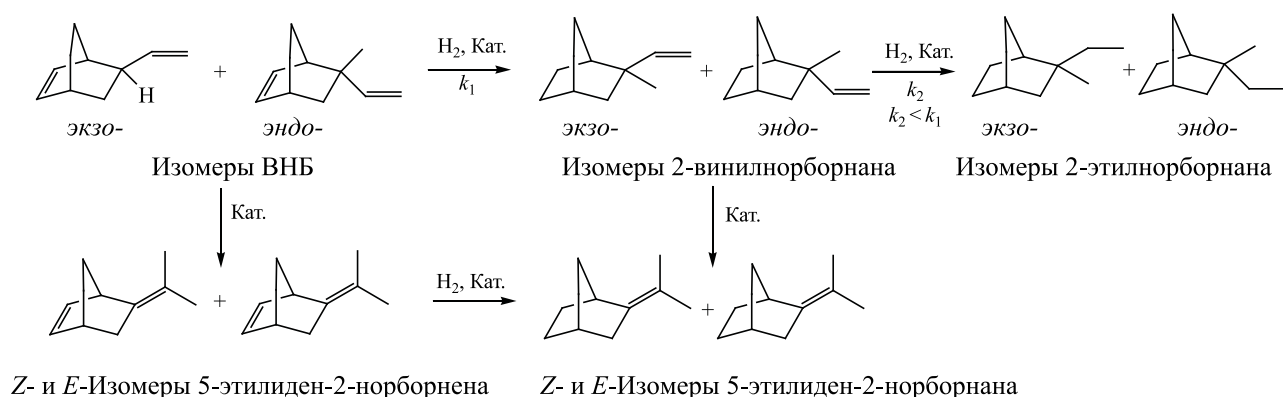


Схема 2. Ключевые стадии гидрирования VNE на суспендированном в жидкой фазе тонкодисперсном катализаторе Pd/C [26].

Несмотря на наличие информации об основных стадиях гидрирования VNE, в литературе практически отсутствуют работы, посвященные кинетическим исследованиям этого процесса. Необходим полный хроматографический контроль реакционной смеси в ходе экспериментов с широким интервалом начальных концентраций VNE и сведением полного материального баланса. Без таких данных крайне затруднителен подбор катализаторов и условий реакции, позволяющих в мягких условиях проводить селективное гидрирование с сохранением норборнанового каркаса. В наших предыдущих работах использован мезопористый корочковый катализатор ПК-25 с низким содержанием активного компонента (0.25% Pd/ γ -Al₂O₃) [20–24, 29].

Цель настоящей работы – установление кинетических закономерностей жидкофазного гидрирования VNE в реакторе периодического типа и создание модели, адекватно отражающей всю последовательность его превращений в присутствии катализатора ПК-25, а также определение ключевых стадий механизма этой реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованный в работе VNE перед опытом сушили над натриевой проволокой и перегоняли при пониженном давлении. В качестве растворителя и внутреннего стандарта использовали *n*-гептан (эталонный, Химмед) и *n*-нонан (для хроматографии «х.ч.»), Реахим – без дополнительной очистки.

Газообразный водород (марка А чистотой 99.99% ГОСТ 3022-80) также применяли без дополнительной очистки.

Исходный VNE существует в виде пространственных *экзо*- и *эндо*-изомеров в соотношении 30/70. Количественное соотношение изомеров VNE достаточно сложно установить хроматографически, однако его можно определить с помощью ¹H ЯМР-спектроскопии по соотношению двух соседних расщепленных сигналов от протонов (*экзо/эндо*)-винильной группы и мостикового протона в метиленовом фрагменте [20].

Все остальные компоненты системы (промежуточные и конечные продукты, включая их пространственные изомеры) определяли методом ГЖХ на хроматографе Кристалл 5000М (колонок VS-101 50 м × 0.2 мм, фаза – диметилполисилоксан). Время анализа 27 мин; температура детектора и испарителя 180°C; начальная температура колонки 70°C; температурный режим колонки 70°C (10 мин)–15°C/мин (12 мин)–250°C (5 мин); газ-носитель гелий; поток 0.8 мл/мин; деление потока 1 : 125. Идентификацию исходного VNE и его продуктов гидрирования осуществляли методом ГХ-МС на хромато-масс-спектрометре Agilent 5973N с приставкой Agilent 6890 (тип ионизации – электронный удар, колонка Agilent 122-5536 DB-5ms).

Реакцию проводили в термостатируемом статическом реакторе периодического действия объемом 100 мл с обратным холодильником и пробоотбор-

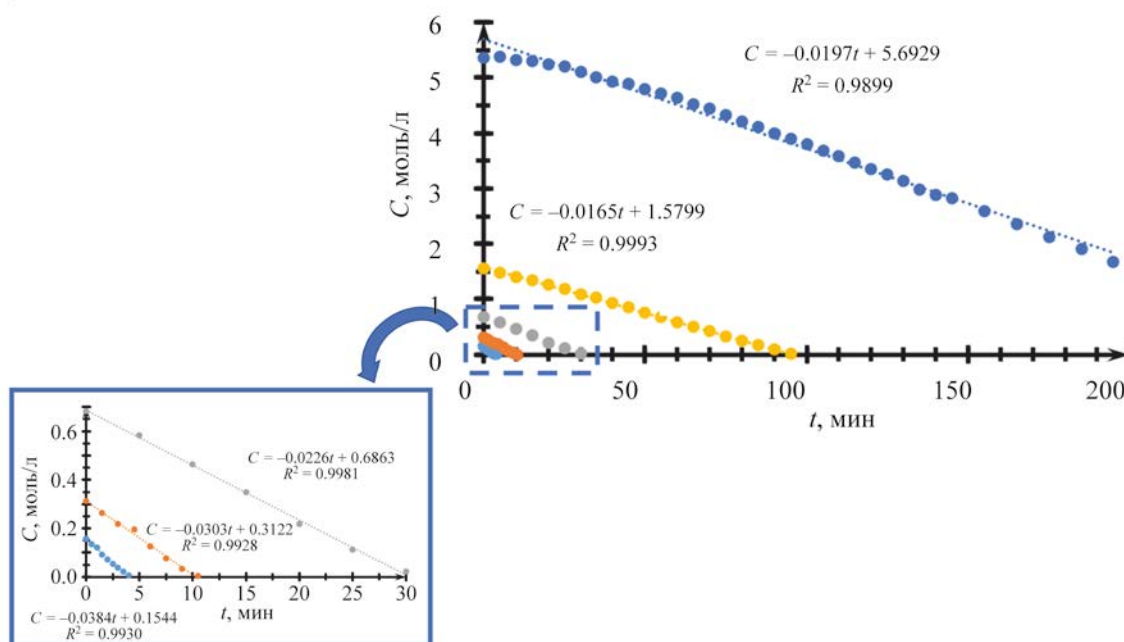


Рис. 1. Кинетические кривые расходования VNE при его различных начальных концентрациях (76°C, *n*-гептан).

ником в среде *n*-гептана при 76°C и атмосферном давлении водорода. Реактор закрепляли на вибростенде, интенсивность перемешивания составила 380 об/мин.

Для гидрирования VNE использовали палладиевый катализатор корочкового типа ПК-25 (ТУ 38.102178-96) (0.25% Pd/ γ -Al₂O₃, удельная поверхность 220 м²/г, размер частиц 0.1–0.2 мм) [29]. Методики активации катализатора и проведения кинетических экспериментов описаны в наших работах [20–24]. Кинетические эксперименты дублировались, для каждой отобранной из реактора пробы сводился материальный баланс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные ранее исследования по гидрированию соединений норборненового ряда, в частности, норборнадиена (ND) и норборнена (NE), свидетельствуют, что во всех случаях в продуктах реакции полностью сохраняется карбоциклическая структура норборнанового каркаса, при этом побочные соединения не образуются [20–24]. Анализ состава реакционной смеси в течение всего эксперимента свидетельствует о присутствии в системе промежуточных продуктов (*эндо/экзо*)-2-винил-

норборнанов и (*E/Z*)-2-этилиденнорборнанов, а также конечных продуктов гидрирования диолефина – (*эндо/экзо*)-2-этилнорборнанов. Показано, что скорость расходования VNE мало зависит от его начальной концентрации в широком интервале значений (0.16–5.36 моль/л, рис. 1).

Этот результат согласуется с данными по гидрированию ND и NE [24]. Скорости расходования VNE, ND и NE практически совпадают в интервале начальных концентраций до 0.7 моль/л (рис. 2–5). При увеличении этого параметра процесс насыщения VNE водородом несколько замедляется в сравнении с ND и NE (рис. 2, 3).

Можно предположить, что при значительном увеличении концентрации VNE возникают торможения, связанные с усиливающимся пространственным влиянием винильной группы. Поэтому в дальнейшем кинетику процесса изучали в интервале начальных концентраций VNE от 0.16 до 0.7 моль/л. Типичные кривые расходования VNE и продуктов его гидрирования представлены на рис. 4. Для наглядности на графике показано число молей поглощенного водорода в расчете на единицу объема реакционной смеси.

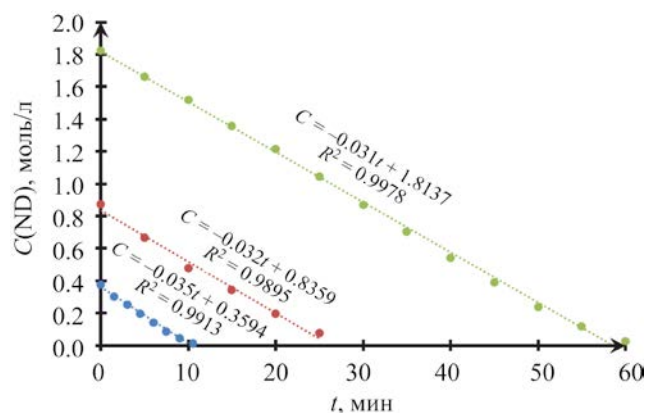


Рис. 2. Кинетические кривые расходования ND при его различных начальных концентрациях (76°C, *n*-гептан) [24].

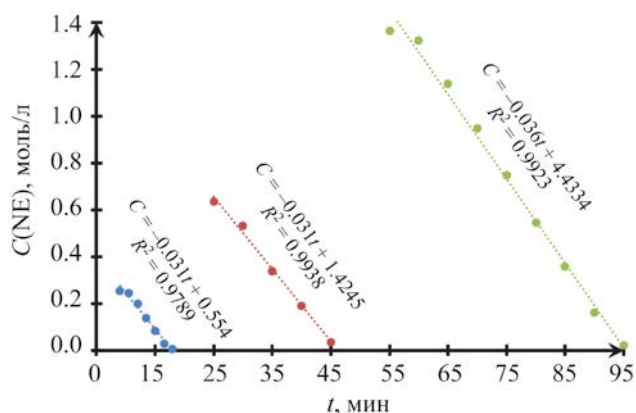


Рис. 3. Кинетические кривые расходования норборнена (NE) при его различных начальных концентрациях (76°C, *n*-гептан) [24].

Линейный характер убывания концентрации VNE свидетельствует о наблюдаемом нулевом кинетическом порядке по диолефину. Аналогичные закономерности характерны и для гидрирования ND и NE. Вид кинетической кривой поглощения водорода (верхняя кривая на рис. 4) свидетельствует о более сложном механизме гидрирования VNE, чем в случае с *NpD*. Формально ее можно разделить на три участка (I–III). Участок I прямолиней-

ен и отражает максимальную скорость процесса, связанную с гидрированием NE-связи. Суммарный расход изомеров VNE и поглощение водорода совпадают, ход кинетических кривых симбатный. Соотношение концентраций изомеров VNE (по данным ЯМР) остается постоянным и равным соотношению изомеров VNA (по данным ГЖХ). Очевидно и степени превращения *экзо/эндо* изомеров VNE в соответствующие изомеры VNA совпадают

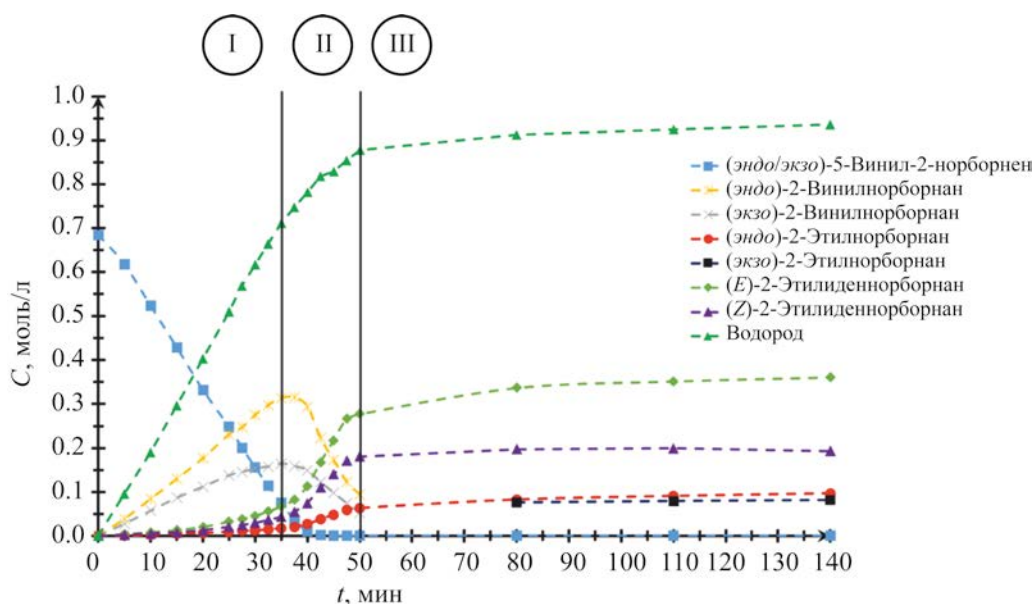


Рис. 4. Кинетические кривые VNE и продуктов его гидрирования при начальной концентрации субстрата 0.7 моль/л (76°C, *n*-гептан).

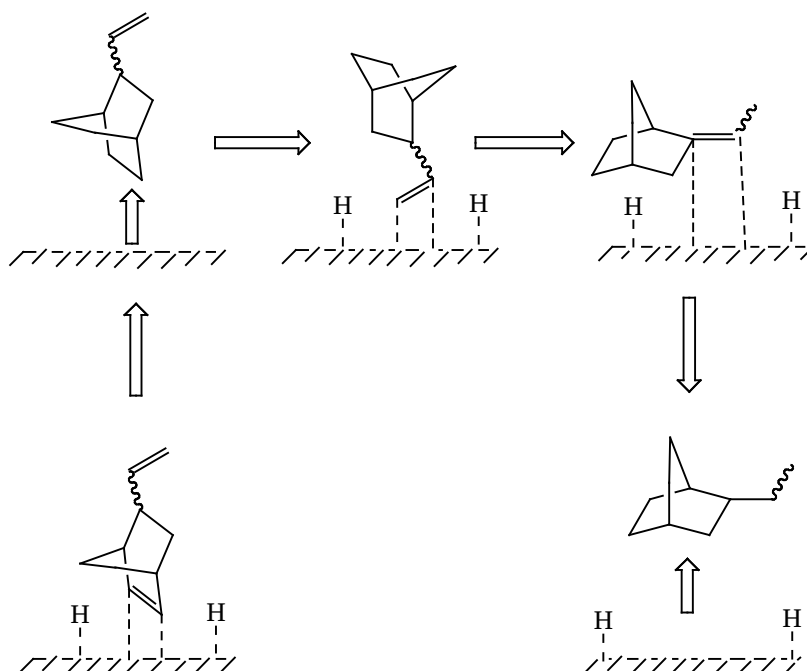


Схема 3. Координация VNE, продуктов его гидрирования и изомеризации на палладиевом катализаторе.

в пределах ошибки измерений. Это характерно для наблюдаемой кинетики реакции нулевого порядка, при которой соотношение скоростей распада адсорбционных комплексов субстратов с АЦ определяется соотношением их концентраций при практически полном отсутствии свободных АЦ.

На участке II поглощение водорода замедляется. На этом этапе наблюдается разветвление процесса. Преимущественно происходит изомеризация винильной группы в этилиденую в промежуточных продуктах – (*экзо/эндо*)-2-винилнорборнанах, и, в меньшей степени, ее гидрирование. Скорость процесса на участке III заметно снижается, происходит очень медленное гидрирование (*E/Z*)-2-этилиденнорборнана.

Таким образом механизм гидрирования VNE имеет последовательно-параллельный характер, осложненный стадией изомеризации интермедиата. Продуктами первой стадии гидрирования VNE являются (*экзо/эндо*)-изомеры 2-винилнорборнана. Закономерности убывания концентрации VNE (рис. 4) свидетельствуют об одинаковых скоростях гидрирования *экзо*- и *эндо*-изомеров.

Исходя из этого можно сделать вывод, что пространственное положение винильной группы не оказывает заметного влияния на закономерности гидрирования NE-кольца. VNE прочно связан с АЦ палладиевого катализатора, в его присутствии последующие реакции практически не протекают. Таким образом, при использовании ПК-25 в мягких условиях удастся достичь селективного гидрирования NE-связи с сохранением норборнанового каркаса при почти 100%-ной конверсии субстрата.

Для реализации стадии изомеризации винильной группы в этилиденую в (*эндо/экзо*)-2-винилнорборнанах необходима атмосфера водорода и присутствие катализатора гидрирования. Этот процесс представляет самостоятельный интерес. Согласно данным квантово-химических расчетов он протекает через интермедиат, имеющий аллильную природу [22]. В соответствии с кинетическими данными миграция двойной связи (*эндо/экзо*)-2-винилнорборнана приводит к образованию соответственно *E*- и *Z*-изомеров 2-этилиденнорборнана. Соотношение (*эндо/экзо*)-изомеров VNE, промежуточных продуктов – (*эндо/экзо*)-2-винилнорборнана и (*E/Z*)-2-этилиденнорборнана, а

также (*эндо/экзо*)-2-этилноборборанов составляет 70/30 и практически не изменяется в ходе опыта. Стереохимическую природу процесса, в частности, стадии изомеризации еще предстоит выяснить.

Заключительный этап реакции связан с медленным насыщением водородом этилиденовых групп в (*E/Z*)-2-этилиденноборборанах. Длительность этого процесса в условиях опыта может составлять нескольких часов. Очевидно, пространственная «закрытость» этилиденового фрагмента не позволяет осуществлять его гидрирование с соизмеримыми первой и второй стадиям процесса скоростями.

Согласно результатам кинетических опытов, на первой стадии процесса происходит моодентатная адсорбция VNE исключительно через напряженную двойную NE-связь. Очевидно, это связано с ее повышенной реакционной способностью по сравнению с двойными связями винильной и этилиденовой групп (схема 3).

ПОСТРОЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Многочисленные исследования кинетики гидрирования ацетиленовых и сопряженных диеновых углеводородов на палладиевых катализаторах однозначно свидетельствуют о практически полном разделении первой и второй стадий гидрирования субстрата во времени [30–34]. Если в системе даже в следовых количествах остается непрореагировавший ацетилен или диен, гидрирование накапливающегося олефина не протекает, поскольку степень связывания активных Pd-центров диолефином или ацетиленом очень велика. После их полного исчерпания гидрирование олефина резко ускоряется, поскольку он получает возможность взаимодействия с освободившимися активными центрами (АЦ). Термодинамическое объяснение этому факту основано на соотношении энергий адсорбции при связывании активным Pd-центром ацетилена (или диена) и олефина. Его учет часто позволяет значительно улучшить кинетическое описание. Однако, в некоторых случаях, не удается адекватно отобразить кинетику реакции в широком диапазоне концентраций и степеней превращения. Это приводит к неудовлетворительному описанию селективности реакции и препятствует применению кинетических моделей для проектирования промышленных реакторов очистки олефинов от диеновых приме-

сей. Для улучшения описания кинетики процесса гидрирования в работах [20–24, 34] было предложено отказаться от постулата Ленгмюра и внести допущение, что АЦ связывает более одной молекулы ненасыщенных соединений.

В рассматриваемой системе фигурируют три неперекрывающихся соединения, каждое из которых представлено двумя пространственными изомерами (*экзо* и *эндо*, либо *E* и *Z*), итого шесть – потенциально способных адсорбироваться на АЦ катализатора. При координационном числе АЦ катализатора 1 и 2 возможно образование трех адсорбционных комплексов с соотношением АЦ (схема 4): адсорбат 1 : 1 (1–3), трех однородных по адсорбату – с соотношением 1 : 2 (11–13), и трех смешанных – с тем же соотношением (21–23) – итого 9 комплексов различного состава. При образовании этих комплексов в схеме не учтены различные способы координации норборненовой, винильной и этилиденовой двойных связей на АЦ. Такие сведения предполагается получить в дальнейшем.

Крайне важными для понимания стереоселективности процессов с участием норборненовых производных представляются вопросы, связанные с природой координации двойных связей на АЦ. Проведенные нами ранее квантово-химические исследования показали, что *экзо*-координация норборненовой двойной связи на активном центре термодинамически несколько более выгодна, чем *эндо*-координация [4].

Координация VNE на АЦ двумя двойными связями представляется маловероятной исходя из следующих экспериментальных наблюдений. Во-первых, среди продуктов гидрирования VNE методами ГЖХ и хроматомасс-спектрометрии не обнаружены даже следовые количества этилноборборенов, которые могли бы образовываться по параллельному механизму в случае координации VNE также и по винильной группе. Во-вторых, кинетические закономерности последующих стадий для *экзо*- (где стерически возможна только моодентатная координация) и *эндо*-изомеров полностью совпадают.

Исходя из этого, для данного объекта (и исследуемой реакции) нет ни теоретических, ни экспериментальных оснований полагать, что *эндо*-изомер VNE координируется одновременно двумя связями.

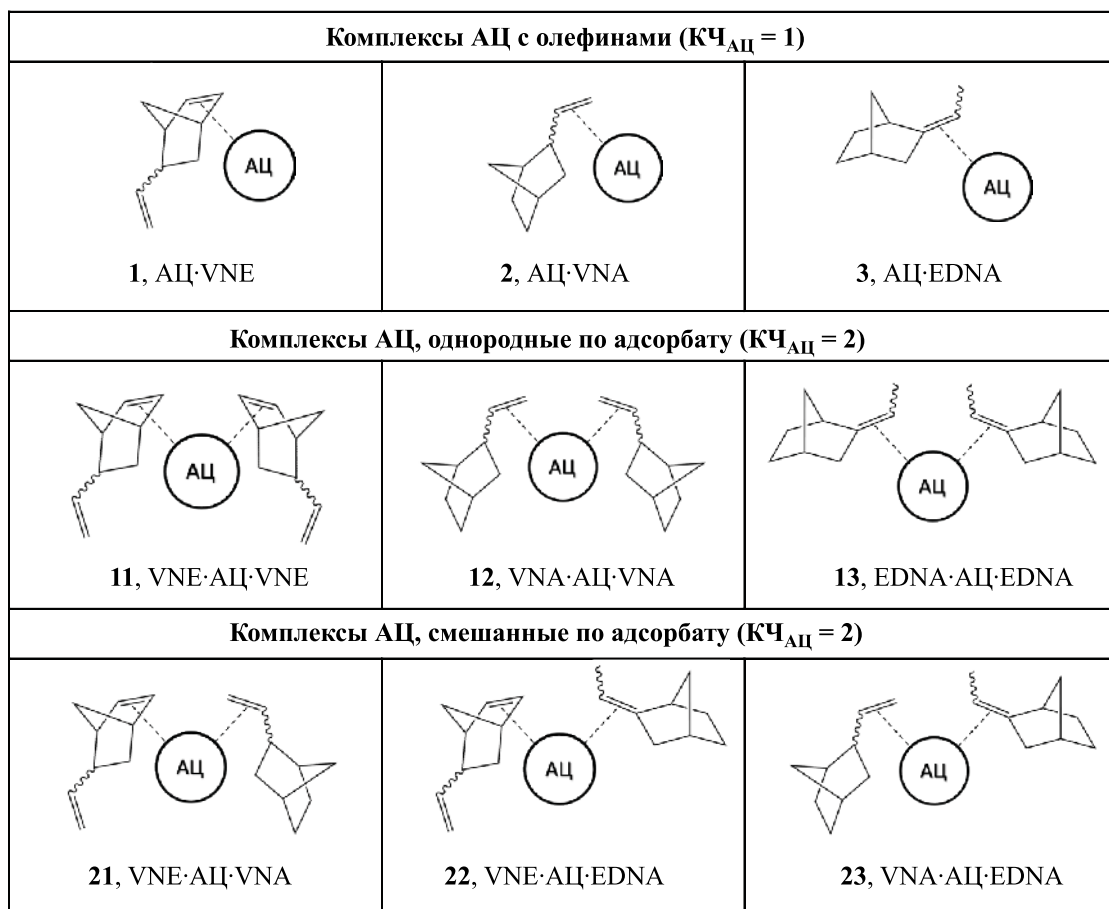


Схема 4. Адсорбционные комплексы (*эндо/экзо*)-VNE, продуктов его гидрирования и изомеризации на активных центрах палладиевого катализатора (VNA – (*экзо/эндо*)-2-винилнорборнан; EDNA – (*E/Z*)-2-этилиденнорборнан).

С учетом пространственных изомеров общее число возможных комплексов достигает 27, а стадий их превращения – 64. На первом этапе учитывались все возможные в рассматриваемой системе превращения. Построение модели осуществляли согласно подходу Ленгмюра–Хиншелвуда [34]. Общую концентрацию активных центров катализатора (свободных и связанных) для определенности принимали равной 1×10^{-6} М.

При последовательном решении обратной кинетической задачи было показано, что понижение координационного числа АЦ до 1 (шесть возможных адсорбционных комплексов) приводит к невозможности адекватного описания данных, полученных в кинетическом эксперименте. Поэтому от постулата Ленгмюра приходится отказаться.

Из общих соображений следует, что константы скорости стадий гидрирования и изомеризации могут различаться для всех 27 комплексов. Это обстоятельство способно существенно осложнить анализ решения и, что весьма вероятно, привести к его неоднозначности – локальной (бесконечное множество) или глобальной (два или более решения). Поэтому далее рассматривали гипотезу, в которой координационное число АЦ катализатора равно 2, а константы скорости стадий не зависят от пространственной изомерии адсорбатов. В результате получаем всего 20 различающихся констант скорости.

Полученная модель обеспечивает адекватное описание всех имеющихся данных кинетического эксперимента, выполненного в широком интервале величин начальной концентрации VNE (рис. 5, 6).

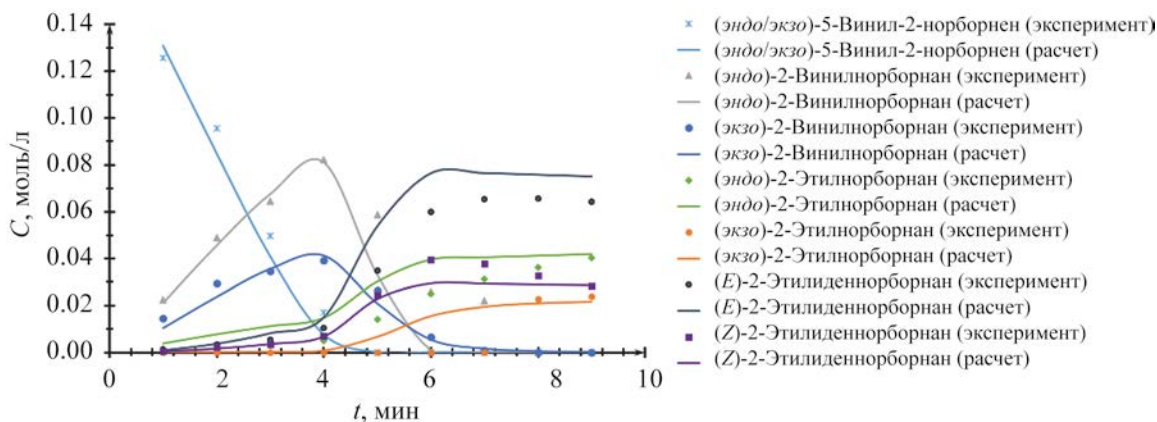


Рис. 5. Результаты моделирования кинетики гидрирования VNE при его начальной концентрации 0.16 моль/л.

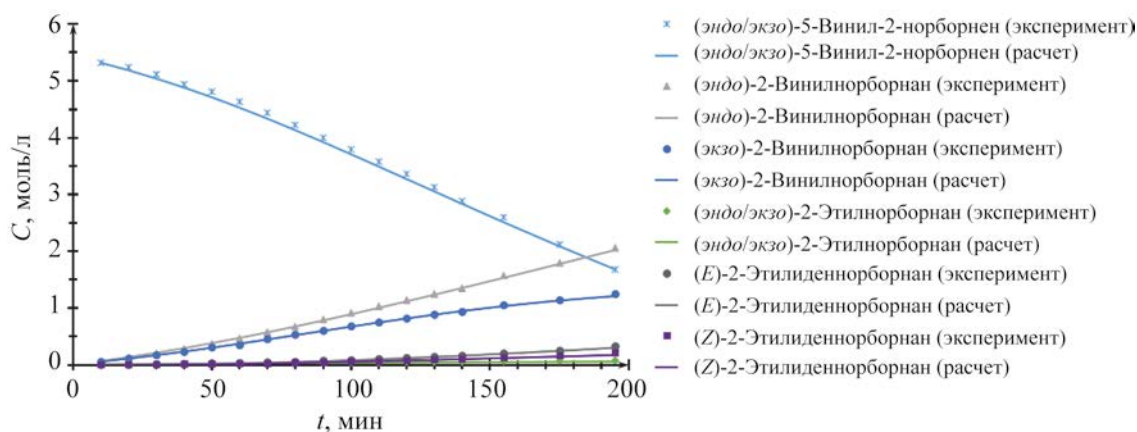


Рис. 6. Результаты моделирования кинетики гидрирования VNE при его начальной концентрации 5.36 моль/л.

Решение обратной кинетической задачи для полученной модели показывает, что из 20 возможных в ней превращений существенный вклад в скорость реакции вносят только 5 стадий (схема 5, табл. 1). Соответствующие кинетические уравнения представлены ниже.

Рассмотрим теперь оценки значений констант равновесия образования адсорбционных комплек-

сов неопределенных соединений с АЦ катализатора (табл. 2).

Можно отметить, что все 4 комплекса, включающие EDNA, являются непрочными, причем только для одного из них значение константы равновесия адсорбции значимо, да и то только потому, что этот комплекс является участником значимой стадии 5 гидрирования EDNA. Это может объясняться

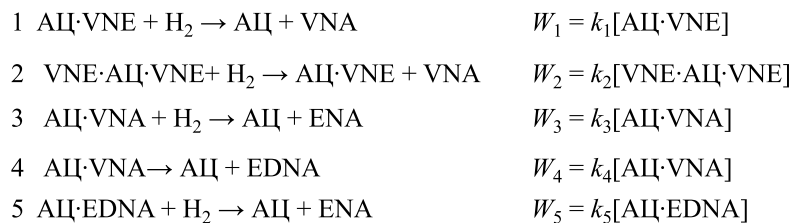
Таблица 1. Значения констант скорости стадий реакции

Номер стадии	1	2	3	4	5
Величина, мин^{-1}	4.71×10^4	2.53×10^4	1.69×10^9	4.31×10^9	1.48×10^7
Погрешность, %	5	15	а	а	а

Примечание: нумерация согласно математической модели кинетики реакции;

^а идентифицируемость значений параметров модели рассмотрена ниже.

(a)



(б)

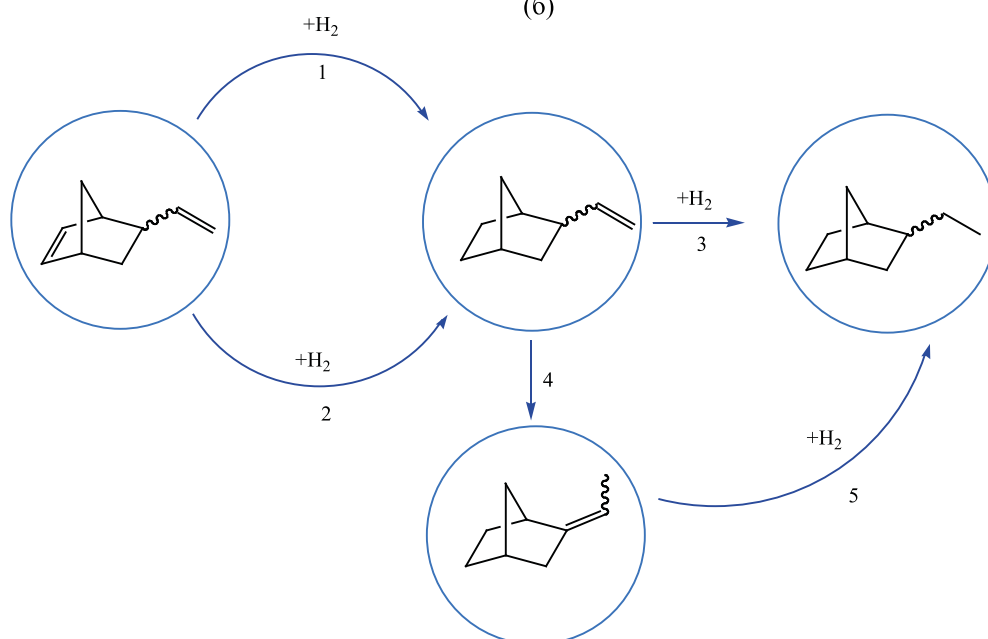


Схема 5. Кинетическая (а) и графическая (б) схемы гидрирования VNE. *Примечание:* в скоростях стадий гидрирования (все кроме 4) водород не фигурирует, поскольку его давление не варьировали.

Таблица 2. Значения констант устойчивости адсорбционных комплексов непредельных соединений с активными центрами катализатора

Номер	1	2	3
Комплекс	$\text{AЦ} \cdot \text{VNE}$	$\text{AЦ} \cdot \text{VNA}$	$\text{AЦ} \cdot \text{EDNA}$
Величина, л / моль	2.10×10^4	3.92×10^{-2}	6.8×10^{-4}
Номер	11	12	13
Комплекс	$\text{VNE} \cdot \text{AЦ} \cdot \text{VNE}$	$\text{VNA} \cdot \text{AЦ} \cdot \text{VNA}$	$\text{EDNA} \cdot \text{AЦ} \cdot \text{EDNA}$
Величина, л ² /моль ²	6.26×10^4	1.45×10^4	^a
Номер	21	22	23
Комплекс	$\text{VNE} \cdot \text{AЦ} \cdot \text{VNA}$	$\text{VNE} \cdot \text{AЦ} \cdot \text{EDNA}$	$\text{VNA} \cdot \text{AЦ} \cdot \text{EDNA}$
Величина, л ² /моль ²	8.26×10^4	^a	^a

Примечание: ^a константа равновесия адсорбции пренебрежимо мала.

Таблица 3. Нелинейные параметрические функции (НПФ) и погрешности их определения

НПФ	k_3/k_4	$K_{(2)}/K_{(1)} \times k_4$, мин ⁻¹	$K_{(3)} \times k_5$, л/(моль·мин)	$K_{(11)}/K_{(1)}$, л/моль	$K_{(12)}/K_{(1)}$, л/моль	$K_{(21)}/K_{(1)}$, л/моль
Величина	0.393	8093	10150	2.97	0.688	3.93
Погрешность, %	5	25	3	15	30	50

влиянием стерического фактора – сближение АЦ с двойной связью EDNA затруднено из-за ее экранирования.

Как видно из табл. 2, величины констант устойчивости адсорбционных комплексов сильно различаются. Несмотря на значительный экспериментальный материал, это приводит к важным последствиям для идентифицируемости оценок параметров модели. Только две константы скорости определяются однозначно. Остальные параметры входят в состав нелинейных параметрических функций (НПФ), представленных в табл. 3.

Форма выявленных численным анализом НПФ объясняется типичными для исследования кинетики причинами, а именно:

- конкуренцией гидрирования и изомеризации (стадии 3 и 4)
- низкими значениями констант адсорбции (адсорбционные комплексы 2 и 3)
- высокими значениями констант адсорбции для комплексов 1, 11, 12 и 21, определяющими практически полное заполнение имеющихся АЦ катализатора.

Первая из этих причин в дальнейшем может быть устранена варьированием давления водорода. Две остальные требуют дополнительной информации, предпочтительно экспериментальной, которая в настоящее время в литературе отсутствует. Для ее получения требуются дополнительные кинетические, а также квантово-химические исследования.

Таким образом, на основании проведенных экспериментальных и теоретических исследований предложена параллельно-последовательная схема механизма гидрирования VNE. Подтвержден эффект доминирующей адсорбции напряженной норборненовой двойной связи на АЦ палладиевого катализатора вследствие ее повышенной реакционной способности. Установлен нулевой кинетический порядок по субстрату в широком

интервале начальных концентраций VNE. Применение подхода Ленгмюра–Хиншелвуда с учетом множественной адсорбции субстратов на одном АЦ катализатора позволило разработать модель, адекватно описывающую кинетику жидкофазного гидрирования VNE. Показано, что существенный вклад в скорость реакции вносят пять стадий. В рамках модели оценены их константы скорости, а также адсорбционные константы комплексов АЦ с непредельными соединениями. Кинетическая модель учитывает особенности последовательного гидрирования VNE и существенную роль изомеризации винильной группы в этилиденую на АЦ катализатора в атмосфере водорода. Для различных NE-соединений скорости гидрирования на первой стадии имеют близкие значения. Согласно полученной кинетической модели, константы скорости стадий не зависят от пространственной изомерии адсорбатов, что объясняет полученное в кинетике равенство скорости гидрирования экзо- и эндо-, а также (E/Z)-изомеров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Российского технологического университета МИРЭА, получившего поддержку Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения от 01.09.2021 № 075-15-2021-689.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Замалютин Вячеслав Вадимович, старший преподаватель, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9457-3912>

Кацман Евгений Александрович, д.х.н., проф.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3730-058X>

Флид Виталий Рафаилович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6559-5648>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cai Y., Zheng J., Hu Y., Wei J., Fan H. The preparation of polyolefin elastomer functionalized with polysiloxane and its effect in ethylene-propylene-diene monomer/silicon rubber blends // *Eur. Polym. J.* 2022. V. 177. P. 111468. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111468>
2. Fein K., Bousfield D.W., Gramlich W.M. Thiol-norbornene reactions to improve natural rubber dispersion in cellulose nanofiber coatings // *Carbohydr. Polym.* 2020. V. 250. P. 117001. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117001>
3. Ravishankar P.S. Treatise on EPDM // *Rubber Chem. Technol.* 2012. V. 85. P. 327–349. <https://doi.org/10.5254/rct.12.87993>
4. Флид В.Р., Грингольц М.Л., Шамсиев Р.С., Финкельштейн Е.Ш. Норборнен, норборнадиен и их производные – перспективные полупродукты для органического синтеза и получения полимерных материалов // *Усп. хим.* 2018. Т. 87. С. 1169–1205 <https://doi.org/10.1070/RCR4834> [Flid V.R., Gringolts M.L., Shamsiev R.S., Finkelshtein E.Sh. Norbornene, norbornadiene and their derivatives: promising semi-products for organic synthesis and production of polymeric materials // *Russ. Chem. Rev.* 2018. V. 87. P. 1169–1205. <https://doi.org/10.1070/RCR4834>].
5. Kong P., Drechsler S., Balog S., Schrettl S., Weder C., Kilbinger A.F.M. Synthesis and properties of poly(norbornene)s with lateral aramid groups // *Polym. Chem.* 2019. V. 10. P. 2057–2063. <https://doi.org/10.1039/C9PY00187E>
6. Roenko A.V., Nikiforov R.Y., Gringolts M.L., Belov N.A., Denisova Y.I., Shandryuk G.A., Bondarenko G.N., Kudryavtsev Y.V., Finkelshtein E.S. Olefin-metathesis-derived norbornene–ethylene–vinyl acetate/vinyl alcohol multiblock copolymers: impact of the copolymer structure on the gas permeation properties // *Polymers.* 2022. V. 14. P. 444. <https://doi.org/10.3390/polym14030444>
7. Thomas J., Bouscher R.F., Nwosu J., Soucek M.D. Sustainable thermosets and composites based on the epoxides of norbornylized seed oils and biomass fillers // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2022. V. 10. P. 12342–12354. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c03434>
8. Belov N.A., Gringolts M.L., Morontsev A.A., Starannikova L.E., Yampolskii Yu.P., Finkelstein E.Sh. Gas-transport properties of epoxidated metathesis polynorbornenes // *Polym. Sci. Ser. B.* 2017. V. 59. P. 560–569. <https://doi.org/10.1134/S1560090417050025>
9. Vintila I.S., Iovu H., Alcea A., Cucuruz A., Mandoc A.C., Vasile B.S. The synthetization and analysis of dicyclopentadiene and ethylidene-norbornene microcapsule systems // *Polymers.* 2020. V. 12. P. 1052. <https://doi.org/10.3390/polym12051052>
10. Morontsev A.A., Denisova Yu.I., Gringolts M.L., Filatova M.P., Shandryuk G.A., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Ya.V. Epoxidation of multiblock copolymers of norbornene and cyclooctene // *Polym. Sci. Ser. B.* 2018. V. 60. P. 688–698. <https://doi.org/10.1134/S1560090418050111>
11. Li G., Shen R., Hu Sh., Wang B., Algadi H., Wang Ch. Norbornene-based acid–base blended polymer membranes with low ion exchange capacity for proton exchange membrane fuel cell // *Adv. Compos Hybrid Mater.* 2022. V. 5. P. 2131–2137. <https://doi.org/10.1007/s42114-022-00559-3>
12. Le D., Samart Ch., Lee J.-T., Nomura K., Kongparakul S., Kiatkamjornwong S. Norbornene-functionalized plant oils for biobased thermoset films and binders of silicon-graphite composite electrodes // *ACS Omega.* 2020. V. 5. P. 29678–29687. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02645>
13. Sparaco R., Kędzierska E., Kaczor A.A., Bielenica A., Magli E., Severino B., Corvino A., Gibula-Tarłowska E., Kotlińska J.H., Andreozzi G., Luciano P., Perissutti E., Frecentese F., Casertano M., Leśniak A., Bujalska-Zadrożny M., Oziębło M., Capasso R., Santagada V., Caliendo G., Fiorino F. Synthesis, docking studies and pharmacological evaluation of serotonergic ligands containing a 5-norbornene-2-carboxamide nucleus // *Molecules.* 2022. V. 27. P. 6492. <https://doi.org/10.3390/molecules27196492>
14. Çapan İ., Servi S., Dalkılıç S., Dalkılıç L.K. Synthesis and anticancer evaluation of benzimidazole derivatives having norbornene/dibenzobarrelene skeletons and different functional groups // *ChemistrySelect.* 2020. V. 5. P. 14393–14398. <https://doi.org/10.1002/slct.202004034>
15. Fiorino F., Perissutti E., Severino B., Santagada V., Cirillo D., Terracciano S., Massarelli P., Bruni G., Collavoli E., Renner C., Caliendo G. New 5-hydroxytryptamine(1A) receptor ligands containing a norbornene nucleus: synthesis and in vitro pharmacological evaluation // *J. Med. Chem.* 2005. V. 48. № 17. P. 5495–5503. <https://doi.org/10.1021/jm050246k>
16. Rao V.N., Mane S.R., Abhinoy K., Sarma J.D., Shunmugam R. Norbornene derived doxorubicin copolymers as drug carriers with pH responsive hydrazone linker // *Biomacromolecules.* 2012. V. 13. № 1. P. 221–230. <https://doi.org/10.1021/bm201478k>

16. Ulla B. S., Binderup M.-L., Bolognesi C., Brimer L., Castle L., Di Domenico A., Engel K.-H., Franz R., Gontard N., Gürtler R., Husøy T., Jany K.-D., Kolf-Clauw M., Leclercq C., Lhuguenot J.-C., Mennes W., Milana M. R., Poças M. de F., Pratt I., Svensson K., Toldrá F., Wölflle D. Scientific opinion on the safety assessment of the substance, 5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride, CAS No 826-62-0, for use in food contact materials // *EFSA J.* 2014. V. 12. № 6. P. 3714. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2014.3714>
17. Shorunov S.V., Piskunova E.S., Petrov V.A., Bykov V.I., Bermeshev M.V. Selective hydrogenation of 5-vinyl-2-norbornene to 2-vinylnorbornane // *Petrol. Chemistry.* 2018. V. 58. P. 1056–1063. <https://doi.org/10.1134/S0965544118120125> [Шорунув С.В., Пискунова Е.С., Петров В.А., Быков В.И., Бермешев М.В. Селективное гидрирование 5-винил-2-норборнена до 2-винилнорборнана // *Нефтехимия.* 2018. Т. 58. С. 712–719. <https://doi.org/10.1134/S0028242118060126>].
18. Shorunov S.V., Zarezin D.P., Samoilov V.O., Rudakova M.A., Borisov R.S., Maximov A.L., Bermeshev M.V. Synthesis and properties of high-energy-density hydrocarbons based on 5-vinyl-2-norbornene // *Fuel.* 2021. V. 283. P. 118935. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118935>.
19. Zamalyutin V.V., Ryabov A.V., Nichugovskii A.I., Skryabina A.Yu., Tkachenko O.Yu., Flid V.R. Regularities of the heterogeneous catalytic hydrogenation of 5-vinyl-2-norbornene // *Russ. Chem. Bull.* 2022. V. 71. P. 70–75 [Замалютин В.В., Рябов А.В., Ничуговский А.И., Скрябина А.Ю., Ткаченко О.Ю., Флид В.Р. Особенности гетерогенно-каталитического гидрирования 5-винил-2-норборнена // *Изв. АН. Сер. хим.* 2022. С. 70–75. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3378-5>].
20. Zamalyutin V.V., Ryabov A.V., Solomakha E.A., Katsman E.A., Flid V.R., Tkachenko O.Yu., Shpinyova M.A. Liquid-phase heterogeneous hydrogenation of dicyclopentadiene // *Russ. Chem. Bull.* 2022. V. 71. P. 1204–1208 [Замалютин В.В., Рябов А.В., Соломаха Е.А., Кацман Е.А., Флид В.Р., Ткаченко О.Ю., Шпынева М.А. Жидкофазное гетерогенное гидрирование дициклопентадиена // *Изв. АН. Сер. хим.* 2022. Т. 71. С. 1204–1208. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3521-3>].
21. Zamalyutin V.V., Shamsiev R.S., Flid V.R. Mechanism of catalytic migration of the double bond in 2-vinylnorbornanes // *Russ. Chem. Bull.* 2022. P. 2142–2148 [Замалютин В.В., Шамсиев Р.С., Флид В.Р. Механизм каталитической миграции двойной связи в 2-винилнорборнанах // *Изв. АН. Сер. хим.* 2022. № 10. С. 2142–2148].
22. Zamalyutin V.V., Katsman E.A., Danyushevsky V.Y., Flid V.R., Podol'skii V.V., Ryabov A.V. Specific features of the catalytic hydrogenation of the norbornadiene-based carbocyclic compounds // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. V. 47. № 10. P. 695–701 [Замалютин В.В., Кацман Е.А., Данюшевский В.Я., Флид В.Р., Подольский В.В., Рябов А.В. Особенности каталитического гидрирования карбоциклических соединений на основе норборнадиена // *Коорд. химия.* 2021. Т. 47. С. 628–634. <https://doi.org/10.31857/S0132344X21100091>].
23. Zamalyutin V.V., Katsman E.A., Ryabov A.V., Skryabina A.Yu., Shpinyova M.A., Danyushevsky V.Y., Flid V.R. Kinetic model and mechanism of hydrogenation of unsaturated carbocyclic compounds based on norbornadiene // *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. № 2. P. 234–242 [Замалютин В.В., Кацман Е.А., Рябов А.В., Скрябина А.Ю., Шпынева М.А., Данюшевский В.Я., Флид В.Р. Кинетическая модель и механизм гидрирования ненасыщенных карбоциклических соединений на основе норборнадиена // *Кинетика и катализ.* 2022. Т. 63. №2. С. 267–276. <https://doi.org/10.31857/S0453881122020150>].
24. Осокин Ю.Г., Михайлов В.А., Зубович И.А., Фельдблюм В.Ш. // *Доклады АН СССР.* 1975. Т. 220. № 4. С. 851–853.
25. Bermeshev M.V., Pozharskaya N.A., Antonova T.N., Shangareev D.R., Danilova A.S. Selective catalytic hydrogenation of alicyclic dienes with hydrogen in a liquid phase // *Petrol. Chemistry.* 2018. V. 58. № 10. P. 869–875. <https://doi.org/10.1134/S0028242118050039> [Бермешев М.В., Антонова Т.Н., Шангареев Д.Р., Данилова А.С., Пожарская Н.А. // *Нефтехимия.* 2018. Т. 58. С. 580–587].
26. Ushakov N.V. Selective hydrogenation of 5-vinylnorborn-2-ene and other methods for the synthesis of 2-vinylnorbornane // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. P. 728–745. <https://doi.org/10.1134/S1070427218050026> [Ушаков Н.В. Селективное гидрирование 5-винилнорборн-2-ена и другие методы синтеза 2-винилнорборнана (обзор) // *Журн. прикл. химии.* 2018. Т. 91. №5. С. 631–650].
27. Vereshchagina N.V., Antonova T.N., Il'in A.A., Chirkova Z.V. Feature of dicyclopentene formation during hydrogenation of dicyclopentadiene // *Petrol. Chemistry.* 2016. V. 56. № 1. P. 38–43. <https://doi.org/10.1134/S0965544115080198> [Вережагина Н.В., Антонова Т.Н., Ильин А.А., Чиркова Ж.В. Закономерности образования дициклопентена в процессе гидрирования дициклопентадиена // *Нефтехимия.* 2016. Т. 56. № 1. С. 46–51. <https://doi.org/10.7868/S0028242115060192>].
28. Куттубаев С.Н., Рахимов М.Н., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Кутенов Б.И. Исследование эффективности очистки этан-этиленовой фракции пиролиза от ацетиленовых соединений на различных катализаторах // *Нефтегазовое дело.* 2012. № 4. С. 165–178.

29. *Urmès C., Schweitzer J.-M., Cabiach A., Schuurman Y.* Kinetic study of the selective hydrogenation of acetylene over supported palladium under tail-end conditions // *Catalysts*. 2019. V. 9. P. 180. <https://doi.org/10.3390/catal9020180>.
30. *Molero H., Bartlett B.F., Tysoe W.T.* The hydrogenation of acetylene catalyzed by palladium: hydrogen pressure dependence // *J. Catal.* 1999. V. 181. P. 49–56.
31. *Borodzinski A., Bond G.C.* selective hydrogenation of ethyne in ethene-rich streams on palladium catalysts, Part 2: Steady-state kinetics and effects of palladium particle size, carbon monoxide, and promoters // *Catal. Rev.* 2008. V. 50. P. 379–469. <https://doi.org/10.1080/01614940802142102>
32. *Al-Wadhaf H.A., Karpov V.M., Katsman E.A.* Activity and selectivity of carbon supported palladium catalysts prepared from bis(η^3 -allyl)palladium complexes in phenylacetylene hydrogenation // *Catal. Commun.* 2018. V. 116. P. 67–71. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.08.010>.
33. *Berenblyum A.S., Katsman E.A., Al-Wadhaf H.A.* Supported palladium nanomaterials as catalysts for petroleum chemistry: 2. Kinetics and specific features of the mechanism of selective hydrogenation of phenylacetylene in the presence of carbon-supported palladium nanocatalysts // *Petrol. Chemistry*. 2015. V. 55. № 2. P. 118–126. <https://doi.org/10.1134/S0965544115020048> [*Беренблюм А.С., Аль-Вадхав Х.А., Кацман Е.А.* Нанесенные палладиевые наноматериалы как катализаторы для нефтехимии: 2. Кинетика и особенности механизма селективного гидрирования фенилацетилена в присутствии палладиевого нанокатализатора на угле // *Нефтехимия*. 2015. Т. 55. № 2. С. 125–133].