

УДК 547.541.3, 547.542.7

DOI: 10.34824/VKNIRAN.2023.15.4.001

**ИЗОМЕРЫ ТЕТРАГИДРОДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА:
ПРЕВРАЩЕНИЕ ЭНДО-ИЗОМЕРА В ЭКЗО-ИЗОМЕР**

© Гасанов Ариф Гасан оглу (а), Алиев Санан Самед оглу (b)
Аюбов Ильгар Гаджи оглу (с), Гурбанова Мая Махмуд гызы (d)

- (a) Лаборатория «Циклоолефины» ИНХП Министерства Науки и Образования Азербайджана, заведующий, доктор химических наук, aqasanov@mail.ru, Баку
- (b) Лаборатория «Циклоолефины» ИНХП Министерства Науки и Образования Азербайджана, докторант, aqasanov@mail.ru, Баку
- (c) Лаборатория «Циклоолефины» ИНХП Министерства Науки и Образования Азербайджана, главный научный сотрудник, доктор химических наук, ilgar.ayyubov@mail.ru, Баку
- (d) Лаборатория «Циклоолефины» ИНХП Министерства Науки и Образования Азербайджана, maya54@mail.ru, научный сотрудник, Баку

Аннотация. В представленной работе показаны результаты исследований в области реакции изомеризации *эндо*-изомера тетрагидродициклопентадиена в *экзо*-изомер в присутствии различных каталитических систем. Эти изомеры двумя стерическими формами тетрагидродициклопентадиена, который обычно получают гидрированием дициклопентадиена. Интерес к этому процессу обусловлен тем, что *экзо*-изомер тетрагидродициклопентадиена является востребованным компонентом топлив и находит весьма широкое применение в топливной промышленности.

Ключевые слова: дициклопентадиен, тетрагидродициклопентадиен, *эндо*- и *экзо*-изомеры, гидрирование, реактивные топлива.

**ISOMERS OF TETRAHYDRODICYCLOPENTADIENE:
CONVERSION OF ENDO-ISOMER TO EXO-ISOMER**

© Gasanov Arif Gasan (a), Aliyev Sanan Samed (b),
Ayyubov Ilqar Hadji (c), Gurbanova Maya Maxmud (d)

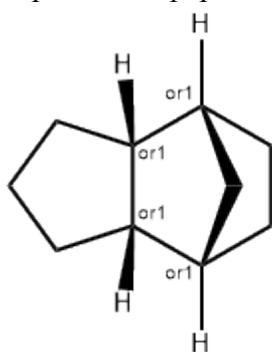
- (a) Doctor of chemical sciences, head of laboratory «Cycloolefins» Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Sciences and Education of Azerbaijan, aqasanov@mail.ru, Baku.
- (b) Doctorant of laboratory «Cycloolefins» Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Sciences and Education of Azerbaijan, Baku.
- (c) Doctor of chemical sciences, main researcher of laboratory «Cycloolefins» Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Sciences and Education of Azerbaijan, ilgar.ayyubov@mail.ru, Baku.

(d) Researcher of laboratory «Cycloolefins» Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Sciences and Education of Azerbaijan, Azerbaijan, maya54@mail.ru, Baku.

Abstract. The presented work shows the results of research in the field of isomerization of the *endo*-isomer of tetrahydrodicyclopentadiene into the *exo*-isomer in the presence of various catalytic systems. These isomers are two steric forms of tetrahydrodicyclopentadiene, which is usually prepared by hydrogenation of dicyclopentadiene. Interest in this process is due to the fact that the *exo*-isomer of tetrahydrodicyclopentadiene is a sought-after component of fuels and is widely used in the fuel industry.

Key words: dicyclopentadiene, tetrahydrodicyclopentadiene, *endo*- and *exo*-isomers, hydrogenation, jet fuels.

Тетрагидродициклопентадиен является продуктом гидрирования дициклопентадиена. Это соединение имеет две стерические формы: *эндо*- и *экзо*-ТГДЦПД.



эндо-тетрагидродициклопентадиен

Эндо-ТГДЦПД представляет собой порошкообразное вещество белого цвета и обладает следующими физико-химическими свойствами: температура плавления 75⁰С, температура кипения 192⁰С, плотность 0,976 г/см³, хорошо растворяется в метаноле. Обычно его получают по следующей методике. В реактор емкостью 100 мл добавляют 50% по массе 50 мл раствора дициклопентадиена (ДЦПД) и добавляют 1,0 г 5% Pd/АС катализатора. Реакцию проводят при температуре 140⁰С в течение 5 часов по схеме:



Экзо-ТГДЦПД получают изомеризацией *эндо*-ТГДЦПД в присутствии различных катализаторов:



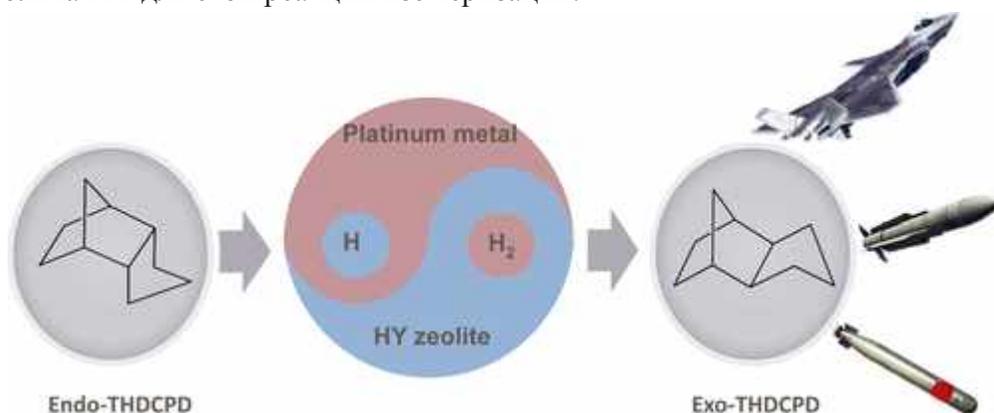
экзо-тетрагидродициклопентадиен

Так, в патенте [1] предложен способ изомеризации *эндо*-гидрированного дициклопентадиена с образованием соответствующего *экзо*-изомера с использованием стабильного

перекачиваемого жидкого катализатора на основе галогенида алюминия, который включает стадии: 1) получения первого раствора, содержащего гидрированное соединение дициклопентадиена, растворенного в углеводородном растворителе, 2) добавление соразтворителя к первому раствору с образованием второго раствора, 3) добавление галогенида алюминия ко второму раствору и изомеризацию гидрированного дициклопентадиенового соединения в присутствии растворенного галогенида алюминия, который действует как катализатор для получения соответствующего *экзо*-изомера.

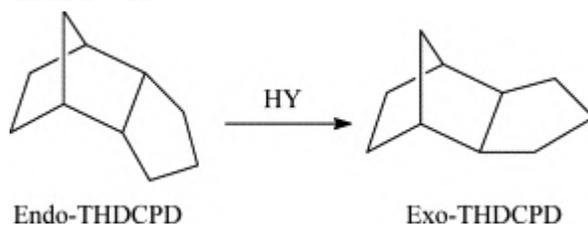
Изобретение [2] раскрывает метод синтеза *экзо*-ТГДЦПД, включающий каталитическое гидрирование дициклопентадиена (ДЦПД) в атмосфере водорода с получением продукта первичного гидрирования, после чего катализатор гидрирования подвергается восстановительно-активационной обработке; затем первичный продукт гидрирования подвергают реакции вторичного гидрирования с получением вторичного продукта гидрирования и последующей реакции изомеризации продукта вторичного гидрирования с получением *экзо*-ТГДХПД при катализе безводным $AlCl_3$. Метод отличается высокой каталитической активностью, хорошей селективностью и длительным сроком службы катализатора.

Быстрая дезактивация, вызванная серьезным образованием кокса, является серьезной проблемой при каталитической изомеризации *эндо*-тетрагидродициклопентадиена (*эндо*-ТГДЦПД) в *экзо*-тетрагидродициклопентадиен (*экзо*-ТГДЦПД) на цеолите HY. Чтобы подавить образование кокса в процессе изомеризации, обычный цеолит HY был модифицирован Pt в концентрации 0,3 мас.% [3]. Затем гидроизомеризацию *эндо*-ТГДЦПД в *экзо*-ТГДЦПД оценивали в реакторе с неподвижным слоем. Каталитическая стабильность Pt/HY была значительно улучшена по сравнению со стабильностью цеолита HY. Катализатор Pt/HY обеспечивал 97% конверсию *эндо*-ТГДЦПД и селективность 96% по *экзо*-ТГДЦПД без дезактивации через 100 часов. Кроме того, на основе результатов анализа кокса предложен механизм образования кокса на цеолите HY в процессе изомеризации. Было указано, что кокс образуется в результате олигомеризации и конденсации олефиновых частиц, которые возникают в результате реакции β -разрыва или реакции гидридного переноса промежуточных продуктов. Меньшее образование кокса по сравнению с Pt/HY было объяснено меньшим количеством предшественников кокса, которые можно было гидрировать активированным H_2 на участках Pt. Таким образом, Pt на Pt/HY и H_2 были двумя решающими факторами в эффективном повышении каталитической стабильности цеолита HY для этой реакции изомеризации.



Изучено получение *экзо*-тетрагидродициклопентадиена изомеризацией *эндо*-тетрагидродициклопентадиена на катализаторе AlCl_3 [4]. Исследовано влияние растворителей, загрузок катализатора, количества растворителя и времени реакции. Оптимальные условия работы были получены следующим образом: $n(\text{CH}_2\text{Cl}_2): n(\text{эндо-тетрагидродициклопентадиен}) = 0,8$; загрузка катализатора = 20%; время реакции = 3 часа. Конверсия 97,12% и селективность 99,28% были достигнуты в оптимальных условиях.

В работе [5] представлены результаты каталитической *эндо*- и *экзо*-изомеризации тетрагидродициклопентадиена. Было протестировано несколько цеолитов и исследовано влияние температур прокаливания, соотношения Si/Al и катионов цеолитов на реакцию. Результаты показали, что цеолиты HY более активны, чем другие цеолиты и цеолиты Y с другими катионами, из-за большого размера пор и относительно высокой кислотности. Из всех цеолитов HY с различным содержанием Si/Al лучше всего подходит H-USY. С одной стороны, H-USY содержит больше умеренных кислот, чем другие. С другой стороны, высокая термическая стабильность H-USY делает его подходящим выбором для переработки катализаторов. Во всех протестированных цеолитах благоприятным оказался H-USY, прокаленный при 450°C . Регенерация H-USY не выявила снижения выхода *экзо*-изомера, хотя имела лучшую *экзо*-селективность.



Изучен синтез *экзо*-тетрагидродициклопентадиена (*экзо*-ТГДЦПД) в ионных жидкостях [6]. Ионные жидкости были приготовлены из хлорида алюминия и галогенида диалкилимидазолия или галогенида алкилпиридиния и использованы при изомеризации *эндо*-тетрагидродициклопентадиена (*эндо*-ТГДЦПД) в качестве катализатора и растворителя. Изучено влияние условий реакции, таких как температура реакции, время реакции и количество ионной жидкости, на конверсию *эндо*-ТГДЦПД и выход *экзо*-ТГДЦПД. Результаты показывают, что конверсия *эндо*-ТГДЦПД составляет 100% в различных ионных жидкостях. Выход *экзо*-ТГДЦПД составляет 98,3% в смеси 1,3-диалкилимидазолийхлорид/хлорид алюминия ($n(\text{AlCl}_3):n([\text{bmim}]\text{Cl})=1,5$) при 50°C в течение 3 ч. Выход *экзо*-ТГДЦПД составляет 97,8. % в хлориде 1-бутилпиридиния/хлориде алюминия ($n(\text{AlCl}_3):n([\text{bpy}]\text{Cl})=1,8$) при 50°C в течение 3 часов.

Сообщается [7], что *экзо*-тетрагидродициклопентадиен получают из *эндо*-тетрагидродициклопентадиена реакцией изомеризации в присутствии кислой ионной жидкости. Изомеризация *эндо*-тетрагидродициклопентадиена дает конверсию реакции и селективность выше 99%. Кроме того, используемая ионная жидкость экологически безопасна и подлежит вторичной переработке. Ниже показаны использованные в работе типы ионных жидкостей:

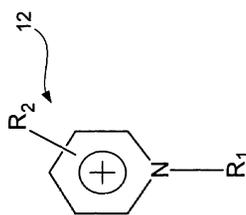
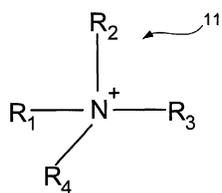


FIG.1B

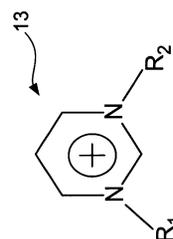


FIG.1C

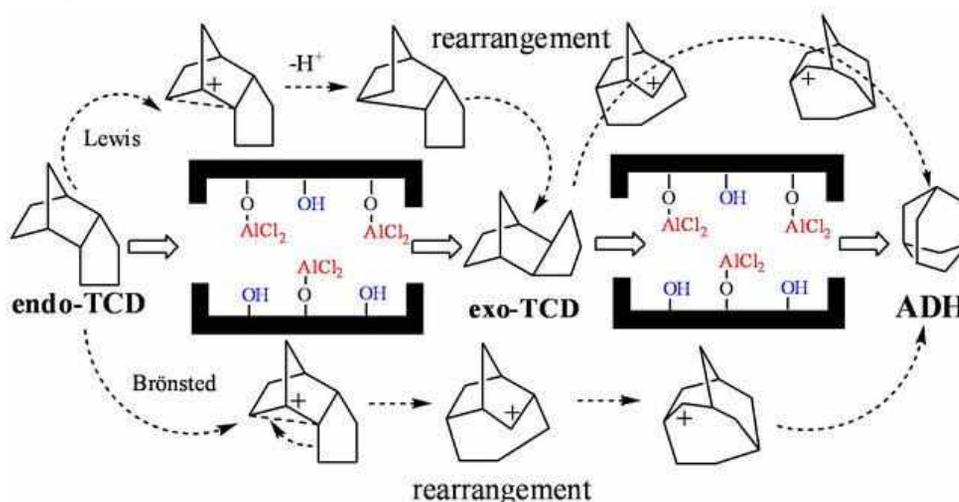
Экзо-тетрагидродициклопентадиен (экзо-ТГДЦПД: экзо-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декан) характеризуется низкой токсичностью, низкой температурой замерзания (-79 °С), низкой вязкостью, удовлетворительной стабильностью при длительном хранении и большим объемным содержанием энергии или теплотворной способностью. Его можно широко использовать в качестве прокатного масла, порошков смолы, смазочных масел и растворителя для красок, разбавителя для поверхностно-активных веществ, воска и моющих средств для полупроводников. Более того, экзо-ТГДЦПД является основным компонентом высокоэнергетического топлива, называемого JP-10 — широко используемое топливо для небольших ракет. В настоящее время экзо-ТГДЦПД коммерчески производится в двухэтапном процессе. На первом этапе дициклопентадиен (ДЦПД) гидрируется в эндо-ТГДЦПД либо периодически, либо реактор непрерывного действия. На втором этапе эндо-ТГДЦПД изомеризуется в экзо-ТГДЦПД в реакторе периодического действия, катализируемом кислотами. В результате очевидных недостатков жидких кислот и хлорида алюминия, последние работы посвящены цеолитам и гетерополикислотам для реакции второй стадии. В этой работе [8] описан одноэтапный процесс преобразования ДЦПД в экзо-ТГДЦПД в непрерывно-проточном реакторе с неподвижным слоем, впервые использованный на основе разработка высокоэффективного бифункционального катализатора.

Осуществлен синтез экзо-тетрагидродициклопентадиена (экзо-ТГДЦПД) – высокоэнергетического топлива, включающий двухстадийный и одностадийный методы [9]. В двухстадийном методе синтеза экзо-ТГДЦПД эндо-тетрагидродициклопентадиен (эндо-ТГДЦПД) сначала получали гидрированием дициклопентадиена (ДЦПД), а затем проводили изомеризацию эндо-ТГДЦПД. В одностадийном методе получения экзо-ТГДЦПД в качестве сырья также использовали ДЦПД, а гидрирование и изомеризацию проводили одновременно. Для двухстадийного метода подробно обсуждены типы и ход исследований катализаторов изомеризации эндо-ТГДЦПД. Рассмотрены исследования катализаторов для одностадийного метода. Было предсказано, что направлением исследований в будущем станет разработка экологически чистых, высокоактивных и высокостабильных катализаторов одностадийного синтеза экзо-ТГДЦПД.

Экзо-тетрагидродициклопентадиен (экзо-ТГДЦПД) является важным высокоэнергетическим топливом. Для приготовления цеолитных катализаторов НВ с различным содержанием SiW использовали кремневольфрамовую кислоту (SiW), иммобилизованную на цеолите Н-типа (НВ) при комнатной температуре [10]. Каталитические характеристики катализаторов исследовали при получении экзо-ТГДЦПД путем изомеризации эндо-тетрагидродициклопентадиена (эндо-ТГДЦПД). Свойства катализаторов характеризовали методами РФА, температурно-программированной десорбции аммиака (NH₃-TPD), ИК-Фурье и N₂-адсорбции. SiW был высокодисперсным на поверхности цеолита НВ, а катализатор 10% SiW/НВ-цеолит имел самую высокую степень слабой кислотности среди всех цеолитных

катализаторов SiW/H β . Исследовано влияние различных факторов на реакцию изомеризации. При температуре реакции 240°C, соотношении *n*-(циклогексан)/*n*(эндо-ТГДЦПД) 10, соотношении *m*(катализатор)/*m*(эндо-ТГДЦПД) 0,3, начальном давлении 1,0 МПа и времени реакции 1,5 ч в присутствии 10% катализатора SiW/H β , прокаленного при 400 °С, конверсия эндо-ТГДЦПД достигала 92,0%, при этом выход экзо-ТГДЦПД составил 51,0%.

Два цеолита, такие как H β и HY, и мезопористый HMSCM-41 использовались в качестве носителей для иммобилизации AlCl₃ для исследования изомеризации эндо-тетрагидродикаклопентадиена (эндо-ТГДЦПД) [11]. Изучены зависимости пористой структуры и кислотности поверхности иммобилизованных AlCl₃ катализаторов от активности и селективности. Согласно исследованиям характеристик, большой диаметр пор и сильные кислотные центры нанесенных катализаторов способствовали высокой конверсии эндо-ТГДЦПД. В частности, более сильные кислотные центры Льюиса, по-видимому, ответственны за более высокую селективность в отношении экзо-ТГДЦПД, а более сильные кислотные центры Бренстеда имели решающее значение для образования адамантана (ADH) посредством дальнейшей изомеризации экзо-ТГДЦПД.



Результаты исследования влияния различных факторов реакции на селективность и выход экзо-ТГДЦПД и адамантана авторы работы представили в табл. 1

Таблица 1. Влияние режимных параметров на выход и селективность продуктов реакции

Катализатор	-ра, °С	Конверсия, %	Селективность, %			Выход, %	
			Экзо-ТГДЦПД	Адамантан	Прочие	Экзо-ТГДЦПД	Адамантан
HY	50	0	0	0	0	0	0
H β	50	0	0	0	0	0	0
HMSCM-41	50	0	0	0	0	0	0
AlCl ₃ /HY	50	15,6	98,4	0,8	0,8	15,4	0,1

AlCl ₃ /Hβ	50	37,9	95,4	3,1	1,5	36,1	1,2
AlCl ₃ /HM CM-41	50	64,4	99,3	0,6	0,1	63,9	0,4
HУ	50	14,8	94,2	2,1	3,7	14,0	0,3
Hβ	50	37,3	88,3	9,8	1,9	33,0	3,7
HMCM- 41	50	0	0	0	0	0	0
AlCl ₃ /HУ	50	36,5	85,7	10,9	3,4	31,2	4,0
AlCl ₃ /Hβ	50	95,7	71,0	26,8	2,2	67,9	25,6
AlCl ₃ /HM CM-41	50	76,3	97,3	2,1	0,6	74,3	1,6

Каталитическую активность AlCl₃, иммобилизованного на MCM-41, в реакции изомеризации *эндо*-трициклодекана в *экзо*-трициклодекан сравнивали с каталитической активностью AlCl₃, иммобилизованного на SiO₂ [12]. При 180°C была получена селективность *экзо*-трициклодекана >95,0% по AlCl₃/MCM-41, тогда как по AlCl₃/SiO₂ она составила только 86,3%. Катализаторы охарактеризовали методами адсорбции N₂, титрования по Гаммету, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье и методами химического анализа. Более слабая кислотность и меньшие по размеру прямые каналы AlCl₃/MCM-41 придают ему более высокую селективность по отношению к *экзо*-трициклодекану.

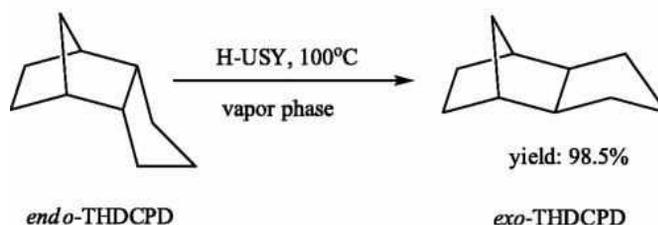


Таким образом, более короткий канал с прямыми порами AlCl₃/MCM-41 придает ему более высокую селективность по отношению к *экзо*-трициклодекану (*экзо*-ТЦД) и подавляет дальнейшую изомеризацию *экзо*-ТЦД в адамантин (АДГ). Большой размер пор AlCl₃/SiO₂ обуславливает более низкую селективность *экзо*-ТЦД.

В работе [13] получен ряд гетерогенных катализаторов на основе хлоридов различных металлов (AlCl₃, NbCl₅, ZnCl₂), иммобилизованных на силикагеле. Подробно исследована каталитическая активность полученных катализаторов изомеризации *эндо*-тетрагидродициклопентадиена (*эндо*-ТГДЦПД) в его *экзо*-изомер (*экзо*-ТГДЦПД, основной компонент топлива JP-10). Физико-химические свойства катализаторов изучали методами СЭМ,

низкотемпературной адсорбции азота, $\text{NH}_3\text{-TPD}$. Нанесенный AlCl_3 продемонстрировал превосходную каталитическую активность и высокую селективность без побочных реакций, таких как скелетная перегруппировка, алкилирование и т. д., тогда как NbCl_5 и ZnCl_2 , иммобилизованные на SiO_2 , показали гораздо меньшую каталитическую активность. Было обнаружено, что добавление алкилгалогенидов, таких как 1,2-дихлорэтан, снижает каталитическую активность. Используя оптимизированную каталитическую систему, изомеризацию *эндо*-ТГДЦПД в *экзо*-ТГДЦПД проводили в мягких условиях (50°C) с высокой скоростью, с конверсией более 98% и селективностью более 99%. Определены термодинамические и кинетические параметры реакции *эндо-экзо*-изомеризации.

Парофазная изомеризация *эндо*-тетрагидродициклопентадиена (*эндо*-ТНDCPD) в *экзо*-ТНDCPD на цеолитных катализаторах (НУ, Н-USY, Н β , HZSM-5 и HMOR) была изучена как зеленый путь синтеза *экзо*-ТНDCPD [14]. Катализаторы НУ и Н-USY проявили каталитическую активность, а катализаторы Н β , HZSM-5 и HMOR — нет. Более высокий выход *экзо*-ТНDCPD был получен на катализаторе Н-USY, чем на катализаторе НУ, что объясняется наличием сильных кислотных центров и мезопор в катализаторе Н-USY. Выход *экзо*-ТГДХПД, полученного с помощью изомеризации в паровой фазе, был лучше, чем выход *экзо*-ТГДХПД, полученный с помощью изомеризации в жидкой фазе. Помимо свойств самого катализатора, на процесс паровой изомеризации *эндо*-ТГДХПД также влияли температура реакции, концентрация *эндо*-ТГДХПД, время контакта и время работы в потоке. В оптимизированных условиях *экзо*-ТГДХПД высокой чистоты (>98 мас.%) был получен непосредственно без каких-либо процессов разделения. Хотя наблюдалась дезактивация катализатора во время работы в потоке, активность можно было легко восстановить путем регенерации на воздухе.



Экзо-тетрагидродициклопентадиен (*экзо*-ТГДЦПД), изомер *эндо*-ТГДЦПД, может использоваться в качестве превосходного жидкого топлива с высокой плотностью и низкой вязкостью при низкой температуре [15]. Для изомеризации последних в качестве катализатора использовали AlCl_3 . Изучено влияние количества катализатора и температуры реакции на скорость реакции, конверсию, выход, селективность и побочный продукт. Содержание сырья, продукта и побочных продуктов анализировали с помощью ГХ. Оптимальные условия реакции: 80°C , катализатор 3%, время реакции 100 мин, конверсия 94,67%, выход 92,26%, селективность 97,36%. Получено кинетическое уравнение изомеризации *эндо*-ТГДХПД.

Сообщается [16], что *экзо*-тетрагидродициклопентадиен (*экзо*-ТНDCPD) является важным топливом с высокой энергетической плотностью, которое может значительно улучшить летно-технические характеристики самолетов. Обычно его получают в результате изомеризации *эндо*-ТГДЦПД с использованием экологически опасного AlCl_3 в качестве катализатора. В этой работе цеолиты использовались в качестве катализатора для разработки

экологически чистого процесса производства *экзо*-ТГДЦПД. Среди протестированных цеолитов наиболее активными оказались цеолиты Y-типа с более крупными порами. HUSY был более эффективен, чем HSSY, из-за обилия слабокислотных центров. Добавление фтора может подавлять среднюю кислоту и увеличивать слабую кислоту, повышая селективность к *экзо*-ТГДЦПД. Оптимальные условия реакции были следующими: 6,6% F/HSSY в качестве катализатора, температура 195°C, процентное содержание катализатора 20%. В этом случае конверсия *эндо*-ТГДЦПД составила 94,0%, а селективность по *экзо*-ТГДЦПД - 98,4%.

В реакторе периодического действия изучена изомеризация *эндо*-тетрагидродициклопентадиена (ТГДЦПД) в *экзо*-ТГДЦПД на катализаторе $AlCl_3$ [17]. Исследовали влияние температуры, загрузки катализатора, типа и количества растворителя на скорость изомеризации. В условиях устранения как внутренних, так и внешних диффузионных эффектов создана кинетическая модель и разработаны параметры модели. Результаты показали, что *эндо-экзо*-изомеризацию ТГДЦПД можно рассматривать как реакцию первого порядка. Энергия активации E_0 и предэкспоненциальный коэффициент, полученные из графика Аррениуса, составляют 116 кДж/моль и $3,39 \times 10^{13}$ соответственно. Результаты моделирования хорошо согласовались с экспериментальными данными.

Проведено исследование реакции изомеризации *эндо*-тетрагидродициклопентадиена и *эндо*-тетрагидроди(метилциклопентадиена) с использованием гетерополикислотного катализатора [18]. *Экзо*-соединение получали из *эндо*-соединения реакцией изомеризации. Чтобы решить проблему хлорида алюминия в качестве катализатора изомеризации, была предпринята попытка применения гетерополикислоты. При использовании гетерополикислоты типа Кеггина каталитическая активность оказалась чрезвычайно высокой при замещении цезия вместо 2,5 атомов водорода $H_3PW_{12}O_{40}$. При использовании цезийзамещенной гетерополикислоты скорость реакции изомеризации была выше, чем у хлорида алюминия, а влияние температуры и времени реакции на реакционную способность сравнивали при изомеризации тетрагидродициклопентадиена и тетрагидроди (метилциклопентадиена).

Экзо-тетрагидродициклопентадиен (трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декан) или JP-10 представляет собой синтетическое реактивное топливо, которое может использоваться в качестве топлива высокой плотности в воздушно-реактивных ракетах и прямоточных воздушно-реактивных двигателях сверхзвукового сгорания [19]. Его можно получить из полностью насыщенной версии *экзо*-дициклопентадиена (*экзо*-ДЦПД). В этой работе представлен новый зеленый метод изомеризации *эндо*-дициклопентадиена (*эндо*-ДЦПД) в *экзо*-продукт, который образуется в присутствии металлоорганических каркасов (МОКС). Синтезированные $UiO-66$ и $UiO-66\text{-vac}$ в качестве двух подходящих катализаторов MOF используются в процессе изомеризации в условиях, не содержащих растворитель. План эксперимента используется для оптимизации условий реакции, включая время, температуру и загрузку катализатора. Высокий выход и отличная конверсия *эндо*- в *экзо*-ТГДЦПД достигаются при взаимодействии с $UiO-66\text{-vac}$ при более низких уровнях времени и температуры. Преимуществами этого процесса являются отсутствие растворителей, экологичность, простой процесс реакции, многоразовый катализатор и доступность материалов.

Широкие исследования реакции изомеризации *эндо*-ТГДЦПД в *экзо*-ТГДЦПД также обсуждались в работе [20].

В работе [21] представлены результаты каталитической *эндо*- и *экзо*-изомеризации насыщенных полициклических соединений. Было протестировано несколько цеолитов и исследовано влияние соотношения Si/Al и структуры цеолитов на реакцию. Результаты показали, что цеолиты Y более активны, чем другие цеолиты, из-за большого размера пор и относительно высокой кислотности. Из всех цеолитов Y с различным содержанием Si/Al лучше всего подходит Y-5,4. Во всех протестированных цеолитах, прокаленный при 450⁰C был наиболее благоприятным. До сих пор считалось, что катализатор на основе хлорида алюминия более активен, чем цеолиты. Однако, учитывая проблемы окружающей среды, коррозию и обработку, цеолитный катализатор может заменить катализатор на основе хлорида алюминия.

Синтез *экзо*-тетрагидродициклопентадиена (*экзо*-ТГДЦПД) путем изомеризации *эндо*-тетрагидродициклопентадиена (*эндо*-ТГДЦПД) исследовали на цеолитных катализаторах HY [22]. Конверсия *эндо*-ТГДХПД увеличивалась с увеличением соотношения цеолитных катализаторов HY, что можно объяснить увеличением силы кислоты с увеличением соотношения. Однако выход *экзо*-ТНДСРД был самым высоким по сравнению с HY с соотношением 30, поскольку образование циклопентадиена и олигомеров было сведено к минимуму. Оптимальная температура реакции была обусловлена тем, что более высокая температура реакции увеличивала образование побочных продуктов. Выход *экзо*-ТГДХПД также увеличивался с увеличением количества катализатора в сырье. В реакции изомеризации *эндо*-ТГДХПД с использованием цеолитных катализаторов HY было подтверждено, что внутреннее диффузионное сопротивление в порах катализаторов будет оказывать более существенное влияние на активность реакции, чем внешнедиффузионное сопротивление катализаторов.

Были проведены исследования изомеризации для улучшения физических свойств тетрагидротрициклопентадиена (ТГДЦПД), который привлекает внимание в качестве жидкого топлива для авиационного и военного использования [23]. Однако до сих пор было проведено мало исследований гетерогенных катализаторов для экологически чистого процесса. В этом исследовании активность изомеризации на различных алюмосиликатных катализаторах (ZSM-5, MOR, HY, Cu-HY, Al-MCM-41) оценивали с использованием реактора периодического действия и исследовали каталитические свойства, подходящие для реакции. На каталитические характеристики существенно влияли размер микроканалов или пор, сила кислоты и тип кислоты каждого катализатора. Адсорбция-десорбция N₂, температурно-программируемая десорбция NH₃ и инфракрасный анализ Фурье-преобразования пиридина показали, что размер пор катализатора и сила кислоты на поверхности катализатора влияют на скорость конверсии *эндо*-ТГДЦПД, а также на тип. Кислота на поверхности катализатора влияла на селективность *экзо*-ТГДЦПД. Катализатор HY показал самый высокий выход и производительность среди всех оцененных катализаторов. Исследование продолжительности реакции на катализаторе HY показало, что количество побочных продуктов продолжает увеличиваться в течение времени реакции, и существует оптимальное время реакции для получения максимального выхода.

Эндо-тетрагидродициклопентадиен (*эндо*-ТГДЦПД) и *экзо*-тетрагидродициклопентадиен (*экзо*-ТГДЦПД) представляют собой продукты каталитического гидрирования дициклопентадиена в качестве исходного сырья [24]. В связи с широким применением этих двух материалов в аэрокосмической, авиационной и других областях необходимо изучить метод оценки их качества. Спектральный метод является важным средством изучения качества материала, а своего рода метод идентификации *эндо*-ТНДСРД и *экзо*-ТНДСРД на основе оптической спектроскопии разработан для повышения эффективности обнаружения

качества продукции, что имеет большое значение для производства и контроль качества соответствующей продукции. Спектры поглощения *эндо*-ТНДСРД и *экзо*-ТНДСРД измеряли методами ЯМР, МС, ИК, методом комбинационного рассеяния света и терагерцовой спектроскопии (ТГц) при комнатной температуре. Результаты показали, что существуют явные различия между *эндо*-ТНДСРД и *экзо*-ТНДСРД в остальных спектрах, за исключением того, что поведение масс-спектра было в основном одинаковым. Разница химического сдвига С-1/3, С-5/6, С-7/8 и С-10 относительно велика, а максимальная разница составляет 10 м.д. Легко отличить четыре группы —СН—, это Н-2/4, Н-5/6. Причем химический сдвиг Н-5/6 у *экзо*-ТНДСРД меньше, чем у Н-2/4, а у *эндо*-ТНДСРД наоборот. ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния *эндо*-ТНДСРД и *экзо*-ТНДСРД показали различия как в частотах колебательных полос, так и в относительных интенсивностях полос. Пики поглощения, наблюдаемые в терагерцовых спектрах *эндо*-ТГДХПД, находились при 0,24, 0,59, 1,06, 1,71 и 2,53 ТГц и *экзо*-ТНДСРД находились на частотах 1,41, 1,76, 2,41 и 2,65 ТГц. Обнаружено, что различий было больше в ТГц. Результаты могут предоставить основные данные для анализа качества продукции, а также предоставить экспериментальные ссылки для применения ЯМР, ИК, комбинационного рассеяния света и ТГц для обнаружения пространственных изомеров.

Энтальпии испарения $\{\Delta g_{\text{Hm}}(298,15\text{K})\}$ *эндо*- и *экзо*-тетрагидродициклопентадиена (ТНДСРД) измерены методом корреляционной газовой хроматографии. Для *эндо*- и *экзо*-изомеров получены значения $(50,2 \pm 2,3)$ кДж/моль и $(49,1 \pm 2,3)$ кДж/моль соответственно. Энтальпию сублимации *эндо*-изомера $\{\Delta g_{\text{crHm}}(298,15\text{K}) = (51,2 \pm 2,4)$ кДж/моль} получали путем объединения энтальпий плавления и испарения, доведенных при необходимости до $T = 298,15\text{K}$. Низкотемпературные ДСК-исследования обоих изомеров выявили фазовые переходы из твердого тела в твердое. *Эндо*-изомер, который при комнатной температуре представляет собой пластичный кристалл, демонстрирует фазовый переход из твердого состояния в твердое при $T = 214\text{K}$ $\{\Delta c_{\text{r}}(1)_{\text{cr}}(2)_{\text{Hm}}(214\text{K}) = (10,7 \pm 0,13)$ кДж/моль} и температура плавления $356,8\text{K}$ $\{\Delta l_{\text{cr}}(1)_{\text{Hm}}(356,8\text{K}) = (3,48 \pm 0,2)$ кДж/моль} с некоторыми признаками полиморфизма. *Экзо*-изомер демонстрирует твердофазный переход при $T = 162,1\text{K}$ $\{\Delta c_{\text{r}}(1)_{\text{cr}}(2)_{\text{Hm}}(162,1\text{K}) = (3,18 \pm 0,11)$ кДж/моль} и температуре плавления $183,2\text{K}$ $\{\Delta l_{\text{cr}}(1)_{\text{Hm}}(183,2\text{K}) = (1,20 \pm 0,04)$ кДж/моль}. Энтальпии испарения и сублимации объединяются с соответствующими энтальпиями образования, о которых сообщалось ранее, и дают следующие значения в газовой фазе: для *эндо*-ТНДСРД $\Delta f_{\text{H}^{\circ}\text{m}} = -(61,9 \pm 3,2)$ кДж/моль; а для *экзо*-ТГДЦПД $\Delta f_{\text{H}^{\circ}\text{m}} = -(73,7 \pm 2,7)$ кДж/моль.

Таким образом, в этой работе нами рассмотрены основные закономерности реакции изомеризации *эндо*-изомера ТГДЦПД в соответствующий *экзо*-изомер и показаны области применения этой реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pat. 9567270B1. US. 2016. Process for producing *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene / Mathur I., Kriel K., Yonemoto E.
2. Pat 102924216B. CN. 2012. Synthetic method for *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene (ТНДСРД).

3. Wang W., Zhao J., Dandan J., Zhaolin F. Highly Efficient Hydroisomerization of *Endo*-Tetrahydrodicyclopentadiene to *Exo*-Tetrahydrodicyclopentadiene over Pt/HY // ACS Omega. 2021. Vol. 6. N 27. Pp. 17173-17182.
4. Qiang Sh. Synthesis of *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene by catalytic isomerization // Industrial Catalysis. 2005. N 2. Pp. 33-42.
5. Xing E., Zhentao M., Chengwei X., Xiangwen Z. *Endo*- to *exo*-isomerization of tetrahydrodicyclopentadiene catalyzed by commercially available zeolites // Journal of Molecular Catalysis A General. 2005. Vol. 231. N 1-2. Pp. 161-167.
6. Li C-Y., Du Y-M., Lu Y. Synthesis of *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene in ionic liquids // Hanneng Cailiao/Chinese Journal of Energetic Materials. 2010. Vol. 18. N 3. Pp. 257-260.
7. Pat. 7488860B2. US. 2006. Method for producing *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene using ionic liquid catalyst / Huang M-Y., Chang Y-C., Lin J-C., Wu J-C.
8. Wang W., Zhong-Wen L., Jian L., Zhao-Tie L. Bifunctional Catalyst for the One-step Continuous Synthesis of *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene from Dicyclopentadiene // Reports of Shaanxi Normal University. 2007. N 1. Pp. 1-3.
9. Ding N., Zhao H., Li M., Chun L. Progresses in synthesis of *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene and the catalysts // Shiyou Huagong/petrochemical Technology. 2014. Vol. 43. N 12. Pp. 1457-1463.
10. Kang Z., Wu w., Zhou Z. Preparation of *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene using siw/hb catalyst // China Petroleum Processing and Petrochemical Technology. 2011. N 3. Pp. 41-46.
11. Min J., Yiyong Z., Luo Q., Park S., Tianxi C. AlCl₃ Supported Catalysts for the Isomerization of *Endo*-Tetrahydrodicyclopentadiene // Green and Sustainable Chemistry. 2013. Vol. 3. N 2. Pp. 43-47.
12. Lili J, Min L., Xinkui W., Min H. AlCl₃/MCM-41 as a Catalyst for Isomerization of *Endo*-tricyclodecane // Chinese Journal of Catalysis. 2010. Vol. 31. N 4. Pp. 383-385.
13. Zarezin D.P., Rudakova M.A., Bykov V.I., Bermeshev M.V. Metal chlorides supported on silica as efficient catalysts for selective isomerization of *endo*-tetrahydrodicyclopentadiene to *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene for JP-10 producing // Fuel. 2020. Vol. 288. N 11. Pp. 119579-119586.
14. Sun G-M., Gang L. Vapor-phase isomerization of *endo*-tetrahydrodicyclopentadiene to its *exo* isomer over zeolite catalysts // Applied Catalysis A General. 2011. Vol. 402. N 1-2. Pp. 196-200.
15. Xiong Z., Mi Z., Zhang X. Study on the Isomerization of *endo* – Tetrahydrodicyclopentadiene // Chinese Journal of Catalysis. 2004. Vol. 25 N 4. Pp. 100-104.
16. Zhang X., Miao Q., Zou J., Xinh E. Zeolite catalytic isomerization of *endo*-THDCPD to *exo*-THDCPD // Huagong Xuebao/ Journal of Chemical Industry and Engineering (China). 2007, Vol. 58. N 12. Pp. 3059-3063.
17. Miaoli H., Wu W., Suitao Q., Yang B. Kinetic study of the isomerization for *endo*-tetrahydrodicyclopentadiene over AlCl₃ catalyst // Second International Conference on Mechanic Automation and Control Engineering. 2011. Mongolia, 43-45 p.
18. Jeong B., Han J., Lee B. Study on the Isomerization Reaction of Tetrahydrodicyclopentadiene, Tetrahydrodi(methylcyclopentadiene) Using Heteropolyacid Catalyst // Chemistry. 2007. N 3. Pp. 81-87.

19. Maqhsoodi N., Keshavarz M. The Use of UiO-66 Metal–Organic Frameworks as a High-Performance Catalyst for the Isomerization Process of *endo*- to *exo*-Dicyclopentadiene in a Solvent-Free Condition // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2022. Vol. 32. Pp. 4532-4539.

20. Xing E. Study of *endo*-to-*exo*-isomerization of tetrahydrodicyclopentadiene catalyzed by Y zeolites // Thesis master of Tianjin University. China. 2004. 146 p.

21. Deug-Hee C., Jeong-Sik H., Myong-Jae Ch., Joom-Hyun C. Study on the isomerization of the saturated-poly-cyclic-compound over zeolite catalyst // Proceedings of the Korean Society of Propulsion Engineers Conference. 2006. Pp. 193-196.

22. Jinhan K., Kim J-H., Park E., Jeongsik H. Isomerization of Endo-tetrahydrodicyclopentadiene over Y Zeolite Catalysts // Applied Chemistry for Engineering. 2014. Vol. 25. N 1. Pp. 1107-1112.

23. Young-Hoon Ch., Seong-Ho L., Jeongsik H., Kwon-Soo T. Isomerization of *endo*- to *exo*-tetrahydrotricyclopentadiene over alumino-silicate catalysts // Fuel. 2018. Vol. 221. N 3. Pp. 399-406.

24. Yin H., Wang M., Qing P., Ning Y-I., Kang Y. Spectroscopic analysis of *endo*- and *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene // Spectroscopy and Spectral analysis. 2020. Vol. 40. N 10. Pp. 3161-3166.

25. Chickos J., Hillesheim D., Nichols G., Zaha M. The enthalpies of vaporization and sublimation of *exo*- and *endo*-tetrahydrodicyclopentadienes at $T=298.15$ K // Journal of Chemical Thermodynamics. 2002. Vol. 34. N 10. Pp. 1647-1658.

REFERENCES

1. Pat. 9567270B1. US. 2016. Process for producing *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene / Mathur I., Kriel K., Yonemoto E.

2. Pat 102924216B. CN. 2012. Synthetic method for *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene (THDCPD).

3. Wang W., Zhao J., Dandan J., Zhaolin F. Highly Efficient Hydroisomerization of *Endo*-Tetrahydrodicyclopentadiene to *Exo*-Tetrahydrodicyclopentadiene over Pt/HY // ACS Omega. 2021. Vol. 6. N 27. Pp. 17173-17182.

4. Qiang Sh. Synthesis of *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene by catalytic isomerization // Industrial Catalysis. 2005. N 2. Pp. 33-42.

5. Xing E., Zhentao M., Chengwei X., Xiangwen Z. *Endo*- to *exo*-isomerization of tetrahydrodicyclopentadiene catalyzed by commercially available zeolites // Journal of Molecular Catalysis A General. 2005. Vol. 231. N 1-2. Pp. 161-167.

6. Li C-Y., Du Y-M., Lu Y. Synthesis of *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene in ionic liquids // Hanneng Cailiao/Chinese Journal of Energetic Materials. 2010. Vol. 18. N 3. Pp. 257-260

7. Pat. 7488860B2. US. 2006. Method for producing *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene using ionic liquid catalyst / Huang M-Y., Chang Y-C., Lin J-C., Wu J-C.

8. Wang W., Zhong-Wen L., Jian L., Zhao-Tie L. Bifunctional Catalyst for the One-step Continuous Synthesis of *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene from Dicyclopentadiene // Reports of Shaanxi Normal University. 2007. N 1. Pp. 1-3.

9. Ding N., Zhao H., Li M., Chun L. Progresses in synthesis of *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene and the catalysts // *Shiyou Huagong/petrochemical Technology*. 2014. Vol. 43. N 12. Pp. 1457-1463
10. Kang Z., Wu w., Zhou Z. Preparation of *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene using siw/h β catalyst // *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*. 2011. N 3. Pp. 41-46
11. Min J., Yiyong Z., Luo Q., Park S., Tianxi C. AlCl₃ Supported Catalysts for the Isomerization of *Endo*-Tetrahydrodicyclopentadiene // *Green and Sustainable Chemistry*. 2013. Vol. 3. N 2. Pp. 43-47
12. Lili J, Min L., Xinkui W., Min H. AlCl₃/MCM-41 as a Catalyst for Isomerization of *Endo*-tricyclodecane // *Chinese Journal of Catalysis*. 2010. Vol. 31. N 4. Pp. 383-385
13. Zarezin D.P., Rudakova M.A., Bykov V.I., Bermeshev M.V. Metal chlorides supported on silica as efficient catalysts for selective isomerization of *endo*-tetrahydrodicyclopentadiene to *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene for JP-10 producing // *Fuel*. 2020. Vol. 288. N 11. Pp. 119579-119586.
14. Sun G-M., Gang L. Vapor-phase isomerization of *endo*-tetrahydrodicyclopentadiene to its *exo* isomer over zeolite catalysts // *Applied Catalysis A General*. 2011. Vol. 402. N 1-2. Pp. 196-200.
15. Xiong Z., Mi Z., Zhang X. Study on the Isomerization of *endo* – Tetrahydrodicyclopentadiene // *Chinese Journal of Catalysis*. 2004. Vol. 25 N 4. Pp. 100-104.
16. Zhang X., Miao Q., Zou J., Xinh E. Zeolite catalytic isomerization of *endo*-THDCPD to *exo*-THDCPD // *Huagong Xuebao/ Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*. 2007, Vol. 58. N 12. Pp. 3059-3063.
17. Miaoli H., Wu W., Suitao Q., Yang B. Kinetic study of the isomerization for *endo*-tetrahydrodicyclopentadiene over AlCl₃ catalyst // *Second International Conference on Mechanic Automation and Control Engineering*. 2011. Mongolia, 43-45 p.
18. Jeong B., Han J., Lee B. Study on the Isomerization Reaction of Tetrahydrodicyclopentadiene, Tetrahydrodi(methylcyclopentadiene) Using Heteropolyacid Catalyst // *Chemistry*. 2007. N 3. Pp. 81-87.
19. Maqhsoodi N., Keshavarz M. The Use of Uio-66 Metal–Organic Frameworks as a High-Performance Catalyst for the Isomerization Process of *endo*- to *exo*-Dicyclopentadiene in a Solvent-Free Condition // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2022. Vol. 32. Pp. 4532-4539.
20. Xing E. Study of *endo*-to-*exo*-isomerization of tetrahydrodicyclopentadiene catalyzed by Y zeolites // Thesis master of Tianjin University. China. 2004. 146 p.
21. Deug-Hee C., Jeong-Sik H., Myong-Jae Ch., Joom-Hyun C. Study on the isomerization of the saturated-poly-cyclic-compound over zeolite catalyst // *Proceedings of the Korean Society of Propulsion Engineers Conference*. 2006. Pp. 193-196.
22. Jinhan K., Kim J-H., Park E., Jeongsik H. Isomerization of *Endo*-tetrahydrodicyclopentadiene over Y Zeolite Catalysts // *Applied Chemistry for Engineering*. 2014. Vol. 25. N 1. Pp. 1107-1112.
23. Young-Hoon Ch., Seong-Ho L., Jeongsik H., Kwon-Soo T. Isomerization of *endo*- to *exo*-tetrahydrotricyclopentadiene over alumino-silicate catalysts // *Fuel*. 2018. Vol. 221. N 3. Pp. 399-406.

24. Yin H., Wang M., Qing P., Ning Y-I., Kang Y. Spectroscopic analysis of endo- and exo-tetrahydrodicyclopentadiene // Spectroscopy and Spectral analysis. 2020. Vol. 40. N 10. Pp. 3161-3166.

25. Chickos J., Hillesheim D., Nichols G., Zaha M. The enthalpies of vaporization and sublimation of *exo*- and *endo*-tetrahydrodicyclopentadienes at $T=298.15$ K // Journal of Chemical Thermodynamics. 2002. Vol. 34. N 10. Pp. 1647-1658.