

**Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук**

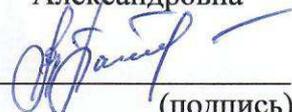
Выпускная квалификационная работа по теме

**«Технологические методы получения полициклических циклопропансодержащих
высокоэнергетических углеводов – компонентов топлив специального
назначения»**

**04.06.01 – «Химические науки»
02.00.03 – «Органическая химия»**

Квалификация «Исследователь. Преподаватель-исследователь»

**Исполнитель: Пантюх Ольга
Александровна**


(подпись)

**Научный руководитель:
Томилов Ю.В., д.х.н., профессор, зав.
лабораторией химии diaзосоединений №6**



Москва 2018 г.

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования углеводородного горючего (топлива) для авиационных и ракетных систем ведутся уже достаточно давно [1–6]. Увеличение эффективности углеводородных горючих повышает дальность полета или полезную нагрузку. Поэтому разработка новых высокоэффективных углеводородных горючих является актуальной областью исследований.

К настоящему времени определились основные факторы, которые необходимо учитывать при создании новых видов энергоемких углеводородных горючих [1, 2, 5, 7].

Одним из главных факторов является повышение энергоемкости горючего на единицу объема (либо удельного импульса). Для этого усилия исследователей направлены, во-первых, на повышение энтальпии образования (теплоты сгорания) применяемых углеводородов и, во-вторых, на повышение их плотности. Кроме того, следует учитывать, что современные топлива являются смесевыми. Причем часто сделаны на базе других распространенных горючих [8, 9]. Поэтому при создании конечных смесей необходимо также учитывать не только энергетику, но и физические свойства компонентов (температуры замерзания, вязкость, кристаллизуемость из переохлажденного состояния и т.д.).

Также необходимо учитывать различные добавки (ингибиторы замерзания и коррозии, смазки, антистатики, антиоксиданты, дисперсанты, деактиваторы металлов и т.д. [1, 10–12]), обеспечивающие конечному продукту весь спектр требуемых параметров.

Еще одним важным фактором, определяющим возможности опытно-промышленного освоения таких углеводородов, является экономический фактор. А для этого необходимо, во-первых, исходить из дешевого, доступного сырья и, во-вторых, использовать отработанные препаративные методики их синтеза.

Процесс синтеза и экспериментального определения термохимических и физических характеристик новых соединений весьма трудоемкий. Поэтому поиск новых соединений обычно начинают с расчетов их энтальпии образования и других физико-химических характеристик, на основании которых делают отбор потенциально перспективных соединений. В настоящее время квантово-

химические расчеты превратились в один из важных, неотъемлемых элементов на пути создания новых, высокоэффективных высокоэнергоемких горючих.

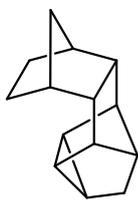
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

2.1 Пути поиска новых высокоэффективных горючих

Итак, одним из главных направлений повышения энергоемкости и эффективности горючего является повышение энтальпии образования (теплоты сгорания) применяемых углеводородов. Это достигается, главным образом, путем использования углеводородов, содержащих энергоемкие циклопропановые и циклобутановые фрагменты в молекуле горючего. Такие соединения за счет большой энергии напряжения в молекуле обладают высокими значениями энтальпии образования (и теплоты сгорания). Так, ракетные горючие на основе 1-метил-1,2-дициклопропилциклопропана (циклин, синтин) [13–15]. и дициклобутила [16, 17]. характеризуются рекордно высокими значениями теплоты сгорания и удельного импульса. В то же время, другой возможный путь повышения энергоемкости горючего путем введения в его молекулу двойных и тройных связей не нашел применения, поскольку кратные связи склонны вступать в реакции полимеризации и таким образом снижают устойчивость при хранении и использовании горючего.

Другим основным направлением развития углеводородных горючих с целью увеличения их эффективности является повышение их плотности за счет использования полициклических и каркасных углеводородных соединений [3–5, 18, 19]. Для создания таких горючих в качестве исходных веществ чаще всего используется димеры и тримеры циклопентадиена (ЦПД) и его метилзамещенных, которые затем гидрируют с последующей каталитической перегруппировкой продуктов из *эндо*- в *экзо*-форму с образованием тетрагидродициклопентадиена, тетрагидротрициклопентадиена и их производных [19–23]. Именно таким образом получают такие высокоплотные горючие, как JP-10 (плотность 0.94 г/см³), RJ-4 и RJ-41. Усилия исследователей по совершенствованию такого типа горючих направлены на поиск и создание новых, высокоэффективных катализаторов *эндо/экзо*-изомеризации получаемых димеров (тримеров) ЦПД. Так, были созданы высокоэффективные катализаторы на основе цеолитов, которые позволяют повысить конверсию и снизить температуру проведения реакции [24–26]. Для

изомеризации тетрагидротрициклопентадиена предложены катализаторы на основе $AlCl_3$, в результате чего полученные соединения характеризуются высокой плотностью (1.04 г/см^3), высокой энергией сгорания (44.1 МДж/л) при температуре замерзания ниже -40°C [27–29]. Еще большую конверсию тетрагидротрициклопентадиена удастся достичь при использовании в качестве катализатора ионной жидкости и различных хлоралюминатных комплексов [30, 31]. При этом удастся получать как целевые изомеры тетрагидроди- и трициклопентадиена, так и алкиладамантановые производные с высокой плотностью. В последнее время усилия ученых направлены на разработку удобных и высокоэффективных методов превращения дициклопентадиена в *экзо*-тетрагидротрициклопентадиен в одном реакторе, имеющие большой потенциал для промышленного применения [32, 33]. Еще одними часто используемыми исходными соединениями для синтеза энергоемких высокоплотных горючих являются норборнадиен и норборнен, которые, в свою очередь, также получают на основе ЦПД [19]. Так, высокоэнергоемкое горючее RJ-5 (плотность 1.08 г/см^3) представляет собой пергидродинорборнен, синтез которого основан именно на норборнадиене в качестве исходного компонента, который далее димеризуют и гидрируют.



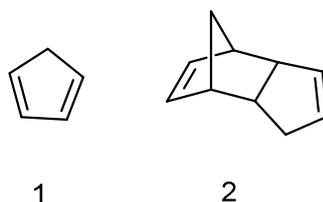
RJ-5 (Аналог производимого в Советском Союзе продукта ГДН)

Путем смешения тетрагидродициклопентадиена и пергидродинорборнена получают ряд других смесевых высокоэнергоемких, высокоплотных синтетических жидких углеводородных горючих [34]. Из других полициклических соединений, предложенных в качестве высокоплотных горючих, отметим димер циклооктатетраена (плотность 1.14 г/см^3) [35].

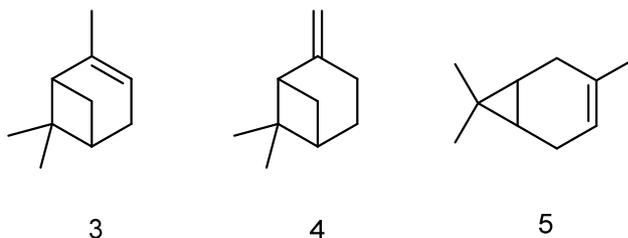
В настоящее время усилия исследователей направлены на то, чтобы совместить высокую энтальпию образования (теплоту сгорания) с высокой плотностью углеводородов и таким образом обеспечить дальнейшее повышение энергетических характеристик ракетных двигателей. Это можно сделать путем добавления в молекулы конденсированных полициклических или каркасных углеводородов (имеющие высокую плотность) аннелированных или спиросочлененных циклопропановых и циклобутановых фрагментов (имеющие повышенную теплоту сгорания). Как следствие этого результирующая энтальпия

образования (теплота сгорания) таких молекул за счет высокой энергии напряжения малых циклов становится существенно выше керосиновых топлив и обычных синтетических алициклических и полициклических углеводородов при высокой удельной плотности. Круг возможных соединений таких классов с малыми циклами ограничен лишь их стабильностью и наличием удобных, препаративных методов их синтеза, имеющих перспективу промышленного использования. Дело в том, что серьезным препятствием на пути к повышению энтальпии образования горючего за счет энергии напряжения является снижение стабильности молекулы с ростом этой энергии напряжения. И, как следствие, это приводит к невозможности использования их в качестве горючих. Кроме того, еще одним препятствием к широкому использованию ряда энергоемких молекул является отсутствие препаративных методов их синтеза, имеющих перспективу опытно-промышленного освоения.

Что касается доступного, дешевого сырья для синтеза энергоемких молекул, то по-прежнему наибольший интерес представляет ЦПД (1) и его димер (2), а также различные соединения на их основе.



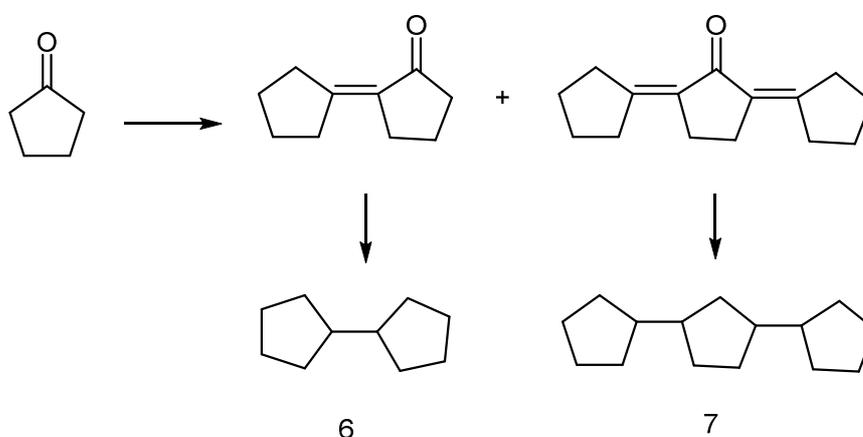
В последнее время внимание исследователей привлекли также различные природные соединения, прежде всего терпены (в частности, α -пинен (3) и β -пинен (4), а также Δ^3 -карен (5)) – крупнотоннажные продукты лесохимического производства, основные компоненты живичного скипидара [36–38]. Эти соединения в своей структуре уже содержат по одному четырех- или трехчленному циклу, что обуславливает их высокую энергетику. А на их основе предложен ряд высокоплотных, высокоэнергоемких горючих [39, 40].



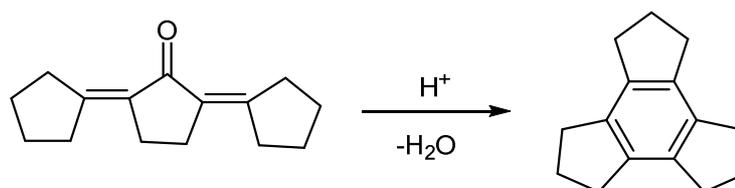
Эти же терпеновые углеводороды могут быть получены методами микробиологического синтеза и это направление активно развивается в последнее

время [41–44]. Разработки в этой области как раз направлены на производство различных видов топлива, в том числе высокоплотного и энергоемкого.

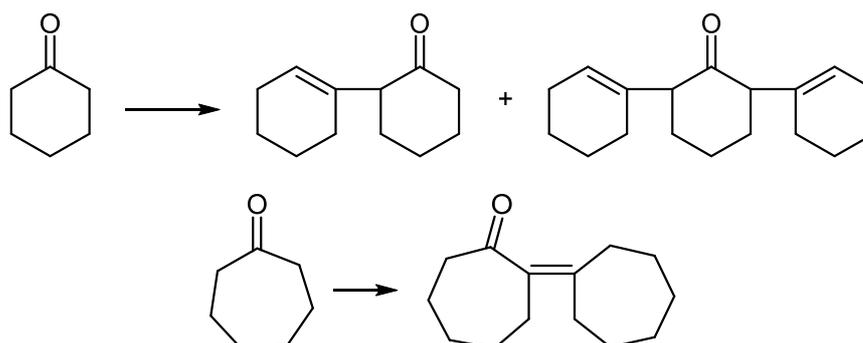
Еще одним потенциально удобным источником сырья для производства высокоплотных горючих является лигноцеллюлоза и получаемые из нее продукты. Так, циклопентанон, который является основным продуктом пиролиза биомассы [45–47], является удобным полупродуктом в синтезе высокоэффективных горючих. На основе циклопентанона альдольной конденсацией и дальнейшей гидродексигенации с высоким общим выходом были получены би- и трициклические высокоплотные углеводороды **6** (плотность 0.866 г/см³) и **7** (плотность 0.91 г/см³) [46].



На их основе продуктов альдольной конденсации можно строить различные полициклические углеводороды, например, триндан [47].



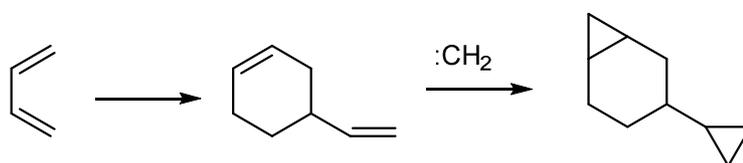
Наряду с циклопентанонем в продуктах пиролиза лигноцеллюлозы содержатся циклогексанон и циклогептанон, которые также могут использоваться в аналогичных превращениях с целью получения энергоемких горючих [47].



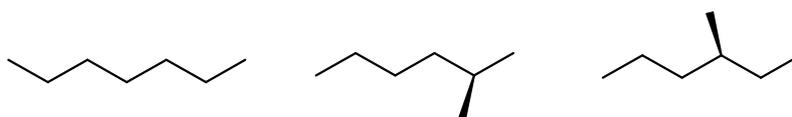
Кроме того, продукты альдольной конденсации представляют самостоятельный интерес, поскольку циклопропанированием имеющихся в них двойных связей можно в конечном итоге получать высокоэнергоемкие полиспирановые углеводороды.

На основе переработки биомассы предложен также ряд других горючих [41].

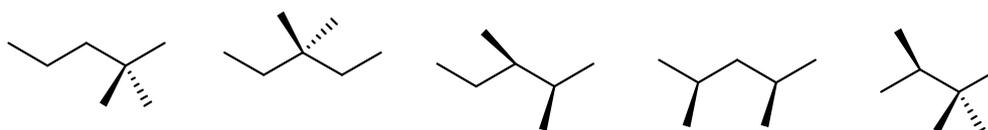
Наконец, из других доступных исходных продуктов предложены продукты на основе промышленного бутадиена, который является исходным соединением для производства синтетического каучука. На первой стадии димеризацией бутадиена получен 4-винилциклогексен, циклопропанирование которого позволяет получать высокоэнергоемкое топливо — 3-циклопропилноркаран (плотность 0.8967 г/см³, теплота сгорания 41.2 МДж/л) [48].



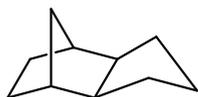
При разработке новых перспективных видов топлива важно также учитывать изомерный состав полученных веществ и кинетику их горения [49]. Дело в том, что разные изомеры могут иметь разную скорость горения, от которой зависит удельный импульс. Например, удельная тяга стереоизомеров трицикло[4.1.0.0²⁻⁴]-гептана различается более чем на 20 сек [50]. Скорость горения изомеров существенно различается даже для простых соединений. Так, среди изомеров гептана наибольшую скорость горения имеет *n*-гептан и метилгексаны, в то время



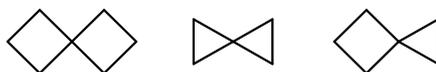
как наименьшую скорость горения имеют наиболее разветвленные изомеры, в частности, изомеры гептана с четвертичным атомом углерода:



Подобным образом скорость горения циклобутана оказывается выше, чем циклопропана несмотря на то, что энергия напряжения в циклопропане больше, чем в циклобутане [49]. Среди гидрированных изомеров димера циклопентадиена наибольшую скорость сгорания имеет *экзо*-тетрагидродициклопентадиен (JP-10 или децилин):



Среди спирановых углеводородов реакционная способность в процессах горения увеличивается в ряду от спирогептана через спиропентан к спирогексану [49].

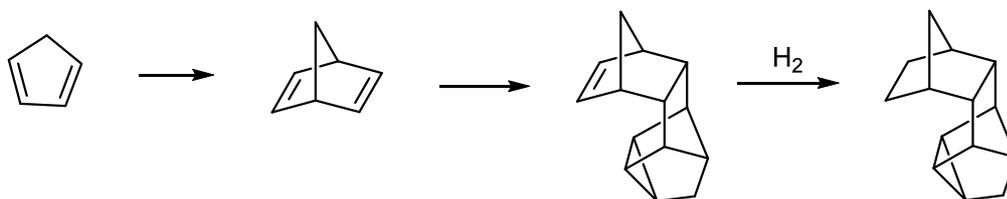


Таким образом, при разработке новых горючих важно учитывать кинетику их сгорания и, как следствие, изомерию молекул горючих.

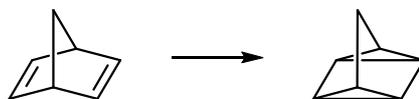
2.2 Горючие на основе ЦПД

Представляющие интерес в качестве горючих полициклические циклопропан-содержащие углеводороды, синтезированные исходя из циклопентадиена и продуктов на его основе (например, норборнадиен), можно разделить на две группы по способу создания трехчленного цикла. Во-первых, различные перегруппировки и реакции изомеризации соединений не содержащих трехчленный цикл и, во-вторых, реакции циклопропанирования, обычно реакции присоединения карбенов к двойным связям.

Среди реакций первого типа наиболее известны реакции димеризации и изомеризации норборнадиена, получаемого, в свою очередь, из циклопентадиена. Так димеризацией норборнадиена и последующим гидрированием получен пергидродинорборнен – высокоэнергоемкое высокоплотное горючее RJ-5 (ГДН) (плотность 1.08 г/см³).



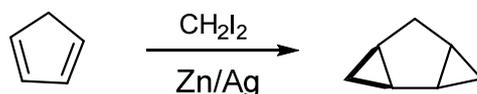
Среди других реакций норборнадиена хорошо известны реакции изомеризации в квадрициклан.



Реакция обычно протекает фотохимически. При этом нитрат-анион облегчает ее проведение [55]. В последнее время разрабатываются различные катализаторы

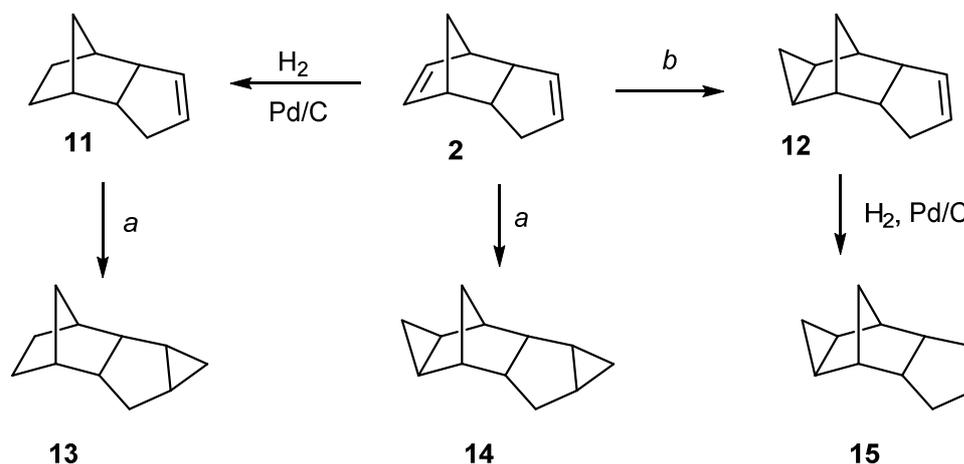
этой реакции, в частности в присутствии катализаторов типа М–Ti–МСМ-41 (М = V, Fe, Cr) реакция протекает фотокаталитически [61].

Реакции присоединения карбенов к двойным связям полициклических углеводородов с образованием циклопропановых соединений является наиболее общим путем синтеза горючих, представляющих практический интерес. Так, по данным расчетов работы [50], одними из перспективных соединений в качестве горючего являются изомеры трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептанов, которые являются продуктами дициклопропанирования циклопентадиена. И их синтез был осуществлен по реакции Симмонса-Смита для оценки свойств трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептанов [50]. В ИОХ РАН в конце 80-х годов этот продукт был получен циклопропанированием ЦПД диазометаном в присутствии ацетата палладия.



В результате реакции получается только один *анти*-изомер с расчетным значением удельной тяги 345.5 с [50].

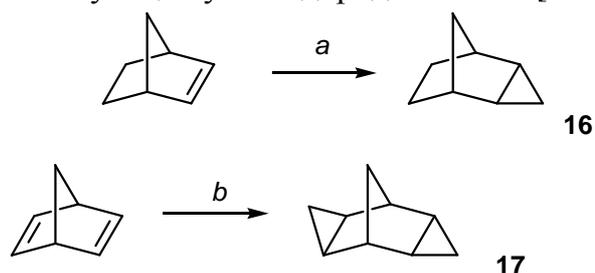
На основе димера ЦПД предложены высокоэнергоемкие высокоплотные горючие, полученные путем его циклопропанирования [62–64] (открытые источники).



a: Et₂Zn, 2,4,6-трихлорфенол, CH₂Cl₂ или Zn (гранулированный цинк, полученный выливанием расплавленного цинка в воду), 1,2-диметоксиэтан, ультразвук. *b*: CH₃N(NO)CONH₂, Pd(OAc)₂, KOH, CH₂Cl₂.

Полученные углеводороды **13**; **14** и **15** предложены в качестве высокоэнергоемких горючих.

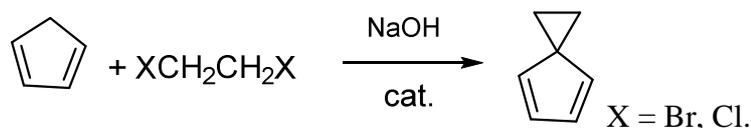
Аналогичным образом из норборнена и норборнадиена были получены соответствующие углеводороды **16** и **17** [62–64].



a: Et₂Zn, 2,4,6-трихлорфенол, CH₂Cl₂ или Zn (гранулированный цинк, полученный выливанием расплавленного цинка в воду), 1,2-диметоксиэтан, ультразвук. *b*: CH₃N(NO)CONH₂, Pd(OAc)₂, KOH, CH₂Cl₂.

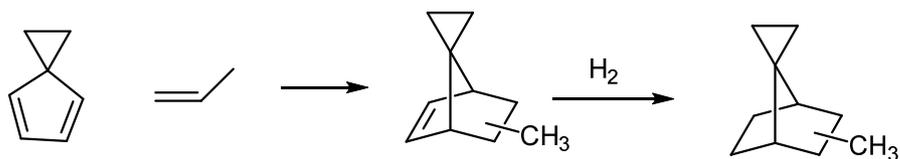
Полученные из димера ЦПД, норборнена и норборнадиена углеводороды по ряду показателей превосходят известные горючие, в частности, такого горючего как RJ-5 [62].

Еще одним перспективным исходным веществом в синтезе высокоэффективных горючих является спиро[2.4]гептадиен-4,6 (СГД), который получают из ЦПД и дихлорэтана (дибромэтана) [65].



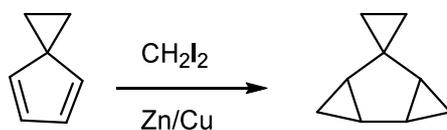
Наличие в молекуле СГД одновременно циклопентадиенового и циклопропанового фрагментов позволяет вовлекать его в те же реакции, как и сам ЦПД, при этом за счет спироциклопропанового фрагмента получаемые соединения имеют высокую энергетику.

Однако долгое время СГД не рассматривали в качестве исходного полупродукта в силу трудностей его получения. С созданием пилотной установки обычного типа для синтеза СГД и его димера появилась надежда для промышленного получения горючих на его основе [66]. А с разработкой простых методов получения СГД реакцией циклопентадиена с 1,2-дихлорэтаном в непрерывном режиме в проточном потоковом реакторе [67] это соединение имеет перспективы опытно-промышленного освоения и использования в синтезе новых высокоэффективных видов горючих. Так, на его основе был синтезирован аналог известного топлива RJ-4 реакцией СГД с пропиленом и последующим гидрированием образующегося аддукта [68, 69].

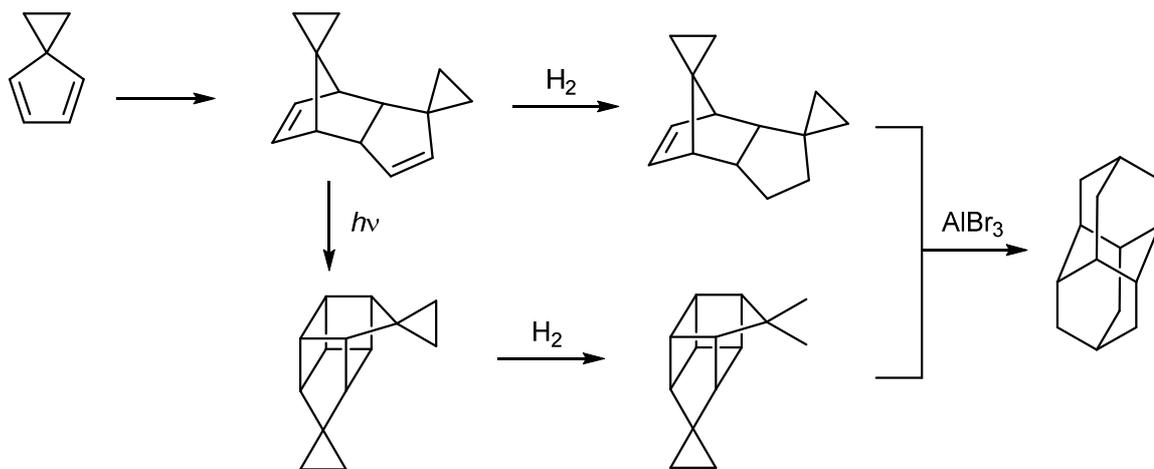


Полученный продукт состоит из смеси *эндо*- и *экзо*-изомеров в соотношении 12 : 88, его плотность составляет 0.8883 г/см³, теплота сгорания (низшая) 43180 кДж/кг. На его основе предложены топливные композиции высокоплотных горючих, имеющих высокую объемную теплоту сгорания [68].

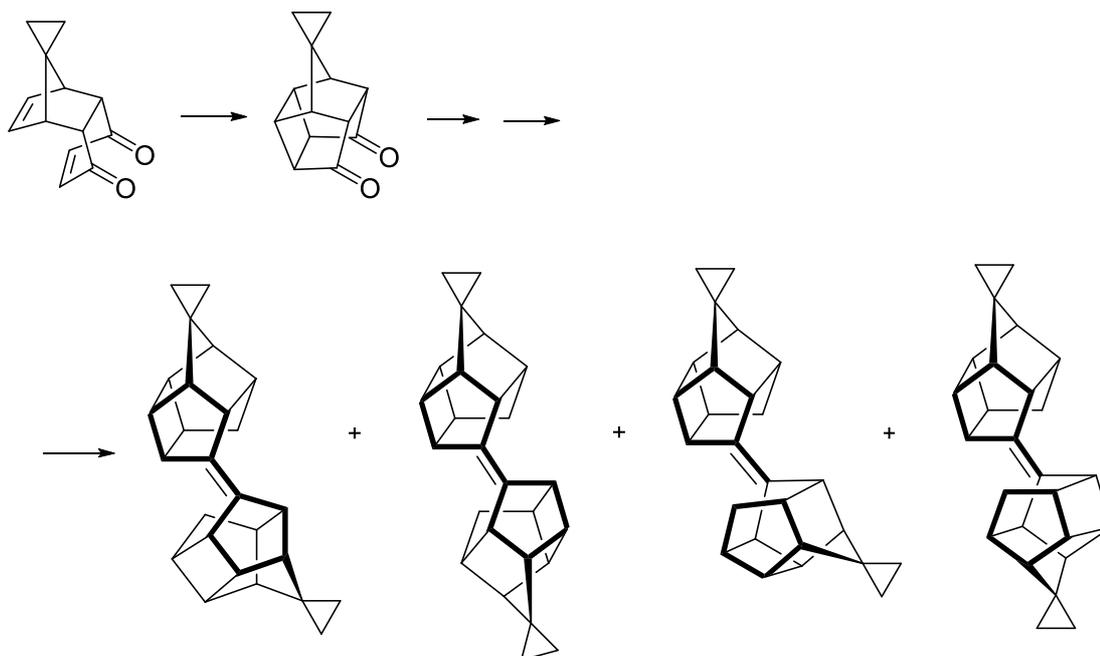
Циклопропанирование СГД в условиях реакции Симмонса-Смита дает с выходом 50% продукт двойного циклопропанирования, который представляет интерес в качестве энергоемкого горючего [70] (см. Раздел 4).



Кроме того, СГД имеет перспективы в синтезе каркасных структур, в частности, он был использован в синтезе диамантана [69, 71].



На основе продукта реакции Дильса-Альдера СГД с *n*-бензохиноном были также получены спиро-сочлененные углеводороды типа "клетка" [72–74].

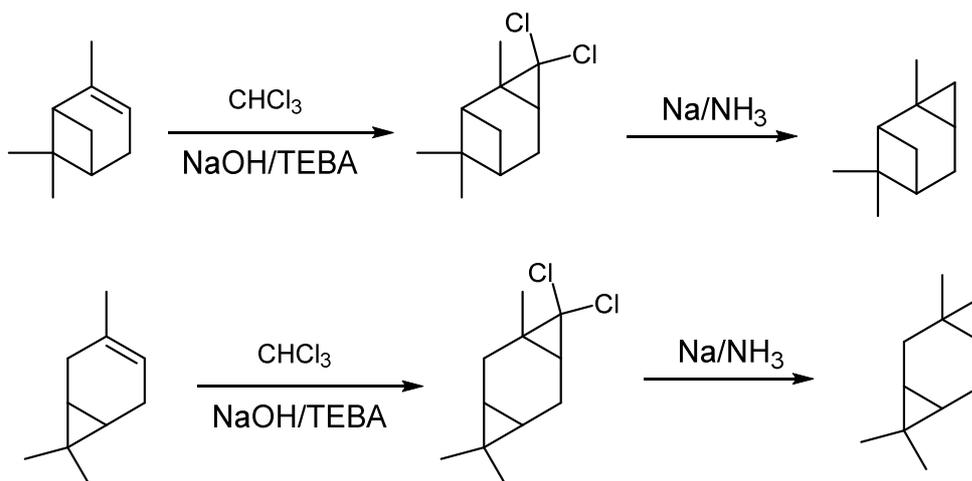


Подобным образом на основе СГД был получен также ряд других полициклических каркасных соединений [75]. Аналогичные соединения на основе ЦПД предложены в качестве энергоемких высокоплотных горючих [76].

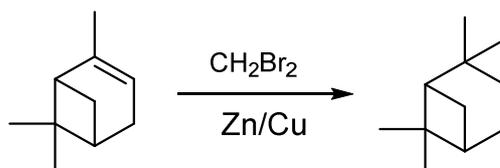
2.3. Горючие на основе терпенов

В настоящее время различные природные соединения, прежде всего терпены, представляют интерес в качестве исходных соединений в синтезе высокоэффективных горючих [44]. Наличие в молекуле терпена малого цикла (циклопропана или циклобутана) существенно повышает их энергетику, делая такие соединения привлекательными для использования в качестве горючих. Для практического применения привлекают, в первую очередь, продукты циклопропанирования двойных связей терпенов, а также продукты димеризации (олигомеризации) и/или гидрирования.

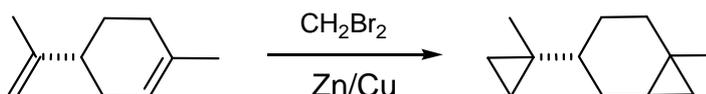
Одними из таких перспективных соединений в качестве горючего на основе терпенов по данным расчетов [50] являются продукты циклопропанирования α -пинена и Δ^3 -карена (соединения № 11 и 12, таблица 1) с расчетным удельным импульсом 342.4. Указанные соединения были получены двухстадийным синтезом, включающим циклопропанированием терпенов (пиненов) дихлоркарбеном в условиях межфазного катализа с последующим восстановлением [50].



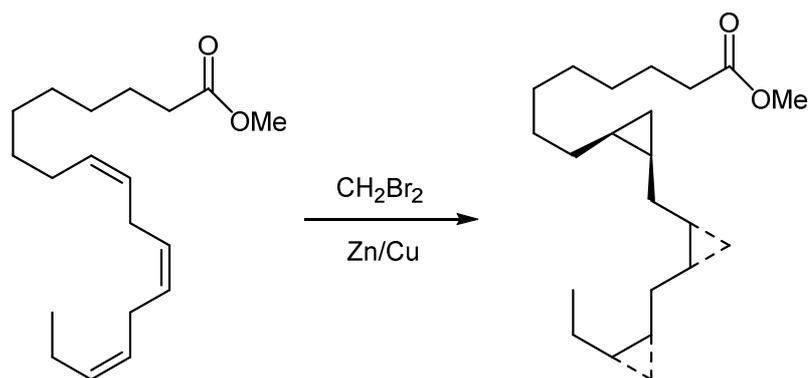
Полученные продукты обладают повышенным удельным импульсом и плотностью, а также удовлетворяют другим требованиям, предъявляемым к ракетным горючим [50]. Первый продукт был синтезирован также прямым циклопропанированием α -пинена по методу Симмонса-Смита, плотность полученного углеводорода составила 0.8625 кг/см^3 (выход 47%) [36].



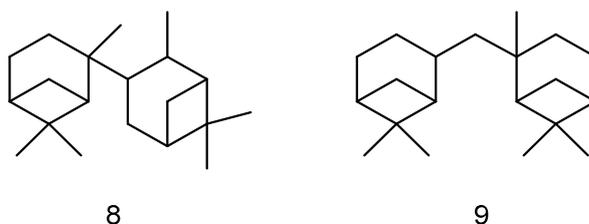
Циклопропанирование по методу Симмонса-Смита лимонена, содержащего в своей молекуле две двойные связи, приводит к высокоплотному (плотность 0.8879 кг/см^3) энергоёмкому продукту с выходом 57% [36].



Циклопропанирование метилового эфира рапсового масла приводит с выходом 64% к продукту циклопропанирования всех трех двойных связей (плотность 0.9083 кг/см^3). И хотя энергетика полученного продукта оказалась не очень высокой за счет наличия сложноэфирной группы [36], его вполне можно рассматривать в качестве перспективного пластификатора СТРТ.



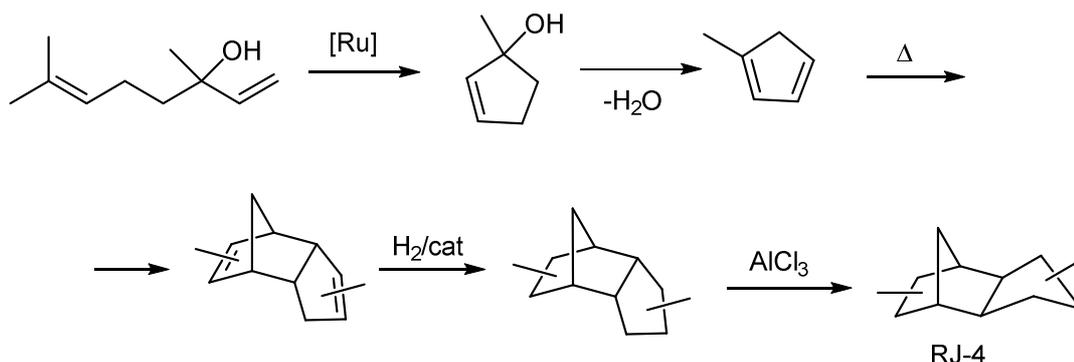
Поскольку сами терпены в своей молекуле уже содержат малый цикл, то, как указано выше, высокоэффективные горючие на их основе можно создавать реакциями димеризации и гидрирования. Именно таким образом были созданы полициклические циклопропан-содержащие углеводороды из α -пинена (**8**) (плотность 0.858 г/см^3) и β -пинена (**9**) (плотность 0.859 г/см^3), по теплоте сгорания и плотности сопоставимые с горючим JP-10 [37, 77].



Еще одна серия высокоплотных горючих была синтезирована путем димеризации пинена, камфена, лимонена и сырого скипидара с использованием гетерогенных катализаторов NAFION, NAFION SAC-13, и монтмориллонит K-10. В результате терпеновые димеры получены с выходом до 90%. Получаемые таким образом соединения имеют теплоты сгорания, сопоставимые с топливом JP-10. При этом наибольшую плотность имеет димер камфена (плотность 0.941 г/см^3), немного ниже у димера α -пинена (плотность 0.935 г/см^3), а минимальная плотность наблюдалась у димеров лимонена (плотность 0.914 г/см^3). Точки замерзания составляют -54 , -52 и -78°C для димеров, полученных из камфена, α -пинена и лимонена, соответственно [78].

Еще один димер пинена был синтезирован в работе [79]. В той же работе на основе реакции терпенов и производных гексена-1 был получен ряд других соединений, которые могут представлять интерес в качестве высокоплотных (плотность до 0.853 г/см^3) горючих.

Наконец, на основе другого природного соединения – линалоола была предложена схема синтеза известного высокоэнергетического горючего – RJ-4 [80].



Таким образом, доступные природные соединения, прежде всего терпены, являются удобными исходными соединениями в синтезе новых высокоэффективных горючих и пластификаторов.

3 ОПИСАНИЕ ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Каталитическое циклопропанирование спиро[2.4]гепта-4,6-диена диазометаном, генерируемым *in situ*.

Особый интерес для создания энергоемких горючих представляет продукт двойного циклопропанирования спиро[2.4]гепта-4,6-диена (СГД), который при относительно малой молекулярной массе имеет в своей структуре три напряженных циклопропановых фрагмента.

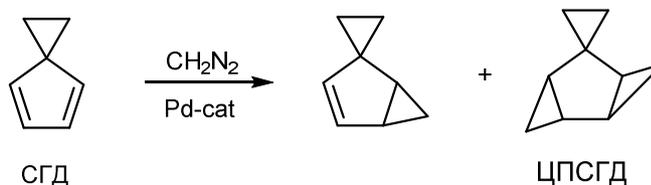
В ходе изучения процесса циклопропанирования СГД нами были подобраны условия получения СГД, не требующие специального оборудования, но позволяющие получать целевой продукт с высоким выходом и приемлемой чистотой [82].

Как уже отмечалось, особый интерес для создания энергоемких горючих представляет продукт двойного циклопропанирования СГД, который в своей структуре содержит три напряженных циклопропановых фрагмента, один из которых уже содержится в исходной структуре СГД, а два других необходимо создать путем циклопропанирования двух двойных связей, содержащихся в пятичленном цикле.

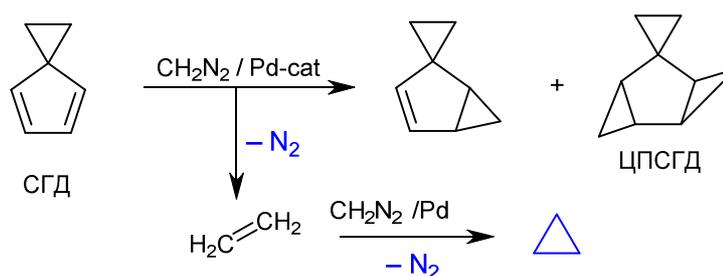
Ранее спиро[циклопропан-1,5'-трицикло [4.1.0.0^{2,4}]гептан] (далее ЦПСГД) был получен с выходом 50% взаимодействием СГД и диодметана в присутствии цинк-медной пары (реакция Симмонса–Смита. Однако такой способ даже в лабораторных условиях представляется абсолютно неэкономичным и неэффективным в силу отсутствия и дороговизны диодметана. Наиболее

эффективным способом получения ЦПСГД оказалось каталитическое циклопропанирование СГД диазометаном в присутствии соединений Pd, которое достаточно подробно изучалось в ходе данной работы.

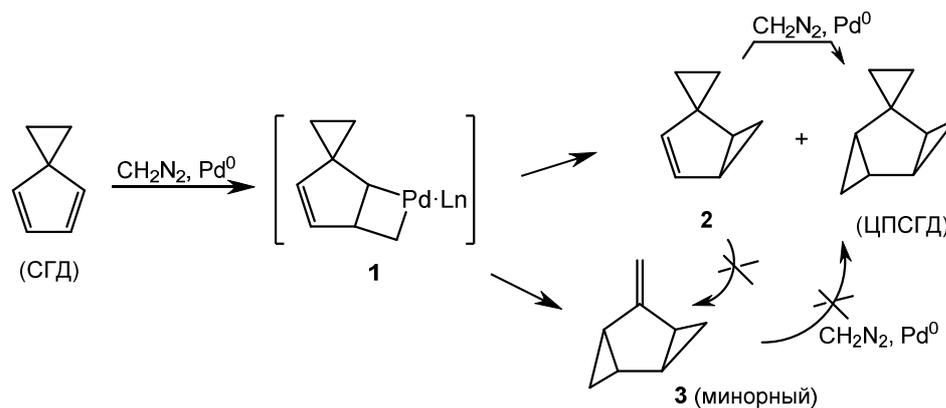
Однако и в этом случае в отличие от циклопропанирования двойных связей, входящих в норборненовый фрагмент, циклопропанирование двойных связей в СГД протекает менее эффективно и сопряжено с рядом особенностей.



Прежде всего мы показали, что циклопропанирование двойных связей СГД диазометаном в присутствии палладиевых катализаторов в отличие от циклопропанирования двойных связей норборненового типа протекает с гораздо меньшей скоростью, что было подтверждено конкурентными реакциями эквимольной смеси норборнена и СГД. Меньшая реакционная способность двойных связей СГД приводит к тому, что в условиях реакции повышается вероятность разложения диазометана на Pd-катализаторе с образованием этилена. Последний, будучи незамещенным алкеном, хорошо координируется с Pd-содержащим катализатором, а это, в свою очередь, приводит к циклопропанированию этилена с образованием циклопропана. Действительно, как этилен, так и циклопропан были нами идентифицированы в токе выделяющегося газа (азота), образующегося при разложении диазометана.



Следует отметить, что каталитическое циклопропанирование СГД диазометаном в литературе не описано. Впервые этот процесс осуществлен в ИОХ РАН. Реакция протекает по следующей схеме.



При этом, наряду с продуктами прямого циклопропанирования двойных связей СГД — углеводородами **2** и ЦПСГД — нами обнаружено также образование еще одного соединения, являющегося региоизомером моноаддукта **2**, а именно 5-метилендистрицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептана (**3**) — неопisanного ранее соединения. Правда, выход этого углеводорода составлял всего лишь 2–4%, причем в дальнейшем циклопропанирование соединение **3** уже не вступало из-за наличия неактивной *экзо*-метиленовой двойной связи. Инертность или низкая реакционная способность *экзо*-метиленовой двойной связи была установлена нами ранее при попытках каталитического циклопропанирования метиленициклогексана и 2-метиленнорборнена диазометаном в присутствии соединений палладия.

Следует отметить, что спиро[бицикло[3.1.0]гекс-3-ен-2,1'-циклопропан] (**2**), являющийся промежуточным продуктом моноциклопропанирования СГД, представляет собой довольно активный олефин, дальнейшее циклопропанирование которого протекает даже быстрее, чем циклопропанирование исходного СГД; по этой причине он не накапливается в реакционной смеси в заметном количестве и достаточно активно превращается в продукт двойного циклопропанирования. Тем не менее, как исходный СГД, так и моноаддукт **2** являются существенно менее активными в реакциях каталитического циклопропанирования по сравнению с углеводородами, содержащими норборненую двойную связь.

Далее, наряду с циклопропанированием СГД мы подробно исследовали возможность гидрирования его двойных связей водородом в присутствии Ni-Ренея в качестве катализатора. При отработке методики восстановления СГД было найдено, что в отсутствие растворителя никель Ренея при комнатной температуре и атмосферном давлении водорода заметной активности не проявляет. В то же время при 40°C и 100 атм. водорода реакция идет достаточно быстро, причем при этом частично происходит раскрытие малого цикла с образованием значительных количеств этилциклопентана. Полностью избежать избыточного гидрирования не удастся, но оказалось, что снижение температуры до комнатной при сохранении

индукционный период, связанный с формированием активной формы катализатора. Обращает на себя внимание вторая строка в табл. 1 – смешанный катализатор $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (25%) + $\text{Pd}(\text{dmg})_2$ (75%), где dmg – диметилглиоксимат-анион. Данная каталитическая система работает также эффективно, но обладает тем преимуществом, что она более устойчива в условиях проведения циклопропанирования диазометаном, позволяет вести процесс при комнатной температуре и практически не чернеет вследствие выпадения соединений палладия.

Другой смешанный катализатор, содержащий 25% $\text{Pd}(\text{acac})_2$ и 75% $\text{Pd}(\text{dphg})_2$, где dphg – дифенилглиоксимат-анион, также был опробован в этих условиях, причем он показал еще более высокую стабильность, однако из-за меньшей растворимости и трудности перевода его в активную форму эта система оказалась заметно менее эффективной, чем другие Pd-содержащие катализаторы.

Показано, что чрезмерное увеличение времени проведения реакции, что обеспечивается медленным прибавлением МНМ, особенно в начале реакции, приводит к заметному уменьшению эффективности любой каталитической системы. Кроме того, в случае циклопропанирования более активных олефинов, например димера ЦПД, увеличение времени протекания процесса вызывает нежелательное образование пиразолинов за счет конкурентного 1,3-диполярного присоединения диазометана к активной норборненовой связи исходного димера ЦПД. Однако в случае СГД образования пиразолинов в условиях каталитического циклопропанирования нами не наблюдалось.

Таблица 1. Циклопропанирование СГД диазометаном в условиях *in situ*, CH_2Cl_2 , 20°C, МНМ прибавляли порциями примерно по 5% от общего количества, соотношение СГД : МНМ = 1 : 5.

	Катализатор	мол. %	Состав реакционной смеси по ГЖХ, %			
			СГД	2	3	Спиран
1	Палладия ацетилацетонат, $\text{Pd}(\text{acac})_2$	0.20	20.1	13.1	3.0	63.8
2	Палладия ацетилацетонат, $\text{Pd}(\text{acac})_2$ *	0.45	4.6	4.0	3.1	88.3
3	$\text{Pd}(\text{acac})_2$ (25%) и $\text{Pd}(\text{dmg})_2$ (75%)	0.16	16.8	10.2	3.0	70.0
4	Палладия гексафтор-ацетилацетонат, $\text{Pd}(\text{gfacac})_2$	0.16	19.8	11.2	1.7	67.3
5	Палладия дифенилглиоксимат, $\text{Pd}(\text{dphg})_2$	0.16	18.6	16.9	2.3	62.2

6	Палладия диметилглиоксимат, Pd(dmg) ₂	0.50	23.2	14.3	1.6	60.9
7	бис-Трифенилфосфин палладийдихлорид, (Ph ₃ P) ₂ PdCl ₂	0.32	20.0	15.0	4.2	60.8
8	бис-(Бензонитрил)-палладийдихлорид, (PhCN) ₂ PdCl ₂	0.42	31.5	22.3	<1.0	46.2
9	трис-(Дибензилиденацетон)-дипалладий, (DBA) ₃ Pd ₂	1.32	32.8	23.3	<1.0	43.9
10	Палладия ацетат, Pd(OAc) ₂	0.42	43.8	30.3	<1.0	25.9

* МНМ и Pd(acac)₂ прибавляли поочередно.

3.3. Выводы

1. Разработаны удобные методы синтеза спиро[2,4]гептадиена и продукта его двойного циклопропанирования (ЦПСГД). Описанные нами способы имеют перспективу опытно-промышленного освоения.

2. Показано, что на эффективность каталитического циклопропанирования СГД диазометаном в условиях генерирования *in situ*, влияет тип палладиевого катализатора.

3. Получен ряд неописанных соединений. Установлены их структуры, пространственное строение изомеров, описаны их физические и химические свойства.

4. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Edwards T. Liquid fuels and propellants for aerospace propulsion: 1903-2003 // Journal of Propulsion and Power. - 2003. - Т. 19, № 6. - С. 1089-1107.
2. Fry R. S. A century of ramjet propulsion technology evolution // Journal of propulsion and power. - 2004. - Т. 20, № 1. - С. 27-58.
3. Химия и технология компонентов жидкого ракетного топлива. / Большаков Г. Ф. - Ленинград: Химия, 1983.
4. Химмотология ракетных и реактивных топлив. / Братков А. А. - Москва: Химия, 1987.
5. Chung H. S., Chen C. S. H., Kremer R. A., Boulton J. R., Burdette G. W. Recent Developments in High-Energy Density Liquid Hydrocarbon Fuels // Energy & Fuels. - 1999. - Т. 13, № 3. - С. 641-649.

6. Maurice L. Q., Lander H., Edwards T., Harrison Iii W. E. Advanced aviation fuels: a look ahead via a historical perspective // *Fuel*. - 2001. - Т. 80, № 5. - С. 747-756.
7. Edwards T., Meyer M. Propellant Requirements for Future Aerospace Propulsion Systems // 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2002.
8. Knight R. C., Onjukka L. L., Onjukka R. L., Parrack Y. M. Formula for joint synthetic jet, rocket, and diesel fuel. Патент US8748678, 2014
9. Xing Y., Shao D., Fang W., Guo Y., Lin R. Vapor pressures and flash points for binary mixtures of tricyclo [5.2.1.02.6]. decane and dimethyl carbonate // *Fluid Phase Equilibria*. - 2009. - Т. 284, № 1. - С. 14-18.
10. Полетаева О. Ю. Совершенствование процессов переработки углеводородного сырья и облагораживания моторных топлив. - Уфа, Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2015.
11. Groysman A. Fuel Additives // *Corrosion in Systems for Storage and Transportation of Petroleum Products and Biofuels*. Springer Netherlands, 2014. - С. 23-41.
12. Zabarnick S., Shafer L., West Z., Cook R., DeWitt M., Williams T. Low-Temperature Additive Performance in Jet A Fuels. / DTIC Document. -, 2013.
13. Семенов Ю. П., Соколов Б. А., Черных С. П., Григорьев А. А., Нефедов О. М., Истомин Н. Н., Ширшов Г. М. Топливо для жидкостных ракетных двигателей. Патент RU2233385, 2004
14. Григорьев А. Синтетические углеводородные ракетные горючие (пути снижения стоимости синтина) // *Катализ и нефтехимия*. - 2005. № 13. - С. 44-52.
15. Азов В., Воронцов Д. Последний бой углеводородов? // *Новости космонавтики*. - 2008. - Т. 18, № 2 (301). - С. 44.
16. Katorgin B. I., Chelkis F. J., Storozhenko I. G., Chernykh S. P., Batalin O. E., Finkelshtein E. S., Liakumovich A. G., Strelchik B. S., Anufriev V. S. Method for increasing the specific impulse in a liquid-propellant rocket engine and rocket powder unit for realising the same. Патент US6415596, WO2000006883, 2002
17. Atkinson M. B. J. Fundamentals and applications of co-crystal methodologies: reactivity, structure determination, and mechanochemistry, 2011.
18. Burdette G., Lander H., McCoy J. High-Energy Fuels for Cruise Missiles // *Journal of Energy*. - 1978. - Т. 2, № 5. - С. 289-292.
19. Smith J., Harper J., Jaber H. Analysis and environmental fate of Air Force distillate and high density fuels / DTIC Document. -, 1981.

20. Burdette G. W., Schneider A. I. Exo-tetrahydrotricyclopentadiene, a high density liquid fuel. Патент US 4401837, 1983
21. Fisher D. H. High energy fuel compositions. Патент US4394528, 1983
22. Norton R. V., Howe S. C. High density turbine fuel. Патент US 4,320,238, 1982
23. Krishnamachary S., Krishna Mohan S., Desingou J., Jena S. D., Vivek R., Kumar T. D., Ramanujachari V. Polycyclic alkanes based high density hydrocarbon fuels preparation and evaluation for LFRJ application // RSC Advances. - 2014. - T. 4, № 85. - C. 45407-45414.
24. Kim J., Kim J.-Y., Park E., Han J., Kwon T. S., Park Y.-K., Jeon J.-K. Isomerization of Endo-tetrahydrodicyclopentadiene over Y Zeolite Catalysts // Applied Chemistry for Engineering. - 2014. - T. 25, № 1. - C. 66-71.
25. Kwak K.-Y., Kim M.-S., Lee D.-W., Cho Y.-H., Han J., Kwon T. S., Lee K.-Y. Synthesis of cyclopentadiene trimer (tricyclopentadiene) over zeolites and Al-MCM-41: The effects of pore size and acidity // Fuel. - 2014. - T. 137. - C. 230-236.
26. Deng Q., Zhang X., Wang L., Zou J.-J. Catalytic isomerization and oligomerization of endo-dicyclopentadiene using alkali-treated hierarchical porous HZSM-5 // Chemical Engineering Science. - 2015. - T. 135. - C. 540-546.
27. Wang L., Zhang X., Zou J.-J., Han H., Li Y., Wang L. Acid-Catalyzed Isomerization of Tetrahydrotricyclopentadiene: Synthesis of High-Energy-Density Liquid Fuel // Energy & Fuels. - 2009. - T. 23, № 5. - C. 2383-2388.
28. Ware R. E., Janoski E. J., Schneider A. Isomerization of tetrahydrotricyclopentadienes to missile fuel. Патент US8969641, 2015
29. Joo H., Kwon T. S., Park C.-S., Han J.-S. Study on the Isomerization Reactions of Tricyclopentadiene Derivatives Using Aluminum Chloride(AlCl_3) Catalyst(I) // Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers. - 2012. - T. 16, № 2. - C. 17-24.
30. Kim S.-G., Han J., Jeon J.-K., Yim J.-H. Ionic liquid-catalyzed isomerization of tetrahydrotricyclopentadiene using various chloroaluminate complexes // Fuel. - 2014. - T. 137. - C. 109-114.
31. Ma T., Feng R., Zou J.-J., Zhang X., Wang L. Ionic Liquid Catalytic Rearrangement of Polycyclic Hydrocarbons: A Versatile Route to Alkyl-Diamondoid Fuels // Industrial & Engineering Chemistry Research. - 2013. - T. 52, № 7. - C. 2486-2492.
32. Wang W., Cong Y., Chen S., Sun C., Wang X., Zhang T. One-Pot Catalytic Transformation of Dicyclopentadiene to High Energy Density Fuel Exo-tetrahydrotricyclopentadiene // Topics in Catalysis. - 2015. - T. 58, № 4-6. - C. 350-358.

33. Sibi M. G., Singh B., Kumar R., Pendem C., Sinha A. K. Single-step catalytic liquid-phase hydroconversion of DCPD into high energy density fuel exo-THDCPD // *Green Chemistry*. - 2012. - T. 14, № 4. - C. 976-983.
34. Burdette G. W. Perhydrodinorbornene, tetrahydrodicyclopentadiene. Патент US 4410749, 1983
35. Rapp D. C. High energy-density liquid rocket fuel performance // 26th Joint Propulsion Conference American Institute of Aeronautics and Astronautics. NASA Contractor Report 185279 (AIAA-90-1968), 1990.
36. Langlois A., Lebel O. To Cyclopropanate or Not To Cyclopropanate? A Look at the Effect of Cyclopropanation on the Performance of Biofuels // *Energy & Fuels*. - 2010. - T. 24, № 9. - C. 5257-5263.
37. Harvey B. G., Wright M. E., Quintana R. L. High-Density Renewable Fuels Based on the Selective Dimerization of Pinenes // *Energy & Fuels*. - 2009. - T. 24, № 1. - C. 267-273.
38. Harvey B. G., Meylemans H. A., Quintana R. L. Efficient conversion of pure and mixed terpene feedstocks to high density fuels. Патент US8975463, 2015
39. Harvey B. G. High Density Cyclic Fuels Derived From Linear Sesquiterpenes. Патент US20150011810 2014
40. Harvey B. G., Meylemans H. A. Renewable High Density Turbine And Diesel Fuels From Sesquiterpenes. Патент US20150031927, 2012
41. Harvey B. G. Renewable High Density Turbine and Diesel Fuels. Патент US20150011809, 2013
42. Lee S. Y., Kim H. M., Cheon S. Metabolic engineering for the production of hydrocarbon fuels // *Current Opinion in Biotechnology*. - 2015. - T. 33. - C. 15-22.
43. Sarria S., Wong B., Martín H. G., Keasling J. D., Peralta-Yahya P. Microbial Synthesis of Pinene // *ACS Synthetic Biology*. - 2014. - T. 3, № 7. - C. 466-475.
44. Lin F.-M., Marsh E. N. G., Lin X. N. Recent progress in hydrocarbon biofuel synthesis: Pathways and enzymes // *Chinese Chemical Letters*. - 2015. - T. 26, № 4. - C. 431-434.
45. Yang J., Li N., Li G., Wang W., Wang A., Wang X., Cong Y., Zhang T. Synthesis of renewable high-density fuels using cyclopentanone derived from lignocellulose // *Chemical Communications*. - 2014. - T. 50, № 20. - C. 2572-2574.
46. Sheng X., Li N., Li G., Wang W., Yang J., Cong Y., Wang A., Wang X., Zhang T. Synthesis of high density aviation fuel with cyclopentanol derived from lignocellulose // *Sci. Rep.* - 2015. - T. 5. - C. doi: 10.1038/srep09565.

47. Deng Q., Nie G., Pan L., Zou J.-J., Zhang X., Wang L. Highly selective self-condensation of cyclic ketones using MOF-encapsulating phosphotungstic acid for renewable high-density fuel // *Green Chemistry*. - 2015. - Т. 17, № 8. - С. 4473-4481.
48. James J. C. 3-cyclopropylnorcarane as a high energy fuel. Патент US Patent 3,147,589, 1964
49. Simmie J. M. Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels // *Progress in Energy and Combustion Science*. - 2003. - Т. 29, № 6. - С. 599-634.
50. Савоськин М. В., Капкан Л. М., Вайман Г. Е., Вдовиченко А. Н., Горкуненко О. А., Ярошенко А. П., Попова А. Ф., Мащенко А. Н., Ткачева В. А., Волошина М. Л., Потапова Ю. Ф. Новые подходы к разработке высокоэффективных углеводородных ракетных горючих // *Журнал прикладной химии*. - 2007. - Т. 80, № 1. - С. 32-39.
51. ZOU J., KONG J. Progress in the Synthesis and Theoretical Calculation of 15 Cage Hydrocarbons // Китайские научные труды онлайн (<http://www.paper.edu.cn/download/downPaper/201201-216>). - 2012.
52. Qiu L.-M., Ye D.-Y., Wei W., Chen K.-H., Hou J.-X., Zheng J., Gong X.-D., Xiao H.-M. DFT studies toward the design and properties of high-energy density hydrocarbon fuel // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. - 2008. - Т. 866, № 1-3. - С. 63-74.
53. QIU L.-M., HOU J.-X., WEI W., ZHENG J., GONG X.-D., XIAO H.-M. Density Functional Theory Investigation on a Caged Compound — Pentacyclo[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undecane // *Acta Chimica Sinica*. - 2008. - Т. 66, № 7. - С. 745-750.
54. Atkinson M. B. J., Halasz I., Bucar D.-K., Dinnebier R. E., Santhana Mariappan S. V., Sokolov A. N., MacGillivray L. R. A solid-state trimerisation of a diene diacid affords a bicyclobutyl: reactant structure from X-ray powder data and product separation and structure determination via co-crystallisation // *Chemical Communications*. - 2011. - Т. 47, № 1. - С. 236-238.
55. Singh A. S., Sun S.-S. Structurally Flexible C₃-Symmetric Receptors for Molecular Recognition and Their Self-Assembly Properties // *The Chemical Record*. - 2015.10.1002/tcr.201500021. - 2015. doi: 10.1002/tcr.201500021.
56. Keshavarz M. H., Monjezi K. H., Esmailpour K., Zamani M. Performance Assessment of Some Isomers of Saturated Polycyclic Hydrocarbons for Use as Jet Fuels // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. - 2015. - Т. 40, № 2. - С. 309-314.

57. Striebich R. C., Lawrence J. Thermal decomposition of high-energy density materials at high pressure and temperature // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. - 2003. - T. 70, № 2. - С. 339-352.
58. Keshavarz M. H., Zamani M., Atabaki F., Hosseini Monjezi K. Reliable approach for prediction of heats of formation of polycyclic saturated hydrocarbons using recently developed density functionals // *Computational and Theoretical Chemistry*. - 2013. - T. 1011. - С. 30-36.
59. Keshavarz M. H., Zamani M., Atabaki F., Hosseini Monjezi K. Theoretical investigation of phase transformations and molecular surface properties of polycyclic saturated hydrocarbon isomers of JP-10 // *Computational and Theoretical Chemistry*. - 2013. - T. 1006. - С. 105-112.
60. Osmont A., Gökalp I., Catoire L. Evaluating Missile Fuels // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. - 2006. - T. 31, № 5. - С. 343-354.
61. Zou J.-J., Liu Y., Pan L., Wang L., Zhang X. Photocatalytic isomerization of norbornadiene to quadricyclane over metal (V, Fe and Cr)-incorporated Ti-MCM-41 // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2010. - T. 95, № 3-4. - С. 439-445.
62. Oh C. H., Park D. I., Ryu J. H., Cho J. H., Han J. Syntheses and characterization of cyclopropane-fused hydrocarbons as new high energetic materials // *Bulletin Korean Chemical Society*. - 2007. - T. 28, № 2. - С. 322.
63. LU J., LI C., DU Y., GU Y., LI F., KANG J. Method for synthesizing pentacyclo[6.3.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{9,11}]dodecane Патент CN101239881, 2008
64. Park D. I., Oh C. H. Method for preparation of cyclopropane-fused polycyclic hydrocarbon compound. Патент KR10-0863460, 2008
65. Менчиков Л. Г., Нефедов О. М. Spiро[2.4]гепта-4,6-диены: синтез и химические превращения // *Успехи химии*. - 1994. - T. 63, № 6. - С. 471-492.
66. Мусаев Д. Д. Синтез и димеризация Spiро[2.4]гептадиена-4,6 // *Процессы нефтехимии и нефтепереработки*. - 2007. № 1. - С. 60-63.
67. Kilcher E., Freymond S., Vanoli E., Marti R., Schmidt G., Abele S. Continuous Process for Phase-Transfer-Catalyzed Bisalkylation of Cyclopentadiene for the Synthesis of Spiro[2.4]hepta-4,6-diene // *Organic Process Research & Development*. - 2015.10.1021/acs.oprd.5b00046. - С. doi: 10.1021/acs.oprd.5b00046.
68. Мусаев Д. Д. Топливные композиции на основе высокоплотных углеводородов // *Азербайджанский химический журнал*. - 2007. № 1. - С. 143.
69. Khusnutdinov R., Dokichev V., Galeev D., Asylguzhina N., Sultanov S., Dzhemilev U. New hydrocarbons in the synthesis of adamantanoids // *Bulletin of the Academy*

- of Sciences of the USSR, Division of chemical science. - 1988. - Т. 37, № 9. - С. 1932-1935.
70. Магеррамов А. М., Ахмедов Ш. Т., Дадашева Л. А., Садыхов Н. С., Бекташи С. Г. Реакция присоединения карбена к двойной связи циклопентадиена и спиро[2.4]гепта-4,6-диена методом Симмонса-Смита // Науч. тр. Азерб. ун-та. Сер. хим. наук. - 1979. № 4. - С. 35-38.
71. Khusnutdinov R. I., Dokichev V. A., Galeev D. K., Asylguzhina N. F., Sultanov S. Z., Dzhemilev U. M. Some novel hydrocarbons in the synthesis of adamantanoids // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* - 1988. № 9. - С. 2152-5.
72. Burritt A., Krawiec M., Marchand A. P., Sun D., Watson W. H. The structure of 11,12-bis[spiro(cyclopropyl)]-1,4,4a,5,8,8a,9a,10a-octahydro-1,4:5,8-dimethano-9,10-anthraquinone // *J. Chem. Crystallogr.* - 1995. - Т. 25, № 2. - С. 63-8.
73. Kotha S., Manivannan E., Sreenivasachary N. Allylation of caged diketones via fragmentation methodology // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1.* - 1999.10.1039/A902629K № 19. - С. 2845-2848.
74. Marchand A. P., Sorokin V. D., Watson W. H., Carlson T. F., Krawiec M. Structure of a C₂₆H₂₈ alkene formed via titanium-promoted reductive dimerization of 4-(spirocyclopropyl)pentacyclo[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undecan-8-one // *Struct. Chem.* - 1994. - Т. 5, № 6. - С. 367-73.
75. Valiulin R. A., Arisco T. M., Kutateladze A. G. Photoinduced Intramolecular Cyclopentanation vs Photoprotolytic Oxametathesis in Polycyclic Alkenes Outfitted with Conformationally Constrained Aroylmethyl Chromophores // *The Journal of Organic Chemistry.* - 2013. - Т. 78, № 5. - С. 2012-2025.
76. Marchand A. P. Synthesis of Novel, Substituted Polycyclic Cage Systems / DTIC Document. -, 1991.
77. Harvey B. G., Wright M. E., Quintana R. L. High density renewable fuels based on the selective dimerization of pinenes. Патент US 8,227,651, 2012
78. Meylemans H. A., Quintana R. L., Harvey B. G. Efficient conversion of pure and mixed terpene feedstocks to high density fuels // *Fuel.* - 2012. - Т. 97, № 7. - С. 560-568.
79. Harvey B. G., Merriman W. W., Koontz T. A. High-Density Renewable Diesel and Jet Fuels Prepared from Multicyclic Sesquiterpanes and a 1-Hexene-Derived Synthetic Paraffinic Kerosene // *Energy & Fuels.* - 2015. - Т. 29, № 4. - С. 2431-2436.

80. Meylemans H. A., Quintana R. L., Goldsmith B. R., Harvey B. G. Solvent-Free Conversion of Linalool to Methylcyclopentadiene Dimers: A Route To Renewable High-Density Fuels // ChemSusChem. - 2011. - Т. 4, № 4. - С. 465-469.
81. Martel C. R. Military Jet Fuels, 1944-1987 / DTIC Document. -, 1987.
82. Способ получения спиро[2,4]гепта-4,6-диена // Патент РФ №2657871. 2018. Заявка №2017134907. / Шулишов Е.В., Пантюх О.А., Менчиков Л.Г., Томилов Ю.В.
83. Пантюх О.А. Каталитическое циклопропанирование спиро[2,4]гептадиена diazometаном, генерируемым *in situ*/ Пантюх О.А., Шулишов Е.В., Томилов Ю.В. // IV Всероссийская конференция по органической химии, ИОХ РАН, Москва, 22-27 ноября 2015.