

СРАВНИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ β-ПИНЕНА В РЕАКЦИИ ТЕРМОЛИЗА ДЛЯ ГАЗОФАЗНЫХ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

^{1,2}А. М. Чибиряев*, ³А. Ермакова, ³И. В. Кожевников

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

³Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

* chibirv@nioch.nsc.ru

Поступила в редакцию 10.07.2008 г.

Проведено сравнение реакционной способности β-пинена в реакции термической изомеризации при атмосферном давлении и в среде сверхкритического этанола (СКЭ) при 120 атм. Предложена кинетическая модель термической изомеризации β-пинена, учитывающая образование основных продуктов превращения — β-мирцена, лимонена и 1(7),8-ментадиена. Показано, что расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными для обоих вариантов термолиза. Рассчитаны константы скорости k_i и энергии активации E_i для обоих процессов. Отмечено, что скорости реакций и активационные барьеры существенно выше для реакций в СКЭ. Обнаружен изокинетический эффект в каждом из вариантов термолиза β-пинена, рассчитаны соответствующие изокинетические температуры. Сделано заключение о сохранении механизма превращения при переходе от газофазных к сверхкритическим условиям.

Ключевые слова: термолиз, сверхкритический этанол, терпены, β-пинен, β-мирцен, лимонен, *n*-ментадиен, кинетическое моделирование, изокинетический эффект.

ВВЕДЕНИЕ

Расширяя начатые исследования химических превращений терпеновых соединений в сверхкритических (СК) условиях, мы сфокусировали усилия на изучении реакционной способности изомерных α- и β-пиненов в среде СК низших спиртов — метанола, этанола и 1-пропанола [1–4]. Такой выбор объектов исследования обусловлен следующими соображениями. Указанные монотерпены (пинены) являются одними из основных компонентов отечественных скипидаров, поэтому очень доступны и недороги. Вместе с тем, они обладают очень высокой реакционной способностью и вступают в разнообразные химические превращения, которые широко изучены для традиционных сред. Для пиненов известны превращения, в которых в качестве реагентов-растворителей выступают низшие спирты (например, алкоксилирование и *C*-алкилирование). Учитывая высокий синтетический потенциал пиненов, привлекательность использования спиртов с качестве реакционных сред и ожидаемые преимущества реакций в СК флюидах перед традиционными растворителями, наш интерес к выбранным объектам исследования был вполне обоснованным.

**Сравнительная реакционная способность β -пинена
в реакции термолита для газофазных и сверхкритических условий**

Экспериментально было показано, что в СК спиртах оба изомерных монотерпена подвергаются преимущественно термической изомеризации исходного углеродного скелета с раскрытием 4-членного цикла (термолиз) и сохранением молекулярной брутто-формулы в продуктах. Компонентный состав продуктов термолита пиненов, образующихся в СК спиртах, мало отличается от получаемого при газо- и жидкофазном термолите этих веществ при нормальных давлениях.

Образование всех полученных продуктов реакции может быть объяснено в рамках общепринятого радикального механизма, который приводится в многочисленных статьях по термической изомеризации этих пиненов (для α -пинена — [5–9]; для β -пинена — [6]). В основе механизма реакции — первоначальное образование из молекулы пинена бирадикала вследствие гомолитического раскрытия циклобутана бициклической пинановой системы и последующая эволюция этого бирадикала. По результатам ранее выполненных нами исследований можно было сделать предварительное заключение, что переход от нормальных реакционных давлений к высоким (более 100 атм), которые необходимы для поддержания сверхкритического состояния низших спиртов, заметным образом не отражается на механизме этого превращения.

Значительный практический интерес представляет сравнительная оценка скорости термолита в газовой фазе и в СК условиях при сопоставимых температурах реакции. Нами было отмечено [1–4], что при проведении термолита α -пинена в СК этаноле наблюдается существенное увеличение скорости реакции в сравнении с газофазным процессом, который подробно изучался ранее на разных экспериментальных установках и был описан в многочисленных работах (см., например, [6–10]). Для термических превращений β -пинена в газовой фазе и в СК условиях сравнительные данные о скоростях реакций отсутствовали.

Целью настоящей работы являлось проведение сравнительного анализа первичных кинетических данных по термолиту β -пинена в газовой фазе и в сверхкритических условиях, выявление различий в кинетических параметрах реакций при разных условиях, поиск параметров реакции, в наибольшей степени подверженных влиянию повышенного давления, а также сравнение скорости и селективности превращений для разных вариантов термолита.

Для корректного сравнения скоростей реакций желательно, чтобы условия проведения эксперимента (тип экспериментальной установки, время контакта, температура процесса, способ идентификации и количественного определения продуктов) были одинаковыми. Однако опубликованные ранее экспериментальные данные по термической изомеризации β -пинена в газовой фазе [10–13] для этих целей оказались непригодными.

Недавно был описан газофазный пиролиз β -пинена в проточном реакторе идеального вытеснения [14]. Особо привлекательным моментом являлось то, что в данной работе в полном объеме были опубликованы первичные экспериментальные данные, что давало возможность применить к ним наши собственные методики расчета кинетических параметров. Принципиальная схема реакционной установки была подобна нашей [4]. Несколько отличались методы количественного определения содержания веществ в реакционной смеси: в работе [14] применялась газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором (GC—FID), в нашем случае — хроматомасс-спектрометрия с квадрупольным детектором электронного удара (GC—MS). Имея опыт количественного анализа летучих органических соединений обоими методами, которые в отношении монотерпеновых углеводородов дают близкие результаты, мы посчитали возможным использовать данные

работы [14] и собственные экспериментальные данные без введения каких-либо корректирующих коэффициентов. Такое допущение позволило нам провести сравнение реакционной способности β -пинена в газовой фазе и в СКЭ [4], рассчитать соответствующие энергии активации этих реакций в соответствии с предложенной кинетической моделью, выявить различия в скорости термолита и определить, как давление влияет на скорость термолита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался (–)- β -пинен производства компании Fluka ($\geq 99\%$). По результату хроматографического определения (подтверждения) заявленной чистоты реагент не подвергался дополнительной очистке. Ректифицированный этиловый спирт, использованный в качестве сверхкритического растворителя и содержащий 4% воды, применялся свежеперегнанным.

Термолит β -пинена в СКЭ проводился на лабораторной установке с использованием трубчатого реактора проточного типа длиной 3 м и диаметром 1,75 мм, объем реакционной зоны составлял 7 мл. Реактор изготовлен из коррозионно-устойчивого, химически инертного хромо-молибдено-никелевого сплава Хастеллой С-276 (Hastelloy® С-276).

Предварительно спиртовой раствор β -пинена (0,1 М) с помощью шприцевого насоса ISCO 260D подавался в реактор предварительного нагрева (трубка длиной 3 м и диаметром 1,75 мм), где происходил нагрев реакционной смеси до температуры $100 \div 130^\circ\text{C}$. Затем подогретая реакционная смесь попадала непосредственно в реактор и оттуда — в теплообменник для охлаждения. Охлажденная реакционная смесь поступала в сепаратор, где производился отбор проб на анализ. Давление в реакторе во всех экспериментах составляло 120 атм, температура варьировалась в диапазоне $282 \div 423^\circ\text{C}$. Фиктивное время реакции τ , рассчитанное как отношение объема реакционной зоны (мл) к объемному расходу потока на входе в реактор ($\text{мл} \cdot \text{сек}^{-1}$) при комнатной температуре, во всех экспериментах составляло 70 секунд.

Состав продуктов реакции анализировали методом хроматомасс-спектрометрии на газовом хроматографе «Hewlett-Packard 5890/II» с квадрупольным масс-спектрометром HP MSD 5971 в качестве детектора. Применяли кварцевую колонку HP-5 длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм (сополимер 5% дифенил- и 95% диметилсилоксана); газ-носитель — гелий с постоянным потоком $1 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$; температура испарителя — 280°C ; температурный режим: 50°C (2 мин), $50 \div 200^\circ\text{C}$ ($4^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$), $200 \div 300^\circ\text{C}$ ($20^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$), 300°C (20 мин); энергия ионизирующих электронов — 70 эВ. Качественный анализ проводили путем сравнения индексов удерживания (индексов Ковача) компонентов и их полных масс-спектров с соответствующими данными для чистых соединений и с данными библиотек масс-спектров NIST (190825 соединений), Wiley (621600 масс-спектров) и каталога [15]. Процентный состав смесей вычисляли по площадям хроматографических пиков без использования корректирующих коэффициентов чувствительности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнительный анализ изомеризации β -пинена в различных условиях

Как уже отмечалось, для проведения сравнительного анализа нами использованы экспериментальные данные работы [14], которые были получены для термиче-

**Сравнительная реакционная способность β -пинена
в реакции термоллиза для газофазных и сверхкритических условий**

ской изомеризации β -пинена без растворителя (газа-носителя) при атмосферном давлении. Реакция была осуществлена на проточном реакторе трубчатого типа, конструкция которого во многих отношениях аналогична конструкции реактора, использованного в нашей установке (подача реагента в реактор с обязательным предварительным подогревом). Существенное различие заключалось в функции предварительного подогрева. В нашем случае предварительный нагрев спиртового раствора β -пинена до температуры $100 \div 130$ °С имел целью до минимума сократить время нагрева реагирующей смеси до рабочей температуры после ее поступления в реактор. При этом температура в реакторе предварительного нагрева выбиралась таким образом, чтобы за время пребывания реакционной смеси в нем (равное времени реакции) не происходил термоллиз β -пинена. При газофазном пиролизе температура предварительного нагрева была выше температуры кипения β -пинена (>157 °С), что было необходимо для испарения жидкого β -пинена и перевода его в парофазное состояние. Время нахождения β -пинена в реакторе предварительного нагрева составляло ~ 140 с и было рассчитано нами на основании его длины, указанной в работе [14] (при равенстве внутренних диаметров обоих реакторов), и исходя из предположения, что линейные скорости прохождения реакционной смеси через оба реактора равны. Температура предварительного нагрева, превышающая температуру кипения β -пинена, и его время, почти в 3 раза большее, чем время реакции, не исключают инициацию реакции до момента поступления β -пинена непосредственно в реактор, т. е. при поступлении реакционной смеси в реактор конверсия исходного β -пинена могла быть не нулевой. Тем не менее, при рассмотрении экспериментальных данных из работы [14] мы считали, что термическое газофазное разложение (изомеризация) β -пинена начинается с момента поступления реакционной смеси в реактор.

Селективность газофазной термической изомеризации (зависимость состава продуктов от температуры реакции) при атмосферном давлении исследовалась в интервале температур $350 \div 550$ °С [14]. Такой диапазон температур перекрывается тем, при котором нами был изучен термоллиз β -пинена при 120 атм в СКЭ ($282 \div 423$ °С, [4]). В обеих работах время реакции было рассчитано одинаковым образом и составляло 50,5 с в газофазном процессе и 70 с — в СК условиях. Основные продукты превращения для обоих процессов были одинаковыми (β -мирцен, лимонен и *n*-мента-1(7),8-диен).

В настоящей работе мы сообщаем о результатах сравнительного анализа указанных первичных экспериментальных данных, которые позволяют глубже понять особенности реакций в СК условиях. Для этого сопоставлены значения энергий активации и величины констант скоростей реакции основных превращений β -пинена. Впервые для термической изомеризации терпенов (и β -пинена, в частности) предпринята попытка обнаружения изокINETического эффекта, который является одним из критериев общности механизма превращения, осуществленного в разных реакционных условиях.

Исходные экспериментальные данные по термоллизу β -пинена в СКЭ представлены в таблице 1, данные по газофазному пиролизу β -пинена приведены в таблице 2.

Интересным представляется факт начала реакции в СКЭ и при 1 атм почти при одинаковой температуре ($325 \div 350$ °С). Однако при дальнейшем повышении температуры снижение начальной концентрации β -пинена в СКЭ происходит намного быстрее, т. е. скорость реакции с ростом температуры увеличи-

Таблица 1

Основные продукты термоллиза β -пинена в СКЭ в интервале температур 282+423 °С ($\tau = 70$ с, $P = 120$ атм, $C = 0,1$ моль · л⁻¹)

Соединения	Мольное содержание при указанной температуре (°С)							
	282	301	325	346	362	384	403	423
β -пинен	100,0	100,0	99,7	93,6	77,6	25,8	1,9	0,6
β -мирцен	—	—	0,1	3,5	11,5	56,4	71,9	61,6
лимонен	—	—	—	1,6	5,8	10,0	13,3	14,7
<i>n</i> -мента-1(7),8-диен	—	—	—	1,0	4,6	6,2	7,5	7,3
сумма остальных продуктов	—	—	0,2	0,3	0,5	1,6	5,4	15,8

Таблица 2

Основные продукты газофазного термоллиза β -пинена [14] в интервале температур 350+550 °С ($\tau = 50,5$ с, $P = 1$ атм)

Соединения	Мольное содержание при указанной температуре (°С)											
	350	400	452	470	480	490	500	510	521	530	542	550
β -пинен	92,2	73,4	44,6	35,1	28,0	23,8	14,7	10,7	10,9	9,2	5,3	4,3
β -мирцен	4,2	20,4	43,5	49,6	54,3	56,6	62,3	63,0	60,9	60,1	59,7	54,0
лимонен	0,7	2,7	5,6	6,6	7,3	7,8	8,9	9,2	9,4	9,4	9,7	10,2
<i>n</i> -мента-1(7),8-диен	0,4	1,1	2,3	2,9	3,2	3,4	3,9	4,1	4,2	4,5	4,7	4,9
сумма остальных продуктов	2,5	2,4	4,0	5,8	7,2	8,4	10,2	13,0	14,6	16,8	20,6	26,6

вается сильнее, чем при атмосферном давлении. Из данных таблиц 1 и 2 видно, что полное превращение β -пинена в СКЭ достигается при 423 °С. При атмосферном давлении и 550 °С остается еще около 4 % непрореагировавшего β -пинена.

В обоих процессах основным продуктом является β -мирцен (схема на рис. 1); при возрастании температуры его выход достигает максимума, после чего начинает резко снижаться. Максимальный выход β -мирцена в СКЭ составил 72 % (403 °С), в то время как при атмосферном давлении он не превышает 63 % (510 °С). Выходы других значимых продуктов — лимонена (14,5 % против 10,0 % соответственно) и *n*-ментадиена (7,5 % против 5,0 % соответственно) также выше для реакции в СКЭ. Таким образом, селективность превращения в СКЭ несколько выше, чем при атмосферном давлении. Количество других продуктов плавно возрастает с ростом температуры реакции. Следует также отметить, что при сопоставимых температурах и/или при сопоставимых степенях превращения β -пинена в реакции газофазного пиролиза образуется большее количество побочных продуктов, чем при термоллизе в СКЭ.

Обобщая сказанное, следует еще раз отметить, что в СКЭ наблюдается не только существенное увеличение скорости термоллиза, но и заметное повышение

**Сравнительная реакционная способность β -пинена
в реакции термоллиза для газофазных и сверхкритических условий**

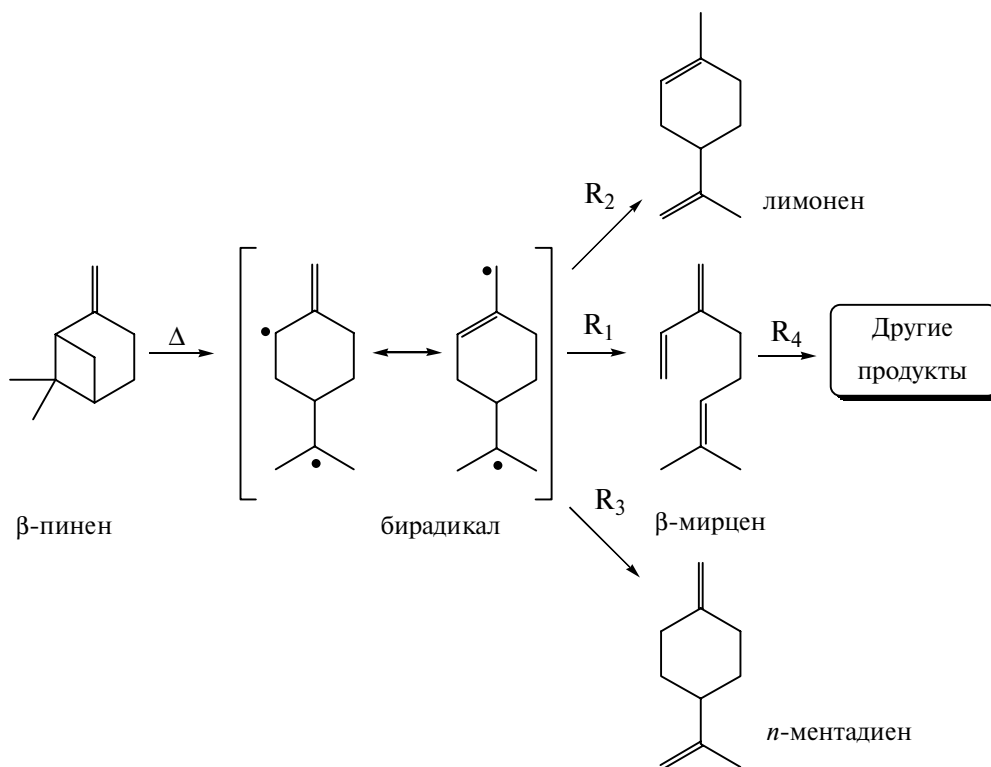


Рис. 1. Схема превращения β -пинена

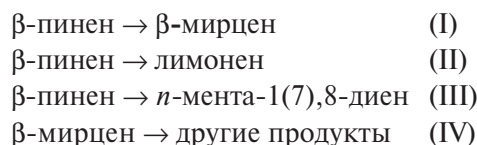
селективности реакции по отношению к целевым продуктам, главным образом — к β -мирцену. Эти различия могут быть обусловлены следующими причинами:

- а) изменением реакционного давления (с 1 до 120 атм);
- б) изменением реакционной среды-окружения и концентрации β -пинена (от разреженных паров β -пинена до сжатого раствора β -пинена в СКЭ);
- в) возникающей неидеальностью реакционной среды при переходе к СК условиям.

Возможно, существуют и другие причины, ответственные за наблюдаемые различия. Но мы считаем очевидным, что все отмеченные обстоятельства напрямую или косвенно связаны с изменением давления, и, следовательно, именно давление ответственно за резкое увеличение скорости термической изомеризации β -пинена в СКЭ.

**Математическая обработка экспериментальных данных.
Изокинетические закономерности**

Для количественной оценки сходства и различий в кинетических закономерностях, наблюдаемых в разных условиях, данные таблиц 1 и 2 были подвергнуты нами математической обработке с целью определения численных значений кинетических констант и их зависимости от температуры. За основу была принята упрощенная схема маршрутов суммарного превращения, которая включала три параллельных и одну последовательную реакции (см. схему на рис. 1):



Касательно реакции (IV) следует заметить, что из всех основных продуктов, образующихся при термоллизе β -пинена, именно β -мирцен (сопряженный триеновый углеводород) является наиболее термолабильным [16]. Поэтому мы полагаем, что именно из него образуется наибольшая часть побочных продуктов. Таким образом, данная схема должна вполне адекватно описывать экспериментальные данные по термоллизу β -пинена, поскольку она учитывает все основные направления превращений.

Несмотря на упрощенность нашей схемы маршрутов, по учтенным реакциям она несколько шире модели, использованной немецкими исследователями [17], которые совсем исключили из рассмотрения процессы образования побочных соединений (сведенных в группу «другие продукты»).

Анализ первичных кинетических данных по термоллизу в газовой фазе и в СКЭ показал, что константы скорости всех реакций хорошо описываются уравнением Аррениуса

$$k_i = k_{0_i} \exp(-E_i / RT). \quad (1)$$

Кроме того, было обнаружено, что для обоих вариантов термоллиза между k_{0_i} и E_i реакций (I)–(III) существует линейная зависимость

$$\ln k_{0_i} = \ln k(T_{iso}) + E_i / RT_{iso}, \quad (2)$$

где T_{iso} (К) — некий параметр, который определяется после соответствующей обработки экспериментальных данных и о физическом смысле которого будет сказано ниже. Существование такой линейной зависимости обычно связывают с проявлением т.н. изокинетического эффекта [18].

Однако, учитывая, что k_{0_i} и E_i рассчитываются из одних и тех же экспериментальных данных, определение T_{iso} непосредственно из линейной зависимости (2) является некорректным [19]. Поэтому при решении обратной задачи мы использовали уравнение

$$\ln k_i = \ln k_{iso} - E_i \left(\frac{1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{iso}} \right) \right), \quad (3)$$

которое получается при подстановке зависимости (2) в выражение константы скорости (1), и искали T_{iso} как результат решения обратной задачи.

В уравнении (3) $\ln k_i$ и T являются статистически независимыми величинами, следовательно, если решение существует, то мы можем констатировать существование изокинетического эффекта в реакции термической изомеризации β -пинена. Это означало бы, что существует такая температура T_{iso} , при которой из β -пинена с одинаковой скоростью по параллельным маршрутам образуются основные продукты β -мирцен, лимонен и n -мента-1(7),8-диен (реакции (I)–(III), схема на рис. 1).

Поскольку экспериментальные данные [4] и [14] были получены для реакторов идеального вытеснения, математическая формулировка модели, использован-

**Сравнительная реакционная способность β -пинена
в реакции термоллиза для газофазных и сверхкритических условий**

ной для решения обратной задачи, была представлена в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned}\frac{dy_1}{d\tau} &= -(R_1 + R_2 + R_3); \\ \frac{dy_2}{d\tau} &= R_1 - R_4; \\ \frac{dy_3}{d\tau} &= R_2; \\ \frac{dy_4}{d\tau} &= R_3; \\ \frac{dy_5}{d\tau} &= R_4.\end{aligned}\tag{4}$$

Начальные условия были следующими: $\tau = 0$; $y_1 = 1$; $y_2 = y_3 = y_4 = y_5 = 0$, где y_i — мольная доля вещества в реакционной смеси; индекс $i = 1$ — β -пинен, $i = 2$ — β -мирцен, $i = 3$ — лимонен, $i = 4$ — n -ментадиен, $i = 5$ — другие продукты.

Скорости реакций R_j представлены в виде уравнений первого порядка

$$\begin{aligned}R_1 &= k_1 y_1; \\ R_2 &= k_2 y_1; \\ R_3 &= k_3 y_1; \\ R_4 &= k_4 y_2.\end{aligned}\tag{5}$$

Константы скорости k_j для $j = 1, 2, 3$ (реакции (I)—(III), схема на рис. 1) рассчитаны по уравнению

$$k_j = k(T_{iso}) \exp\left(-\frac{E_j}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{iso}}\right)\right),\tag{6}$$

в котором параметр $k(T_{iso})$ является общим для этих трех реакций.

Константа скорости k_4 гипотетической суммарной реакции образования всех «других продуктов» определялась по уравнению

$$k_4 = k_4(T_{iso}) \exp\left(-\frac{E_4}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{iso}}\right)\right),\tag{7}$$

в котором использовалось значение изокINETической температуры T_{iso} для реакций (I)—(III), и константа $k_4(T_{iso})$ рассчитана именно для этой изокINETической температуры.

Система уравнений (4) с учетом выражений (5)—(7) была использована при решении обратной задачи, суть которой сводилась к минимизации целевой функции

$$S = \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} \sum_{j=1}^{N_3} (y_{ij}^{\text{exp}} - y_{ij}^{\text{calc}})^2 \rightarrow \min.\tag{8}$$

Задача решалась итерационным методом Гаусса — Марквардта [20], в котором значения y_{ij}^{calc} на итерациях рассчитывали численным интегрированием системы (4) с учетом (5)—(7).

Таким образом, искомыми параметрами идентификации являлись T_{iso} , $k(T_{iso})$ (общий параметр для реакций (I)—(III)), $k_4(T_{iso})$ и энергии активации всех реакций E_j ($j = 1, 2, 3, 4$). Результаты расчетов представлены в таблице 3.

Прежде всего, надо отметить два немаловажных обстоятельства, связанных с процедурой идентификации. Во-первых, представленная кинетическая модель хорошо согласуется с первичными кинетическими данными (среднеквадратичное абсолютное отклонение составляло 1,32 % для газофазного термолиза и 1,09 % для реакции в СКЭ). Во-вторых, найденные численные значения $k(T_{iso})$, $k_4(T_{iso})$, T_{iso} и E_j ($j = 1, 2, 3, 4$) являются статистически достоверными величинами, учитываемая их доверительные интервалы ($p = 95 \%$).

На рис. 2—5 приведены кривые изменения концентраций β -пинена (рис. 2), β -мирцена (рис. 3), лимонена (рис. 4) и n -ментadiens (рис. 5) в зависимости от температуры реакции. Точками являются экспериментальные значения, сплошные линии — расчетные данные. Кривые 1 соответствуют нашим данным (таблица 1), кривые 2 построены по литературным данным (таблица 2, [14]). Из рис. 2—5 видно, что кинетическая модель превращения достаточно точно описывает оба набора экспериментальных данных — для газофазной изомеризации и для термолиза в СКЭ.

Что имеется общего и в чем основные кинетические различия между двумя вариантами термолиза β -пинена? Какие еще заключения можно сделать, основываясь на полученных результатах? Во-первых, энергии активации основных превращений β -пинена не являются одинаковыми (равными по величине) в рамках каждого из вариантов, т. е. $E_1 \neq E_2 \neq E_3$. Это означает, что стадия образования из β -пинена бирадикала (схема на рис. 1) — предполагаемого общего интермедиата

Таблица 3

Результаты идентификации кинетической модели

	Парофазный термолиз при $P = 1$ атм	Термолиз в СКЭ при $P = 120$ атм
Реакция	Энергия активации (кДж/моль)	Энергия активации (кДж/моль)
β -пинен \rightarrow β -мирцен	$79,82 \pm 1,82$	$290,1 \pm 34,62$
β -пинен \rightarrow лимонен	$58,29 \pm 0,68$	$252,9 \pm 30,41$
β -пинен \rightarrow n -ментadiен	$50,16 \pm 0,85$	$240,1 \pm 28,97$
β -мирцен \rightarrow другие продукты	$85,01 \pm 3,20$	$215,0 \pm 19,47$
Другие расчетные параметры		
T_{iso} , (К)	$479,6 \pm 31,7$	$539,8 \pm 29,4$
$k(T_{iso})$, (сек $^{-1}$)	$(1,4472 \pm 0,2864) \cdot 10^{-5}$	$(1,4112 \pm 0,3044) \cdot 10^{-7}$
$k_4(T_{iso})$, (сек $^{-1}$)	$(1,4200 \pm 0,2553) \cdot 10^{-6}$	$(7,6886 \pm 0,8832) \cdot 10^{-8}$
среднеквадратичное абсолютное отклонение	1,32 %	1,09 %

**Сравнительная реакционная способность β -пинена
в реакции термолита для газофазных и сверхкритических условий**

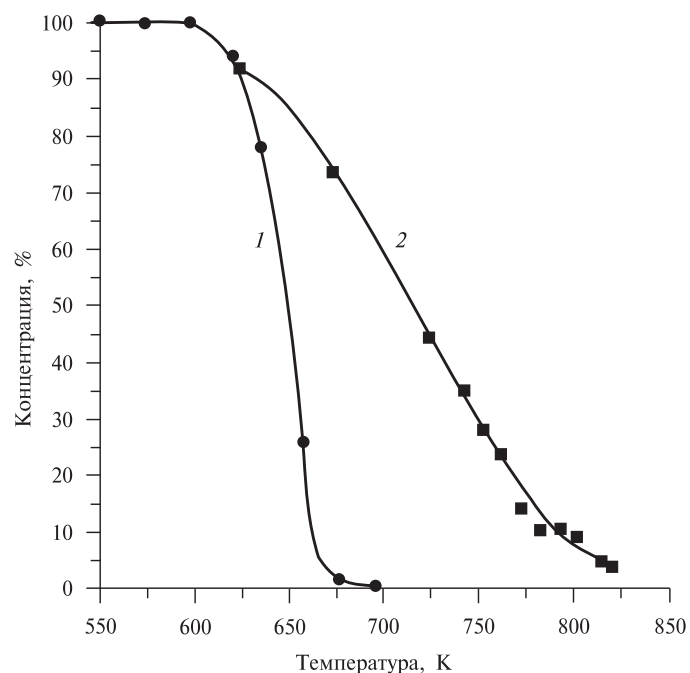


Рис. 2. Зависимость концентрации β -пинена от температуры. Точки — эксперимент, сплошная линия — результат расчета:
1 — наши данные, 2 — данные [14]

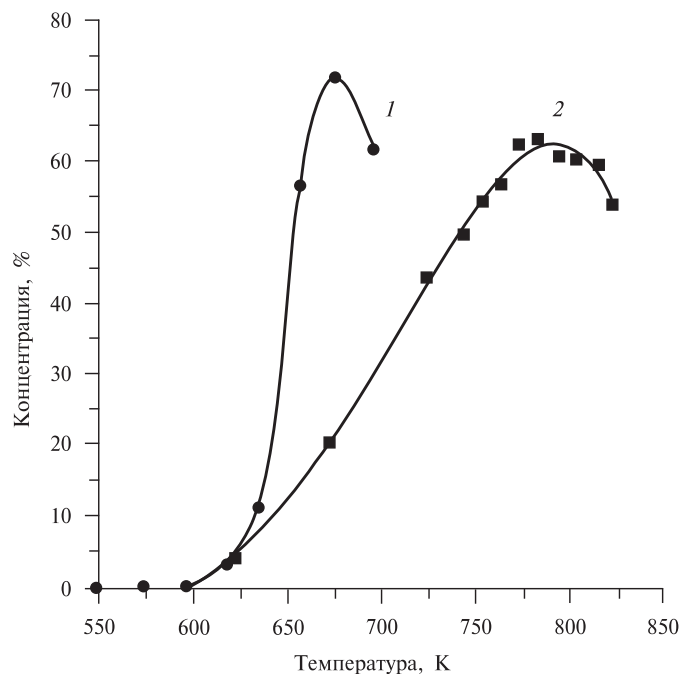


Рис. 3. Зависимость концентрации β -мирцена от температуры. Точки — эксперимент, сплошная линия — результат расчета:
1 — наши данные, 2 — данные [14]

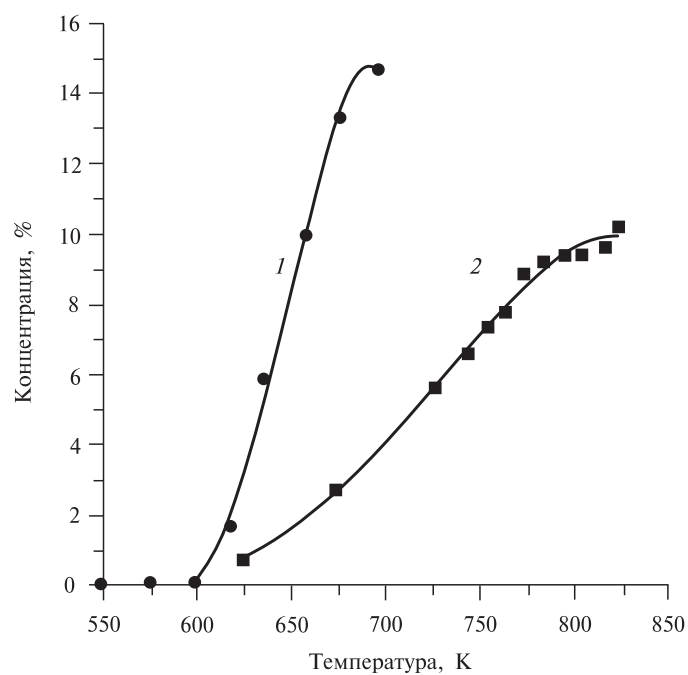


Рис. 4. Зависимость концентрации лимонена от температуры. Точки — эксперимент, сплошная линия — результат расчета:
1 — наши данные, 2 — данные [14]

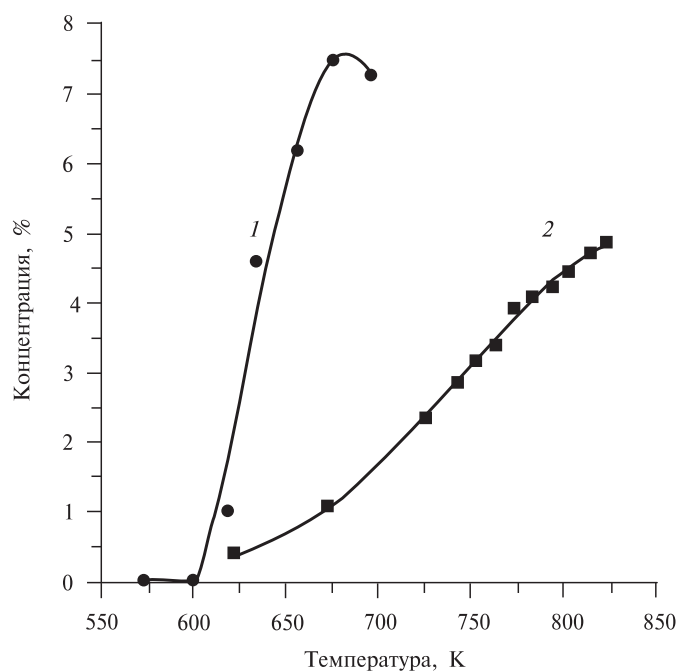


Рис. 5. Зависимость концентрации *n*-ментадиена от температуры. Точки — эксперимент, сплошная линия — результат расчета:
1 — наши данные, 2 — данные [14]

**Сравнительная реакционная способность β -пинена
в реакции термоллиза для газофазных и сверхкритических условий**

для всех основных продуктов — не является скоростью-лимитирующей. Для каждого из трех основных превращений β -пинена на координате реакции имеется собственное переходное состояние (активированный комплекс), $[TS]_1 \neq [TS]_2 \neq [TS]_3$, при достижении которого величина активационного барьера оказывается максимальной. С учетом дополнительного обстоятельства, что в условиях реакции отсутствуют взаимопревращения β -мирцена, лимонена и ментадиена (термоллиз энантиомерно однородного β -пинена и энантиомерная чистота продуктов подробно изучены в работе [4]), т. е. это три разных независимых маршрута превращения β -пинена, можно выдвинуть следующее предположение: бирадикал вообще не является общей промежуточной частицей. На первый взгляд такая интерпретация может показаться парадоксальной, поскольку именно через бирадикал легко объяснить постадийное образование всех основных продуктов превращения β -пинена. Тем не менее, суть общепринятого механизма термоллиза пинановых соединений (в частности, β - и α -пиненов) сводится лишь к одному — к констатации того, что для образования конечных продуктов должно произойти раскрытие циклобутана вследствие гомолитического разрыва связи C^1-C^6 (что и трактуется как образование классического бирадикала). Однако это вовсе не означает, что раскрытие циклобутана и перегруппировка бирадикала должны происходить постадийно, а не согласованно. На рис. 6 схематически изображено строение вероятных активированных комплексов $[TS]_1$, $[TS]_2$ и $[TS]_3$, указаны связи, которые должны разрываться и образовываться в процессе превращения, и энергии активации, необходимые для образования данных переходных состояний (согласно результатам идентификации кинетической модели). По нашему мнению, такая интерпретация не противоречит наблюдаемым явлениям и результатам расчета кинетических параметров и может рассматриваться как альтернатива общепринятому механизму термоллиза.

Второе заключение, которое можно сделать по результатам идентификации (таблица 3) и которое объединяет оба варианта термоллиза, состоит в том, что наибольшая величина активационного барьера (энергии активации) характерна для доминирующей реакции — превращения β -пинена в β -мирцен, а наименьшая — для превращения β -пинена в ментадиен, вклад которого в суммарный процесс минимален. С точки зрения энергозатрат (энтальпийный вклад), необходимых для достижения $[TS]_1$, это самый невыгодный процесс. Для рационального объяснения данного факта требуется детальный анализ термодинамических активационных параметров (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger и ΔG^\ddagger) и энтальпии образования ΔH_f^0 исходного и конечных соединений.

Третье наблюдение связано с тем, что энергии активации E_j ($j = 1, 2, 3$) основных маршрутов превращения в СК условиях (120 атм) в 3,6–4,8 раза выше, чем при 1 атм. Если мы говорим об энергетической невыгодности $[TS]_1$ по сравнению с $[TS]_2$ и $[TS]_3$ в рамках каждого из вариантов термоллиза (газофазного или сверхкритического), то, попарно сравнивая между собой активационные барьеры для одинаковых реакций, должны констатировать, что достижение переходного состояния в сверхкритическом этаноле является энергетически более затратным процессом, чем в газовой фазе. Возникает естественный вопрос: что так сильно могло повлиять на энергетику активированного комплекса каждой из реакций при переходе от газофазных к сверхкритическим условиям — изменение механизма реакции или особенности реакционной среды в сверхкритическом состоянии? Мы склоняемся ко второму объяснению: за происходящее ответственен комплекс факторов, связанных со сверхкритическим состоянием среды. Это могут

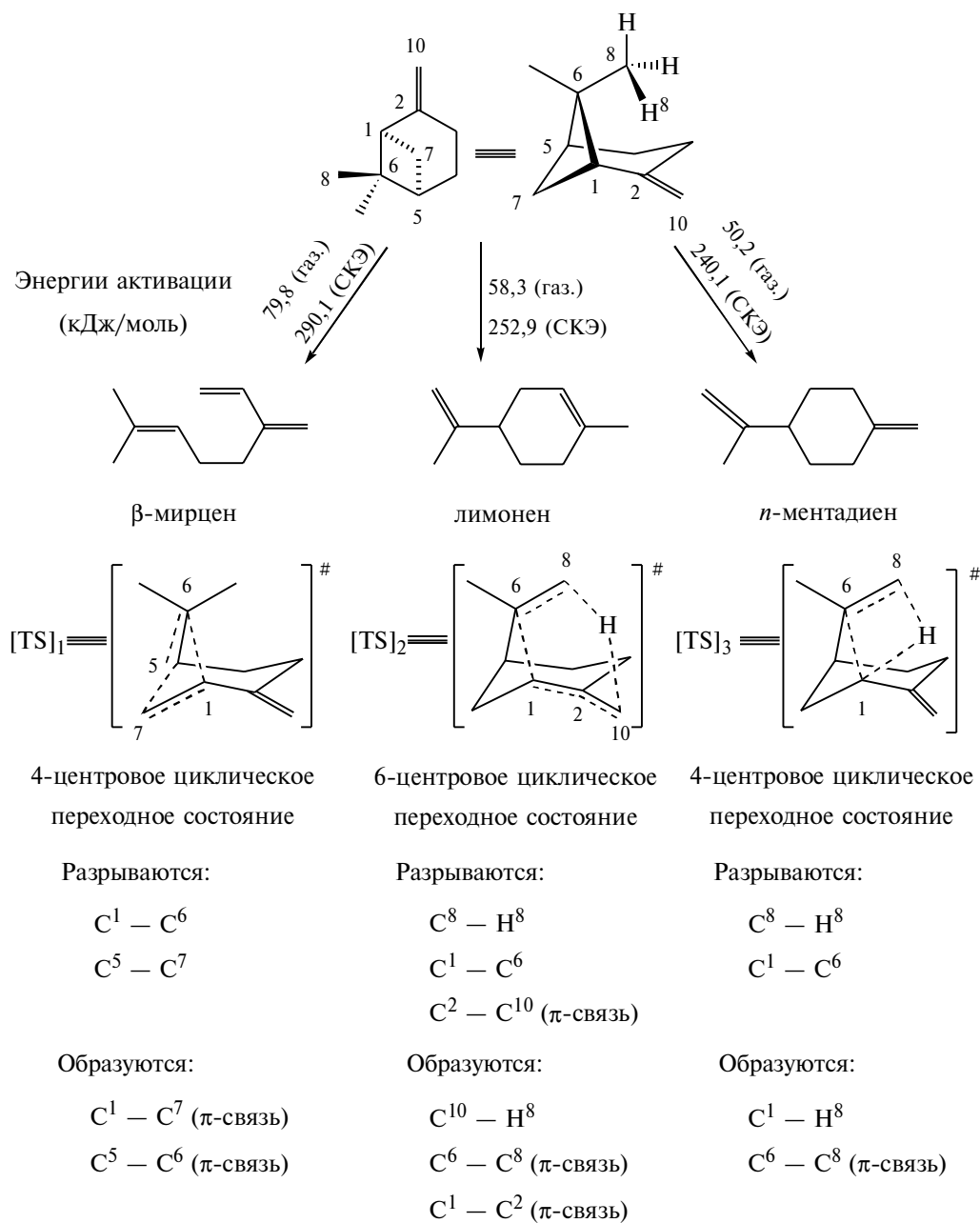


Рис. 6. Схема превращения β -пинена и строение вероятных активированных комплексов

быть какие-то сольватационные эффекты (эффекты кластеризации и/или изменение характера взаимодействия молекул β -пинена с ближайшим их окружением); структурные деформации молекул, вызванные значительным изменением плотности среды в СКЭ по сравнению с разреженным состоянием в газовой фазе; возбуждение новых (или, наоборот, сокращение имеющихся) степеней свободы исходных молекул и т.п.

**Сравнительная реакционная способность β -пинена
в реакции термоллиза для газофазных и сверхкритических условий**

Косвенное свидетельство в пользу сохранения механизма превращения при переходе от газофазных к сверхкритическим условиям можно получить из анализа изокинетического эффекта, характерного для обоих вариантов термоллиза, и сопоставления этих эффектов между собой. Как уже отмечалось выше, одним из искомых параметров при идентификации кинетической модели являлась изокинетическая температура T_{iso} . Решение обратной задачи позволило рассчитать для обоих вариантов проведения термоллиза эти значения ($479,6 \pm 31,7$ К для газовой фазы; $539,8 \pm 29,4$ К — для СКЭ). Существование изокинетического эффекта говорит об общности механизма трех независимых маршрутов превращения β -пинена в рамках каждого из вариантов термоллиза. Сравнивая между собой значения T_{iso} , отмечаем, что различие в 60°C между газофазным и сверхкритическим термоллизом не является значительным, а с учетом доверительных интервалов можно говорить о том, что значения T_{iso} перекрываются. Характер зависимости $\ln k - 1000/(T - T_{iso})$ практически одинаков для обоих вариантов термоллиза (см. рис. 7 и 8). Эти два обстоятельства свидетельствуют, скорее, о сохранении механизма при переходе от одних реакционных условий к другим, чем об обратном.

Графические зависимости логарифма констант скоростей $\ln k$ от $1000/(T - T_{iso})$ основных реакций (I)–(III) при 1 атм (рис. 7) и в СКЭ (рис. 8) помогают выявить дополнительные кинетические общности двух вариантов превращения. Наибольший угол наклона на обоих рисунках имеет прямая, отвечающая за реакцию β -пинен \rightarrow β -мирцен, наименьший — прямая реакции β -пинен \rightarrow n -ментадиен. Следовательно, первая из перечисленных реакций является самой быстрой, вторая — самой медленной. Если же сравнивать одинаковые реакции (например, β -пинен \rightarrow β -мирцен) в газовой фазе и в СКЭ, то для каждой пары скорость оказывается выше у той, которая происходит в сверхкритических условиях при 120 атм, т. е. для термических превращений β -пинена в газофазных и сверхкритических условиях величина активационного барьера не оказывается определяющей для значений констант скоростей реакций.

Идентификация кинетической модели позволила найти также численные значения пар констант скорости $k(T_{iso})$ и $k_4(T_{iso})$ для газофазной реакции и для термоллиза в СКЭ. Поскольку эти параметры рассчитаны для разных температур [$T_{iso}^{\text{СКЭ}} (540^\circ\text{C}) > T_{iso}^{\text{газ}} (480^\circ\text{C})$], не корректно сравнивать между собой соответствующие константы. Тем не менее, обращает на себя внимание факт, что для реакции в СКЭ найденные значения оказались меньше, чем для газофазных условий, хотя рассчитаны для более высокой температуры: $k^{\text{СКЭ}}(T_{iso}^{\text{СКЭ}}) < k^{\text{газ}}(T_{iso}^{\text{газ}})$.

Изложенная выше авторская интерпретация полученных расчетных данных, приведенных в таблице 3, и особенности графиков, изображенных на рис. 7 и 8, указывают на то, что, несмотря на различия в технике проведения экспериментов и в методах количественного анализа реакционных смесей, имеется глубокое кинетическое сходство обоих изучаемых процессов — реакций в газовой фазе при 1 атм и в СКЭ при 120 атм. Однако наблюдаемое сходство не исключает значительных различий в расчетных значениях энергий активации. По-видимому, причину этих различий следует искать в строении переходного комплекса для каждой реакции и/или в изменении ближайшего окружения этого комплекса. Возможно, в условиях высоких давлений повышается роль энтропийного фактора: при увеличении плотности среды должно происходить уменьшение энтропии активированного комплекса, он должен стать более организованным (более «зажатым», с потерей вращательных или других степеней свободы). С изменением давления (особенно в области повышенных давлений) может сильно изменяться объем активации,

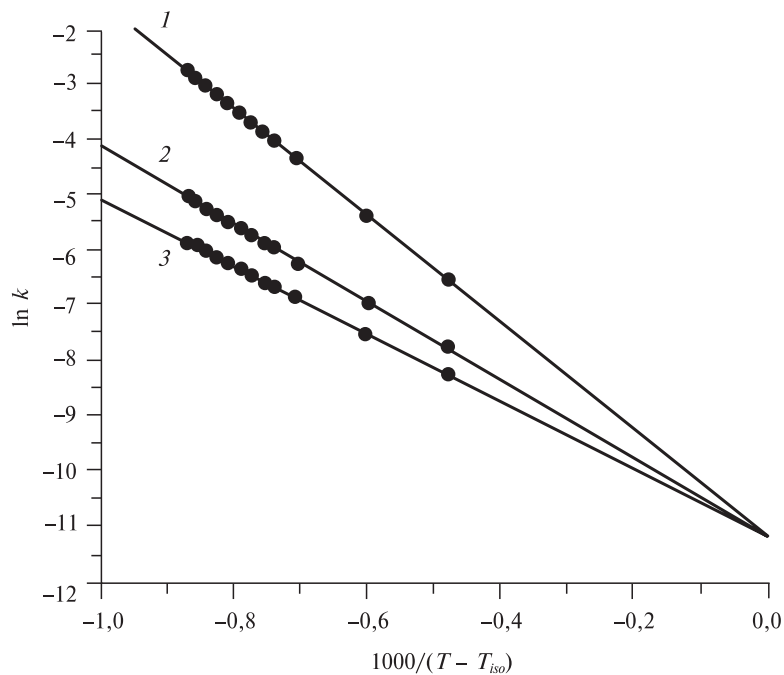


Рис. 7. Зависимость $\ln k - 1000/(T - T_{iso})$ для газофазных реакций:
 1 — β -пинен \rightarrow β -мирцен; 2 — β -пинен \rightarrow лимонен; 3 — β -пинен \rightarrow *n*-ментadiен (данные [14]).
 Точки — экспериментальные значения, сплошные линии — экстраполяция

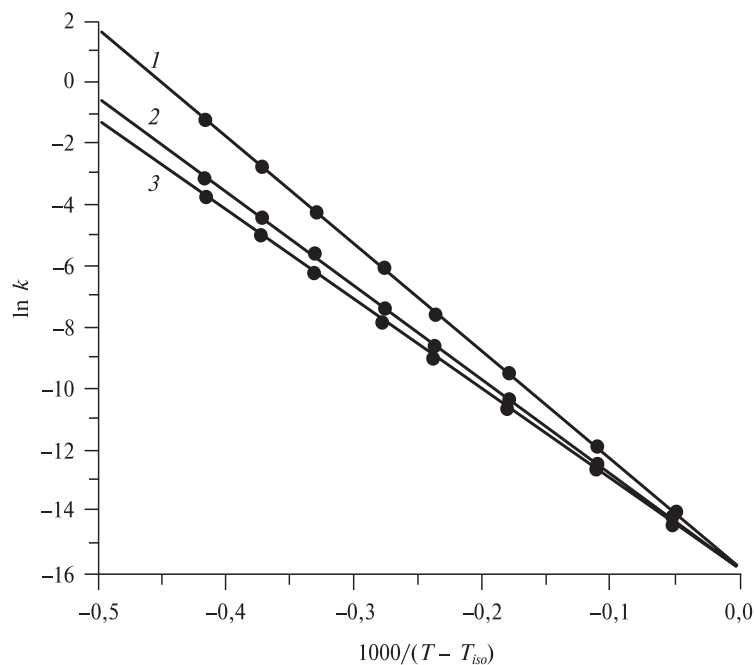


Рис. 8. Зависимость $\ln k - 1000/(T - T_{iso})$ для реакций в СКЭ:
 1 — β -пинен \rightarrow β -мирцен; 2 — β -пинен \rightarrow лимонен; 3 — β -пинен \rightarrow *n*-ментadiен. Точки — экспериментальные значения, сплошные линии — экстраполяция

Сравнительная реакционная способность β -пинена в реакции термоллиза для газофазных и сверхкритических условий

который обеспечивает дополнительный вклад в величину константы скорости [21], что наблюдалось, например, в реакции термоллиза α -пинена в СКЭ [3].

Для более обоснованных заключений о влиянии давления и о количественном выражении этого влияния на скорость термической изомеризации β -пинена требуются дополнительные экспериментальные данные в широкой области изменения давлений при постоянной температуре, и проведение таких исследований нами запланировано.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере термической изомеризации β -пинена было показано, что переход от газофазных к сверхкритическим условиям проведения реакции обеспечивает значительное повышение скорости основных превращений при небольшом выигрыше в селективности. При равенстве рабочих температур одним из факторов, обеспечивающих такой эффект, может являться различие в давлении внутри реактора. Предложена кинетическая модель суммарного превращения β -пинена, которая хорошо описывает экспериментальные данные не только для газофазных, но и для сверхкритических условий. В процессе идентификации кинетической модели были получены численные значения для ряда кинетических параметров превращения, из которых следует, что энергия активации реакций β -пинен \rightarrow β -мирцен, β -пинен \rightarrow лимонен и β -пинен \rightarrow *n*-мента-1(7),8-диен в 3,6—4,8 раза выше для термоллиза в сверхкритическом этаноле (120 атм). Обнаружено, что для трех основных превращений β -пинена, протекающих параллельно, существует изокинетическая температура, при которой скорости всех реакций равны. Этот эффект наблюдается для обоих вариантов термоллиза β -пинена и демонстрирует общность кинетических закономерностей.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 06-08-00024-а) за финансовую поддержку данных исследований. Выражаем персональную благодарность О.И. Сальниковой (НИОХ СО РАН) за техническое сопровождение хроматомасс-спектрометрического анализа реакционных смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чибиряев А.М., Аникеев В.И., Ермакова А., Микенин П.Е., Кожевников И.В., Сальникова О.И. Изв. АН. Сер. «Химия». 2006. Т. 55. № 6. С. 951.
2. Аникеев В.И., Ермакова А., Чибиряев А.М., Кожевников И.В., Микенин П.Е. Ж. физ. хим. А. 2007. Т. 81. № 5. С. 825.
3. Yermakova A., Chibiryayev A.M., Kozhevnikov I.V., Mikenin P.E., Anikeev V.I. Chem. Eng. Sci. 2007. Vol. 62. No. 9. P. 2414.
4. Чибиряев А.М., Ермакова А., Кожевников И.В., Сальникова О.И., Аникеев В.И. Изв. АН. Сер. «Химия». 2007. Т. 56. № 6. С. 1188.
5. Никитин В.М. Ж. общ. хим. 1946. Т. 16. № 9. С. 1475.
6. Burwell R.L., Jr. J. Amer. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. No. 9. P. 4461.
7. Crowley K.J., Traynor S.G. Tetrahedron. 1978. Vol. 34. No. 18. P. 2783.
8. Gajewski J.J., Hawkins C.M. J. Amer. Chem. Soc. 1986. Vol. 108. No. 4. P. 838.
9. Gajewski J.J., Kuchuk I., Hawkins C., Stine R. Tetrahedron. 2002. Vol. 58. No. 34. P. 6943.
10. Goldblatt L.A., Palkin S. J. Amer. Chem. Soc. 1941. Vol. 63. No. 12. P. 3517.

11. US Patent 2420131 (May 6, 1947).
 12. US Patent 2507546 (May 16, 1950).
 13. *Hawkins J.E., Vogh J.W.* J. Phys. Chem. 1953. Vol. 57. No. 9. P. 902.
 14. *Kolicheski M.B., Cocco L.C., Mitchell D.A., Kaminski M.J.* Anal. Appl. Pyrolysis. 2007. Vol. 80. No. 1. P. 92.
 15. *Ткачев А.В.* Исследование летучих веществ растений. Новосибирск, 2008. 969 с.
 16. *Stolle A., Brauns C., Nuchter M., Ondruschka B., Bonrath W., Findeisen M.* Eur. J. Org. Chem. 2006. No. 15. P. 3317.
 17. *Stolle A., Ondruschka B., Bonrath W.* Eur. J. Org. Chem. 2007. No. 14. P. 2310.
 18. *Linert W., Jameson R.F.* Chem. Soc. Rev. 1989. Vol. 18. P. 477.
 19. *Exner O.J.* Phys. Org. Chem. 1997. Vol. 10. No. 11. P. 797.
 20. *Yermakova A., Chibiryaev A.M., Kozhevnikov I.V., Anikeev V.I.* J. Supercrit. Fluids. 2008. Vol. 45. No. 1. P. 74.
 21. *Savage P.E., Gopalan S., Mizan T.I., Martino C.J., Brock E.F.* AIChE J. 1995. Vol. 41. No. 7. P. 1723.
-

THE COMPARISON OF β -PINENE REACTIVITY IN THERMOLYSIS AT VAPOR-PHASE AND SUPERCRITICAL CONDITIONS

^{1,2}A. M. Chibiryaev, ³A. Yermakova, ³I. V. Kozhevnikov

¹*Vorozhtsov Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russia*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia*

³*Borekov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russia*

The kinetics and the reactivity of β -pinene in the thermolysis at supercritical (SCE, $P = 120$ atm) and gas-phase ($P = 1$ atm) conditions was compared. The kinetic model of thermal isomerization of β -pinene was developed, in which the formation of main products (β -myrcene, limonene, and mentha-1(7),8-diene) is taken into account. A great correlation between kinetic simulation and experimental data is revealed. The activation parameters (reaction rate constants and activation energies) were calculated for both thermolyses. The activation energies E and pre-exponential factors values k_0 are considerable higher for high-pressure reactions, i.e. for thermolysis under supercritical condition. The isokinetic relationship was revealed for both versions of thermolysis and the corresponding isokinetic temperatures were calculated. It has been concluded that the reaction mechanism is the same for both gas-phase and supercritical thermolyses.

Key words: thermolysis, supercritical ethanol, terpenes, β -pinene, β -myrcene, limonene, *p*-menthadiene, kinetic modeling, isokinetic relationship.
