

УДК 647.51

ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ, ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИМЕТИЛ- И МЕТИЛЭТИЛАДАМАНТАНОВ СОСТАВА $C_{13}H_{22}$

© 2016 г. Ю. А. Борисов, А. Т. Сагинаев¹, Е. И. Багрий²

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

E-mail: yuaborisov@mail.ru

¹*Атырауский институт нефти и газа, Республика Казахстан, Атырау*

E-mail: asaginaev@mail.ru

²*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

E-mail: bagrii@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 25.09.2015 г.

Гибридным методом функционала энергии от электронной плотности Бекке–Ли–Янг–Парра (B3LYP) в базисе 6-31G* изучено строение пергидрофлуорена и продуктов его изомеризации: 1,3,5-триметиладамантана, 1,3,6-триметиладамантана, *цис*-1,3,4-триметиладамантана, *транс*-1,3,4-триметиладамантана, 1-метил-3-этиладамантана, *цис*-1-метил-4-этиладамантана, *транс*-1-метил-4-этиладамантана, 1,2,6-триметиладамантана, 1,2,8-триметиладамантана общей формулы $C_{13}H_{22}$. Рассчитаны геометрические и электронные характеристики соединений, полные энергии, энергии превращений, энтропии превращений, частоты нормальных колебаний. Показано, что вычисленные значения энергий Гиббса образования продуктов изомеризации пергидрофлуорена находятся в качественном согласии с экспериментальным составом продуктов в изомеризатах.

Ключевые слова: адамантан, алкиладамантаны, DFT-расчеты.

DOI: 10.7868/S0028242116020040

Нефть и газоконденсаты – основные природные источники углеводородов алмазоподобного строения – адамантана и высших диамондоидов. В газоконденсатах месторождений Maqu Ann и “823” Мексиканского залива, например, содержатся более 60 адамантанов и высших диамондоидов, от адамантана и его алкилпроизводных до производных триамантана и тетрамантана [1] Три- и тетрамантаны идентифицированы также и в отечественных нефтях [2].

Алкилпроизводные этих каркасных структур – алкиладамантаны и высшие алкилдиамондоиды – представляют интерес не только как компоненты высоко-энергетических углеводородных топлив, например ракетных топлив типа RF-1, RF-2 и др., но имеют также и важное научное значение. В силу особенностей термодинамических свойств своих изомеров, они могут быть использованы для оценки степени каталитических преобразований нефтей и газоконденсатов под действием природных глин и алюмосиликатов, а также “паспортизации” получаемых на их основе топлив. Кроме того, эти углеводороды полезны в качестве исходных соединений в тонком органическом и нефтехимическом синтезе [3].

В связи с тем, что получение экспериментальных данных по относительной термодинамической устойчивости изомеров полизамещенных алкиладамантанов и высших алкилдиамондоидов встречается определенные трудности, в том числе в части идентификации и пространственного строения изомеров, весьма важную роль в решении таких вопросов призваны сыграть расчетные методы. В предыдущей статье [4] авторами были приведены результаты изучения строения пергидроаценафтена и продуктов его изомеризации – алкиладамантанов состава $C_{12}H_{20}$ (соединения I–VII), расчеты геометрических и электронных характеристик, полные энергии, энергии превращений, энтропии превращений, частоты нормальных колебаний, константы равновесия изомеризации пергидроаценафтена в продукты.

В данной статье получены и обсуждены результаты квантово-химических исследований алкиладамантанов состава $C_{13}H_{22}$ (соединения IX–XVII), проведено сопоставление вычисленных и экспериментальных составов равновесных смесей.

Таблица 1. Типовой состав продуктов изомеризации пергидрофлуорена над алюмооксидным катализатором [3, с. 89]

Продукты реакции	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Содержание в изомеризатах, мас. %		
		1	2	3
1,3,5-Триметиладамантан (IX)	205.0	6	16	50
1,3,6-Триметиладамантан (X)	215.5	14	12	6
<i>цис</i> -1,3,4-Триметиладамантан (XI)	221.0	10	8	4
<i>транс</i> -1,3,4-Триметиладамантан (XII)	222.0	11	8	4
1-Метил-3-этиладамантан (XIII)	226.0	14	25	27
<i>цис</i> -1-Метил-4-этиладамантан (XIV)	230.0	5	3	2
<i>транс</i> -1-Метил-4-этиладамантан (XV)	231.5	4	3	2
1,2,6-Триметиладамантан (XVI)	233.0	2	1	—
1,2,8-Триметиладамантан (XVII)	233.5	2	1	—

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как известно, алкиладамантаны состава C_{13} обычно получают изомеризацией пергидрофлуорена (VIII) при контакте последнего с катализатором кислотного типа (галогениды алюминия) при 25°C в стационарном режиме – по методу Шнайдера [5], либо над алюмооксидным катализатором при $180\text{--}220^\circ\text{C}$ – по методу Багрия–Санина [6,7] на установке проточного типа. В отличие от метода Шнайдера, когда образуются в основном термодинамически наиболее устойчивые изомеры, содержащие заместители у третичных атомов ядра адамантана (1-метил-3-этиладамантан и 1,3,5-триметиладамантан), при использовании алюмооксидных катализаторов в значительных количествах получают изомеры, содержащие мостиковые заместители, такие как 1,3,6-триметиладамантан, *цис*-1,3,4-триметиладамантан, *транс*-1,3,4-триметиладамантан, *цис*-1-метил-4-этиладамантан, *транс*-1-метил-4-этиладамантан и другие. Как следует из данных табл. 1, в промежуточных изомеризатах (1, 2, 3 – табл. 1) содержание термодинамически менее устойчивых изомеров суммарно превышает содержание более устойчивых.

Проведены квантово-химические расчеты соединений VIII–XVII методом функционала энергии от электронной плотности DFT B3LYP/6-31G* при использовании программы GAUSSIAN-98 [8] с полной оптимизацией энергии и расчетом частот нормальных колебаний. Определены расчетным путем геометрические параметры соединений, их электронные характеристики, распределение электронной плотности, частоты нормальных колебаний, а также полные энергии, энергии превращений, энтропии превращений.

DFT B3LYP представляет собой сочетание метода Хартри–Фока и теории функционала плотности с применением градиентно-скорректированного функционального ряда Бекке с тремя параметрами (B3) [9] и корреляционного функционального ряда Ли–Янга (LYP) [10]. Для каждой молекулы было оптимизировано геометрическое расположение атомов с использованием аналитических методов расчета. Путем расчета частот нормальных колебаний с использованием вторых производных было подтверждено, что точки стационарности, определенные при оптимизации геометрии, являются минимумами энергии.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены вычисленные электронные характеристики рассчитанных молекул (VIII–XVII): энергии граничных орбиталей (E_{homo} , E_{lumo}), дипольные моменты (μ), энергии нулевых колебаний (ZPC) и величины энтропий (S).

В табл. 3 приведены основные расчетные энергетические характеристики соединений VIII–XVII: значения полных энергий E_t , полных энергий с учетом энергий нулевых колебаний E_{zpc} , полных энергий с учетом поправок на энтальпию E_H и полных энергий с учетом поправок на свободную энергию Гиббса E_G в атомных единицах энергии. Формулы для определения этих термодинамических величин приведены в [11].

Полученные из наших расчетов термодинамические характеристики находятся в качественном соответствии с экспериментальными данными по изомеризации пергидрофлуорена [3]. Соединение IX как продукт изомеризации обладает наибольшей

Таблица 2. Основные расчетные электронные характеристики соединений VIII–XVII

Соединение	E_{homo} , а.е.	E_{lumo} , а.е.	μ , D	ZPC, а.е.	S , кал/моль град
VIII	-0.27439	0.08067	0.0808	0.329916	103.962
IX	-0.27189	0.06796	0.1036	0.327127	100.113
X	-0.26946	0.06860	0.1288	0.327594	100.532
XI	-0.26919	0.06848	0.1090	0.327974	100.056
XII	-0.27003	0.06968	0.1136	0.328036	99.937
XIII	-0.27021	0.06928	0.0945	0.328522	100.965
XIV	-0.26814	0.06888	0.0938	0.329022	101.298
XV	-0.26889	0.06997	0.1450	0.328912	101.521
XVI	-0.26737	0.06876	0.0772	0.328516	100.098
XVII	-0.26692	0.07061	0.0219	0.328610	99.872

Таблица 3. Основные расчетные энергетические характеристики соединений VIII–XVII при комнатной температуре (298.15 K) в ат. ед. энергии и относительные энергии изомеризации, ккал/моль

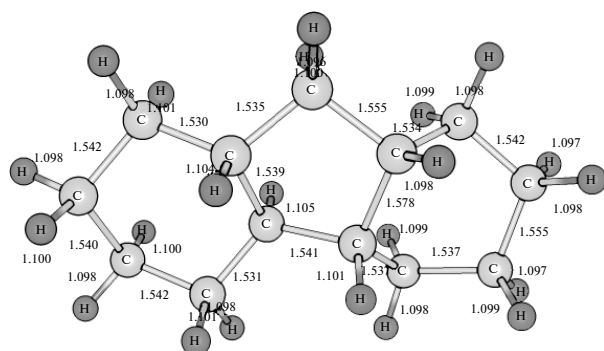
Соединение	E_I а.е. (ΔE_I , ккал/М)	E_{zpc} а.е. (ΔE_{zpc} , ккал/М)	E_H а.е. (ΔE_H , ккал/М)	E_G а.е. (ΔE_G , ккал/М)
VIII	-508.6552371	-508.325321	-508.312995	-508.362391
IX	-508.6738752 (-13.49)	-508.346748 (-13.39)	-508.334270 (-13.35)	-508.381836 (-12.20)
X	-508.6695449 (-8.98)	-508.341951 (-10.44)	-508.329471 (-10.34)	-508.377237 (-9.32)
XI	-508.667349 (-7.42)	-508.339375 (-8.80)	-508.326990 (-8.78)	-508.374530 (-7.62)
XII	-508.6675245 (-6.28)	-508.339489 (-8.89)	-508.327125 (-8.87)	-508.374608 (-8.59)
XIII	-508.6682485 (-8.16)	-508.339727 (-9.04)	-508.327415 (-9.05)	-508.375387 (-8.16)
XIV	-508.6657517 (-6.42)	-508.336730 (-7.16)	-508.324460 (-7.19)	-508.372590 (-6.40)
XV	-508.665676 (-6.55)	-508.336764 (-7.18)	-508.324470 (-7.20)	-508.372706 (-6.47)
XVI	-508.6629347 (-4.83)	-508.334419 (-5.71)	-508.322091 (-5.71)	-508.369651 (-4.56)
XVII	-508.660226 (-3.13)	-508.331616 (-3.95)	-508.319308 (-3.96)	-508.366761 (-2.74)

из всех остальных (X–XVII) термодинамической стабильностью, т.к. имеет самые низкие значения E_I , E_{zpc} , E_H , E_G . Выход 1,3,5-триметиладамантана (IX) составляет до 50%. 1,3,6-Триметиладамантан (X) и 1,3,4-триметиладамантана (XI, XII) имеют практически одинаковые значения всех рассчитанных нами термодинамических характеристик. Для этих изомеров состав в изомеризатах примерно одинаков (3 и 4% соответственно). Стабильность 1-метил-4-этиладамантанов (XIV, XV) ниже, чем стабильность 1-метил-3-этиладамантана (XIII), что также согласуется с экспериментом. 1,2,6-Тример-

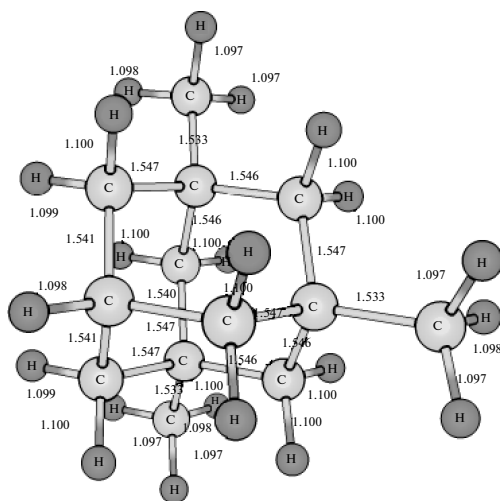
тил- и 1,2,8-триметиладамантаны (XVI и XVII) по расчетам оказываются мало стабильными. Экспериментальные выходы этих продуктов согласуются с нашими расчетами.

Для примера на рис. 1 представлены полученные из расчетов геометрические структуры молекул VIII, IX, где для каждой структуры указаны ближайшие межатомные расстояния в ангстремах.

На рис. 2 приведен рассчитанный ИК-спектр 1,3,5-триметиладамантана, имеющего наивысшее значение концентрации в изомеризате 3 (см.



Пергидрофлуорен (VIII)



1,3,5-Триметиладамантан (IX)

Рис. 1. Геометрическое строение пергидрофлуорена и 1,3,5-триметиладамантана.

табл. 1). При сравнении с экспериментальным спектром, в котором имеются следующие полосы поглощения: 910, 930, 950, 1015, 1045, 1080, 1120, 1160, 1260, 1300, 1340, 1360, 1380 cm^{-1} [3], наблюдается удовлетворительное согласие расчетов и эксперимента.

Таким образом, расчеты показывают, что выходы различных алкиладамантанов общей формулы $\text{C}_{13}\text{H}_{22}$ в реакции изомеризации пергидрофлуорена обусловлены различием в их термодинамической стабильности — реакция является равновесной. На основе представленных в табл.3 значений энергий Гиббса можно оценить константы равновесия реакции изомеризации. Для алкиладамантанов IX–XVII они имеют следующие значения: 198789 (IX), 11159 (X), 2039 (XI), 5378 (XII), 3498 (XIII), 602 (XIV), 645 (XV), 96 (XVI), 11 (XVII). На основе значений констант равновесия можно определить относительные концентрации изомеров адамантанов в равновесной смеси: 90% (IX), 4.5% (X), 0.9% (XI), 2.3% (XII), 1.6% (XIII), 0.3% (XIV), 0.3% (XV), 0.05% (XVI), 0.00% (XVII), что хорошо согласуется с экспериментальными данными работы [3].

В результате данной работы методом функционала энергии от электронной плотности B3LYP в базах 6-31G* рассчитано геометрическое строение пергидрофлуорена VIII и высших диамантоидов IX–XVII. Вычислены электронные и энергетические характеристики (энергии граничных орбиталей, дипольные моменты, энергии нулевых колебаний, величины энтропии, значения полных энергий) рассчитанных молекул. Найдено, что вычисленные значения энергий Гиббса образования продуктов изомеризации пергидрофлуорена на-

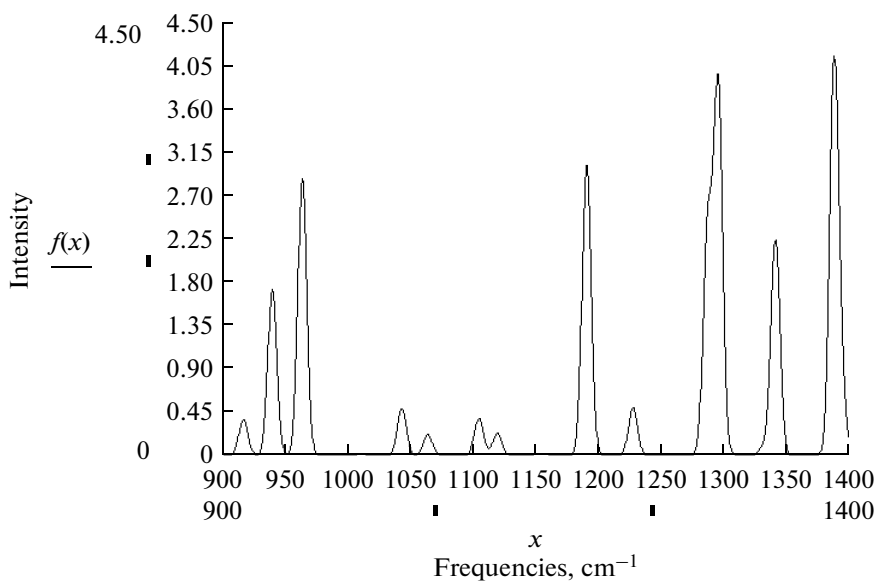


Рис. 2. Рассчитанный ИК-спектр 1,3,5-триметиладамантана.

ходятся в качественном согласии с экспериментальным составом продуктов в изомеризатах.

Работа поддержана Грантом ОХНМ-01 “Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов” (координатор – академик О.М.Нефедов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chung H.S., Chen C.S.H., Kremer R.A., Boulton J.R., Burdette G.W.* // *Energy & Fuels* 1999. V. 13. P. 641.
2. *Гируц М.В., Дербетова Н.Б., Эрдниева О.Г., Стоколос О.А., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н.* // *Нефтехимия*. 2013. Т. 53. № 5. С. 323.
3. *Багрий Е.И.* // *Адамантаны: получение, свойства, применение*. Изд-во “Наука”, М. 1989. 264 с.
4. *Борисов Ю.А., Сагинаев А.Т.* // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. № 4. С. 270.
5. *Schneider A.* // *Adamantanes*. US Patent 3128316 / *Chem. Abstr.* 1964. V. 61. 4244a.
6. *Bagrii E.I., Sanin P.I.* // *Method of producing alkyladamantanes*. US Patent 3637876. 1972.
7. *Багрий Е.И., Санин П.И.* Способ получения алкиладамантанов. Авт. Свид. СССР 239302 от 08.01.1968 / *Бюлл. изобр. и откр.* № 25. 1971.
8. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery Jr.J.A., Smann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Fox D.* // *Gaussian 98, Revision A. 5*, Inc. Pittsburgh. PA. 1998.
9. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 1372.
10. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 37. № 2. P. 785.
11. *McQuarrie D.A.* *Statistic Thermodynamics*, Harper and Row, N.Y. 1973. 194 p.