

УДК 647.51

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ 2,4-ПЕРЕМЕЩЕНИЯ МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ ПРИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ АЛКИЛАДАМАНТИЛ-КАТИОНОВ

© 2017 г. Е. И. Багрий¹, *, Ю. А. Борисов², **

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*E-mail: bagrii@ips.ac.ru

**E-mail: yuaborisov@mail.ru

Поступила в редакцию 24.01.2016 г.

Проведены квантово-химические расчеты диметил-, триметил- и метилэтиладамантил-катионов методом функционала энергии от электронной плотности DFT B3LYP/6-31G* с полной оптимизацией энергии и расчетом частот нормальных колебаний и изменения этих параметров в процессе их взаимных изомерных превращений. Рассчитаны геометрические параметры соединений, электронные характеристики, распределение электронной плотности, полные энергии, энергии превращений, энтропии превращений, энергии активации, частоты нормальных колебаний. Выполненные расчеты подтверждают полученные ранее экспериментальные данные о реализации прямого 2,4-перемещения метильной группы при изомеризации метиладамантил-катионов и предпочтение такой перегруппировки по сравнению с известным 1,2- метильным сдвигом в алициклических карбкатионах.

Ключевые слова: DFT расчеты, адамантаны, алкиладамантил-катионы, 2,4-сдвиг метильной группы

DOI: 10.7868/S002824211701004X

Нефть и газоконденсаты являются основным природным источником углеводородов алмазоподобного строения – адамантана, алкиладамантанов 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].

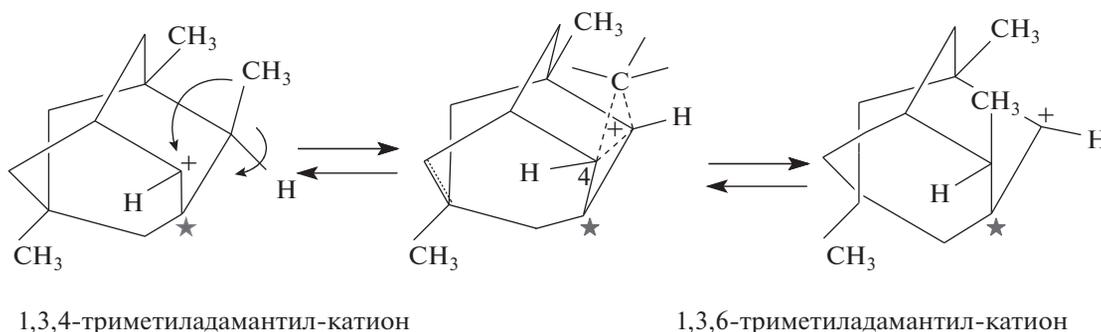
Алкилпроизводные этих каркасных структур – алкиладамантаны и высшие алкилдиамондоиды – представляют интерес как компоненты высокоэнергетических углеводородных топлив, например, ракетных топлив типа RF-1, RF-2 и др., основу которых составляют полизамещенные метилдиамантаны и метилтриамантаны [1], а также полезны в качестве исходных соединений в тонком органическом и нефтехимическом синтезе [2]. Кроме того, эти соединения имеют также важное научное значение, так как, в силу их высокой термической стабильности и особенностей термодинамических свойств изомеров, они могут быть использованы для оценки степени каталитических преобразований нефтей и газоконденсатов под действием природных глин и алюмосиликатов и “паспортизации” получаемых на их основе топлив.

В промышленных процессах переработки нефти, таких как изомеризация, каталитический крекинг, гидрокрекинг, алкилирование, эти углеводороды, как и другие углеводороды нефти, под действием катализаторов кислотного типа претерпевают структурные превращения. С целью понимания и оптимизации этих процессов в течение многих лет проводятся исследования по изучению механизмов протекающих реакций, идентификации промежуточных продуктов, изучению направлений и особенностей их дальнейших превращений. Одним из важнейших этапов развития таких исследований явилось открытие роли карбкатионов в каталитических превращениях углеводородов и их производных [3, 4].

С целью моделирования процесса каталитических превращений алкиладамантанов под действием кислотных катализаторов ранее была осуществлена и изучена изомеризация алкиладамантанов в присутствии активированного оксида алюминия [5, 6]. При изучении кинетики и механизма реакции изомеризации (импульсный микро-каталитический метод, 190–200°C) наблюдается образование термодинамически малоустойчивых изомеров метиладамантанов, содержащих метильные группы у мостиковых C-атомов ядра.

Так, например, 1,4-диметиладамантан (1,4-ДМА) получается непосредственно из 1,2-ДМА, минуя стадию образования термодинамически значительно более устойчивого 1,3-ДМА, т.е. имеет место

прямой 2,4-метильный сдвиг. Аналогичным образом из 1,3,4-триметиладамантана (1,3,4-ТМА) первым образуется изомер 1,3,6-ТМА. (схема, рис. 1).



На рис. 1 приведены кинетические кривые изомеризации эпимеров 1,3,4-триметиладамантана (1,3,4-ТМА). Видно, что как *цис*- так и *транс*-1,3,4-ТМА после быстрой эпимеризации, образуют предпочтительно 1,3,6-триметиладамантан (1,3,6-ТМА), а не термодинамически наиболее устойчивый (среди алкиладамантанов состава $C_{13}H_{22}$) 1,3,5-ТМА – изомер, который может образоваться в результате всего одного 1,2-метильного сдвига в исходном катионе 1,3,4-ДМА. Аналогичная кар-

тина наблюдается также при изомеризации других диметил- и триметиладамантанов.

Ввиду особенностей строения и термодинамической устойчивости изомеров алкиладамантанов, было очевидно, что такая изомеризация не может происходить путем двух известных последовательных 1,2-перемещений метильной группы, и полученный результат был интерпретирован как новый тип 1,3-сигматропной внутримолекулярной перегруппировки алициклических карбокатионов – 2,4-перемещение метильной группы (β -метильный сдвиг) [7, 8]. В отличие от других перегруппировок этого типа здесь она происходит без одновременного участия π -связи.

Вместе с тем, до недавнего времени отсутствовало теоретическое обоснование возможности и целесообразности реализации такого 2,4-перемещения метильной группы при каталитических превращениях циклических углеводородов в условиях кислотного катализа. Такое обоснование получено нами в настоящей работе, в которой приведены результаты квантово-химических расчетов этой и других перегруппировок в ряду алкиладамантил-катионов, выполненные с применением современных квантово-химических методов. Результаты этих исследований, в частности по некоторым диметиладамантил-катионам частично опубликованы нами недавно в журнале “Доклады АН” [9].

В настоящей статье наряду с данными по превращениям диметиладамантил-катионов приведены результаты изучения реакции изомеризации триметил- и метилэтиладамантил-катионов, позволяющие оценить влияние метильных групп на энергетические характеристики перегруппировки 2,4-метильного сдвига.

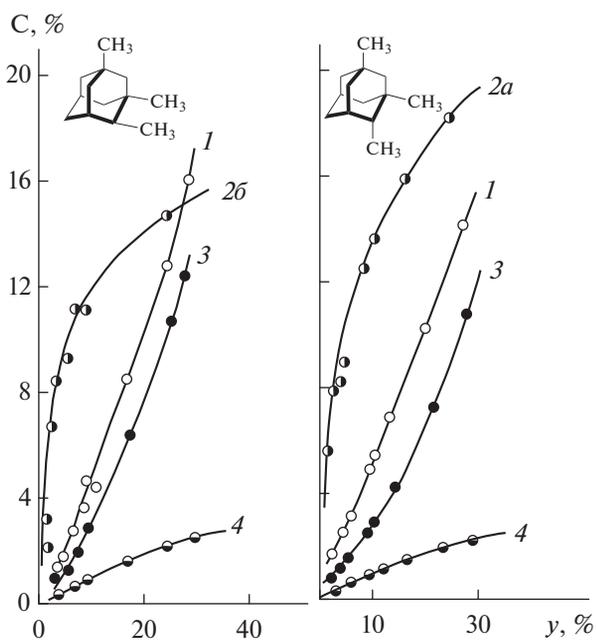


Рис. 1. Зависимость содержания изомеров (С) в продуктах реакции от степени превращения исходного углеводорода (у, %) при изомеризации 1,3,4-триметиладамантана. 1 – 1,3,6-триметиладамантан; 2а – *цис*-1,3,4-триметиладамантан; 2б – *транс*-1,3,4-триметиладамантан; 3 – 1,3,5-триметиладамантан; 4 – 1-метил-3-этиладамантан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все расчеты с полной оптимизацией геометрии молекул и расчетом частот нормальных колебаний проводились методом DFT B3LYP/6-31G*

по программе GAUSSIAN-09 [10] под операционной системой LINUX.

DFT B3LYP/6-31G* представляет собой сочетание метода Хартри–Фока и теории функционала плотности с применением градиентно-скорректированного функционального ряда Бекке с тремя параметрами (B3) [11, 12] и корреляционного функционального ряда Ли-Янга (LYP) [13]. 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.

Выполнены расчеты фрагментов потенциальной поверхности реакций изомеризации карбокатионов. Переходные состояния реакций изомеризации карбокатионов рассчитывались методами синхронного транзита QST2 и QST3 [14, 15]. Для установления соответствия полученных переходных состояний предполагаемой реакции использован метод IRC [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении диметиладамантил-катионов были определены структуры переходных состояний превращения 1,2-диметиладамантил-3-катиона (1,2-ДМ-3⁺) в 1,3-диметиладамантил-2-катион (1,3-ДМ-2⁺), и конечного продукта. Здесь мигрирующая CH₃-группа находится приблизительно на одинаковом расстоянии от атомов C(2) и C(3) каркаса адамантана, равном 1.900 и 1.881 Å [9].

Для второй реакции, а именно 1,2-ДМ-4⁺ → 1,4-ДМ-2⁺. Строение исходного соединения, переходного состояния этой реакции и конечного продукта иное, а именно, расстояния от C-атома метильной группы до C(2) и C(4) атомов каркаса адамантана составляют 1.959 и 1.971 Å, тогда как расстояние до C(3) атома каркаса много больше (2.657 Å). Энергетические характеристики изученных реакций изомеризации диметиладамантил-катионов суммированы в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что, как показывают данные расчетов по методу B3LYP/6-31G*, прямое превращение 1,2-диметиладамантана (1,2-ДМА) в 1,4-ДМА, минуя стадию образования термодинамически намного более устойчивого 1,3-ДМА, обусловлено существенно более низкой энергией активации превращения соответствующих карбокатионов 1,2-ДМ-4⁺ в 1,4-ДМ-2⁺ по сравнению с превращением 1,2-ДМ-3⁺ в 1,3-ДМ-2⁺ (39.70 и 49.67 соответственно). Различие в энергиях активации составляет 10 ккал/моль. Такое уменьшение энергии активации при температуре 200°C, как следует из термодинамических оценок, соот-

Таблица 1. Энергии активации (ккал/моль) и изменения энтропии (кал/моль град) прямых и обратных реакций изомеризации карбокатионов диметиладамантанов

Реакция	ΔE_t	ΔE_{zpc}	ΔE_G	ΔS
1,2-ДМ-3 ⁺ → 1,3-ДМ-2 ⁺	51.30	49.67	49.64	-0.103
1,3-ДМ-2 ⁺ → 1,2-ДМ-3 ⁺	43.80	43.19	43.65	-2.712
1,2-ДМ-4 ⁺ → 1,4-ДМ-2 ⁺	39.56	39.70	40.23	-3.433
1,4-ДМ-2 ⁺ → 1,2-ДМ-4 ⁺	45.72	45.94	47.01	-5.653
1,3-ДМ-4 ⁺ → 1,4-ДМ-3 ⁺	49.12	48.61	48.94	-2.022
1,4-ДМ-3 ⁺ → 1,3-ДМ-4 ⁺	54.34	53.03	52.90	0.108

ветствует увеличению константы скорости примерно на четыре порядка, что и обуславливает преимущественное протекание реакции по пути 2,4-перемещения метильной группы.

Аналогичная картина наблюдается при определении строения переходных состояний и энергетических показателей реакции изомеризации триметил- и метилэтиладамантил-катионов (рис. 2, табл. 2). Ниже приведены формулы, используемые для определения вычисленных термодинамических величин.

$$E_{zpc} = E_t + ZPC,$$

$$E_H = E_t + ZPC + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans},$$

$$E_G = E_H - TS,$$

где E_{vib} — энергия колебательного движения, E_{rot} — энергия вращательного движения, E_{trans} — энергия поступательного движения, S — энтропия, T — температура по шкале Кельвина.

Согласно теории абсолютных скоростей реакций [см., например, 17], константа скорости реакции изомеризации карбокатионов может быть представлена следующим уравнением:

$$K = \exp(\Delta S/R) \exp(-E_{act}/RT).$$

Здесь ΔS — изменение энтропии системы при образовании переходного состояния, E_{act} — энергия активации реакции, R — газовая постоянная, T — температура в шкале Кельвина. Это уравнение может быть использовано для определения констант скорости взаимных превращений адамантил-катионов.

Геометрическое строение переходных состояний реакций 1-10 TS1, TS2', TS3, TS4, TS6 представлено на рис. 2. Для детального обоснования рассмотрены реакции 3, 4 и 5, 6. Зависимость реакций 5 и 6 от координаты реакции представлена на рис. 3. Зависимость реакций 3 и 4 от координаты реакции представлена на рис. 4. Эти зависимости представляются важными для идентификации изученных

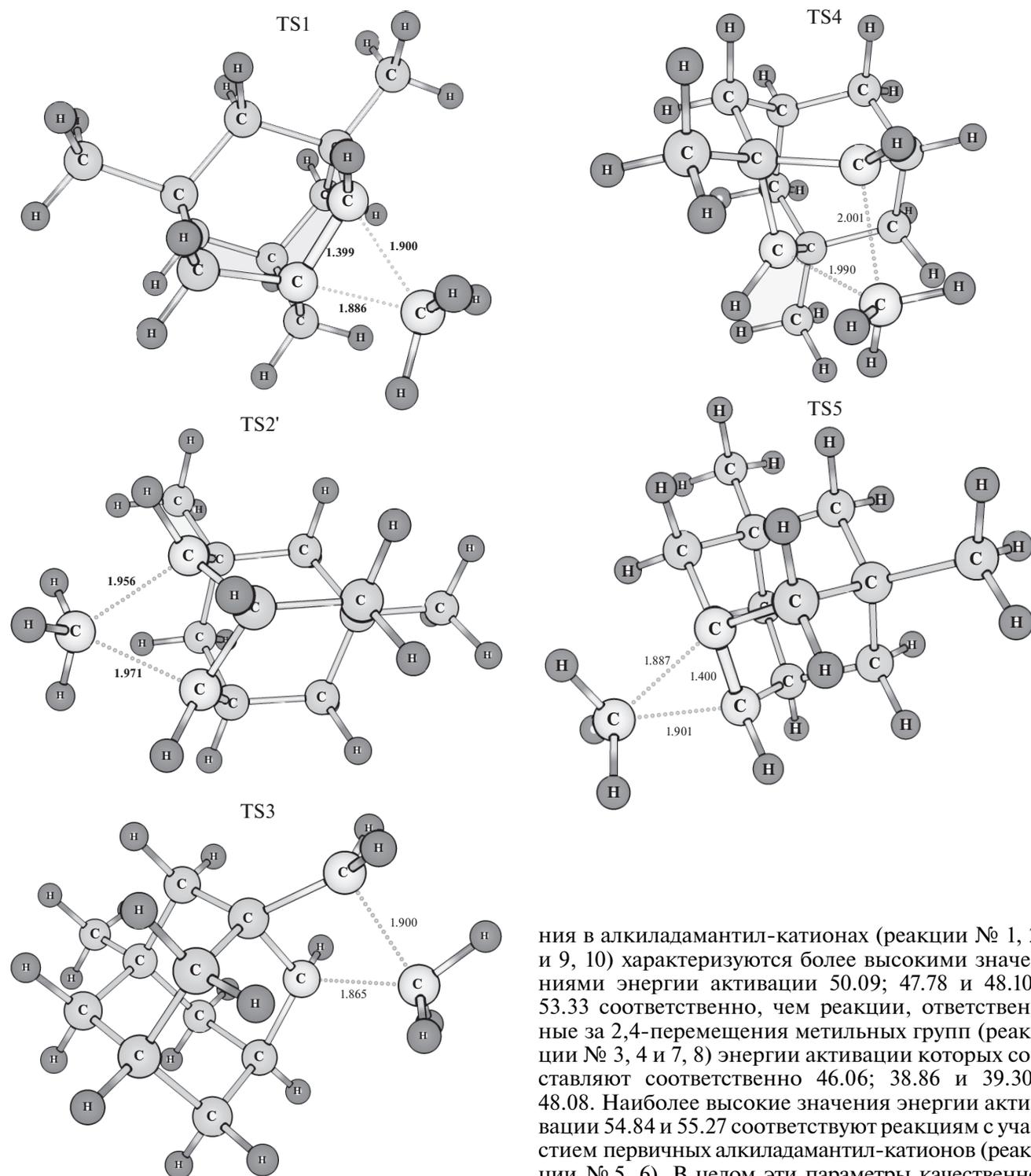


Рис. 2. Геометрическое строение переходных состояний некоторых реакций изомеризации алкиладамантил-катионов.

реакций изомеризации и доказывают правильность отнесения вычисленных переходных состояний процессов.

Из данных табл. 3 видно, что перегруппировки, ответственные за 1,2-метильные переме-

нения в алкиладамантил-катионах (реакции № 1, 2 и 9, 10) характеризуются более высокими значениями энергии активации 50.09; 47.78 и 48.10; 53.33 соответственно, чем реакции, ответственные за 2,4-перемещения метильных групп (реакции № 3, 4 и 7, 8) энергии активации которых составляют соответственно 46.06; 38.86 и 39.30; 48.08. Наиболее высокие значения энергии активации 54.84 и 55.27 соответствуют реакциям с участием первичных алкиладамантил-катионов (реакции № 5, 6). В целом эти параметры качественно согласуются с экспериментальными данными, в частности, представленными на рис. 1, при изомеризации 1,3,4-триметиладамантиана. Сопоставление значений энергии активации триметиладамантил- и диметиладамантил-катионов позволяет сделать вывод, что увеличение числа метильных групп в молекуле алкиладамантианов способствует реализации 2,4-метильного перемещения (значение минимальной энергии активации на 0.7 ккал/моль ниже).

Таблица 2. Рассчитанные значения энергий и энтропии карбокатионов и переходных состояний реакций изомеризации триметил- и метилэтиладамантил-катионов

Система	E_t , а.у.	$E_{зпс}$, а.у.	E_G , а.у.	S , кал/М град
1,3,4-ТМ-5 ⁺	-507.7866565	-507.471539	-507.507019	101.584
TS1	-507.7033097	-507.390357	-507.425762	101.056
1,3,5-ТМ-4 ⁺	-507.7802867	-507.466501	-507.502785	103.927
1,3,6-ТМ-4 ⁺	-507.7765728	-507.462302	-507.498629	103.918
TS2'	-507.7036882	-507.388920	-507.423638	98.386
1,3,4-ТМ-6 ⁺	-507.765658	-507.450846	-507.486462	102.078
1,4-ДМ-3-СН ₂ ⁺	-507.7774832	-507.460721	-507.496428	101.171
TS3	-507.6879972	-507.373325	-507.408045	98.043
1-М-3-Ет-4 ⁺	-507.7764706	-507.461402	-507.498235	104.518
1,2,3-ТМ-4 ⁺	-507.7659963	-507.451260	-507.486285	99.318
TS4	-507.70365	-507.388635	-507.423380	98.478
1,3,4-ТМ-2 ⁺	-507.7799289	-507.465260	-507.501553	103.735
1,3,5-ТМ-6 ⁺	-507.779528291	-507.465816	-507.502048	103.760
TS6	-507.701366	-507.388604	-507.424106	101.306
1,3,6-ТМ-5 ⁺	-507.7888183	-507.473597	-507.509080	101.520

Результаты выполненного исследования, таким образом, однозначно подтверждают реализацию прямого 2,4-перемещения метильной группы при изомеризации алкиладамантанов в условиях кислотного катализа и являются теоретическим обоснованием наблюдаемой перегруппировки.

Полученные результаты могут быть использованы для изучения состава, строения, термодинамической устойчивости и каталитических превращений высших диамондоидов нефти и газоконденсатов, где приведенные выше закономерности и особенности также должны иметь место.

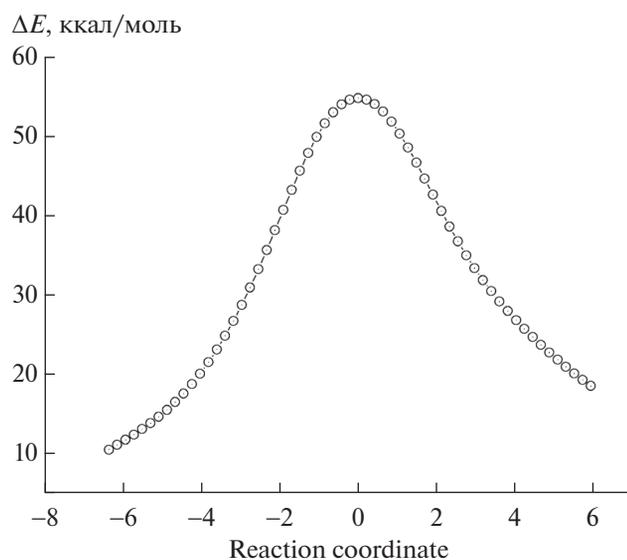


Рис. 3. Зависимость относительной энергии от координаты реакции для изомеризации 1,4-ДМ-3-СН₂⁺ → 1-М-3-Ет-4⁺ (за ноль отсчетов энергии принято значение энергии для карбокатиона 1,4-ДМ-3-СН₂⁺).

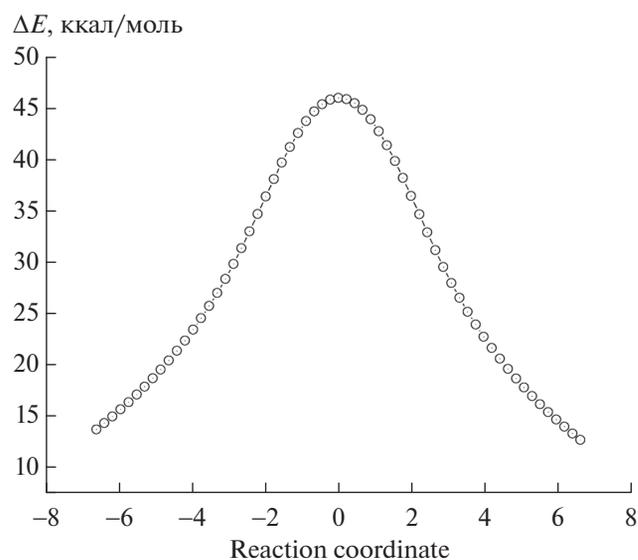


Рис. 4. Зависимость относительной энергии от координаты реакции для изомеризации 1,3,4-ТМ-6⁺ → 1,3,6-ТМ-4⁺ (за ноль отсчетов энергии принято значение энергии для карбокатиона 1,3,4-ТМ-6⁺).

Таблица 3. Полученные из расчетов энтальпии, энергии активации и предэкспоненциальные множители реакций изомеризации карбкатионов триметил- и метилэтиладамантанов

Реакция	Энтальпия реакции ΔH , ккал/моль	Энергия активации, E_{act} , ккал/М	Предэкспонента константы скорости	№ реакции и обозначение TS
1,3,4-ТМ-5 ⁺ → 1,3,5-ТМ-4 ⁺	3.16	50.09	0.7680	1, TS1
1,3,5-ТМ-4 ⁺ → 1,3,4-ТМ-5 ⁺	-3.16	47.78	0.2380	2, TS1
1,3,4-ТМ-6 ⁺ → 1,3,6-ТМ-4 ⁺	-7.19	38.86	0.0629	3, TS2'
1,3,6-ТМ-4 ⁺ → 1,3,4-ТМ-6 ⁺	7.19	46.06	0.1579	4, TS2'
1,4-ДМ-3-СН ₂ ⁺ → 1-М-3-Ет-4 ⁺	-0.43	54.84	0.2093	5, TS3
1-М-3-Ет-4 ⁺ → 1,4-ДМ-3-СН ₂ ⁺	0.43	55.27	0.0393	6, TS3
1,2,3-ТМ-4 ⁺ → 1,3,4-ТМ-2 ⁺	-8.79	39.30	0.6570	7, TS4
1,3,4-ТМ-2 ⁺ → 1,2,3-ТМ-4 ⁺	8.79	48.08	0.0722	8, TS4
1,3,6-ТМ-5 ⁺ → 1,3,5-ТМ-6 ⁺	4.88	53.33	0.2931	9, TS6
1,3,5-ТМ-6 ⁺ → 1,3,6-ТМ-5 ⁺	-4.88	48.10	0.8985	10, TS6

Работа поддержана Отделением химии и наук о материалах РАН (программа “Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chung H.S., Chen C.S.H., Kremer R.A., Boulton J.R., Burdette G.W.* // Energy & Fuels. 1999. 13. P. 641.
2. *Багрий Е.И.* // Адамантаны: получение, свойства, применение. М.: Изд-во Наука, 1989. 264 с.
3. *Ола Г.А.* // Успехи химии, 1975. Т. 44. № 5. С. 793.
4. *Хаджиев С.Н., Суворов Ю.П., Зиновьев В.Р. и др.* // “Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах” / Под ред. Хаджиева С.Н. М.: Химия, 1982.
5. *Багрий Е.И., Долгополова Т.Н., Санин П.И.* // Нефтехимия. 1973. Т. 13. № 4. С. 482.
6. *Багрий Е.И.* // Исследование углеводородов ряда адамантана. Диссертация на соискание степени доктора химических наук. М., 1977. 385 с.
7. *Багрий Е.И.* // Катализ и нефтехимия. 2012. № 20. С. 106.
8. *Bagrii E.I.* // J. of Chemistry and Chemical Engineering. 2014. № 8. P. 772.
9. *Борисов Ю.А., Багрий Е.И.* // Доклады АН. 2015. Т. 463. № 1. С. 54.
10. Gaussian 09W. Version 7.0. Copyright 1995-09 Gaussian, Inc.
11. *Parr R.G., Yang Y.*, Density-functional theory of atoms and molecules (Oxford Univ. Press, Oxford, 1989).
12. *Becke A.D.* Phys. Rev. 1988. A38. 3098.
13. *Lee C., Yang W., Parr R.G.*, Phys. Rev. 1988. B. 37. P.785
14. *Gonzalez C., Schlegel H.B.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 14. P. 5523.
15. *Schlegel H.B., Robb M.A.* // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 93. № 1. P. 43.
16. *Schlegel H.B.* Geometry optimization on potential energy surfaces, in Modern electronic structure theory. Ed. Yarkony D.R. (World scientific publishing, Singapore, 1995)
17. *Уманский С.Я.* Теория элементарных химических реакций. Интеллект, 2009. 408 с.