

УДК 647.51

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ АДАМАНТАНА ПРОДУКТАМИ КРЕКИНГА 2,2,4-ТРИМЕТИЛПЕНТАНА

© 2019 г. Е. И. Багрий<sup>1</sup>, \*, Ю. А. Борисов<sup>2</sup>, Ю. А. Колбановский<sup>1</sup>, А. Л. Максимов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 19.10.2017 г.

После доработки 28.03.2018 г.

Принята к публикации 26.07.2018 г.

Проведены квантово-химические расчеты механизма реакции каталитического алкилирования адамантана продуктами крекинга изооктана методом функционала энергии от электронной плотности DFTB3LYP/6-31G\*. Показано, что начальной стадией превращений является взаимодействие  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$  (как модели кислотного катализатора) с изооктаном. На первой стадии крекинга происходит перенос протона катализатора на изооктан (энергия активации вычислена равной 24.64 ккал/моль) с образованием интермедиата 1, который представляет собой три взаимодействующие между собой подсистемы: катион  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ , анион  $\text{AlCl}_4^-$  и  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , т.е. изобутан. На второй стадии происходит перенос протона с карбокатиона  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$  на  $\text{AlCl}_4^-$  с образованием олефина  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ . Энергия активации этой стадии вычислена равной 7.85 ккал/моль. Этой стадией заканчивается крекинг изооктана с образованием олефина и алкана меньшего размера, чем исходный. Рассмотрен механизм образования адамантил-катиона, который без энергии активации присоединяет олефин и образующийся комплекс, при депротонировании анионом катализатора, может образовать непредельный (побочный) продукт алкилирования адамантана – 1-изобутиниладамантан, а при взаимодействии с другой молекулой адамантана образует конечный продукт – 1-изобутиладамантан. Последний может образоваться также при совместном действии на адамантил-катион изобутана и аниона катализатора, при этом энергия активации составляет 26.79 ккал/моль.

**Ключевые слова:** кислотный катализ, каталитический крекинг изооктана, алкилирование адамантана, ППЭ реакций, DFT расчеты.

DOI: 10.1134/S0028242119010064

Взаимные превращения углеводородов (УВ) нефти в условиях кислотного катализа лежат в основе многих промышленных процессов, направленных на получение высококачественных топлив, смазочных масел, исходных соединений для тонкого органического и нефтехимического синтеза. Значительное место среди этих процессов занимают процессы, основанные на использовании реакций изомеризации, крекинга и алкилирования. В частности, давно известно, что одни и те же кислотные катализаторы наряду с крекингом используются и в реакциях алкилирования [1]. Изучение механизмов протекания этих процессов имеет важное научное и прикладное значение для повышения их эффективности, селективности и оптимизации технологических режимов.

В 60-е гг. 20 в. началось развитие химии УВ ряда адамантана. Было установлено, что, несмотря

на насыщенный характер циклов адамантана, он оказался весьма активным во многих реакциях, в том числе и в реакции алкилирования. Эти реакции были осуществлены и изучены в условиях кислотного катализа. Было установлено, в частности, что взаимодействие адамантана с продуктами каталитического крекинга изооктана под действием галогенидов алюминия наблюдается уже при 20–50°C и приводит к образованию, преимущественно, 1-изобутиладамантана [2, 3]. В настоящей работе исследован механизм этой реакции с привлечением расчетных методов.

### МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

Проведены квантово-химические расчеты изученных систем методом функционала энергии от электронной плотности DFTB3LYP/6-31G\* с

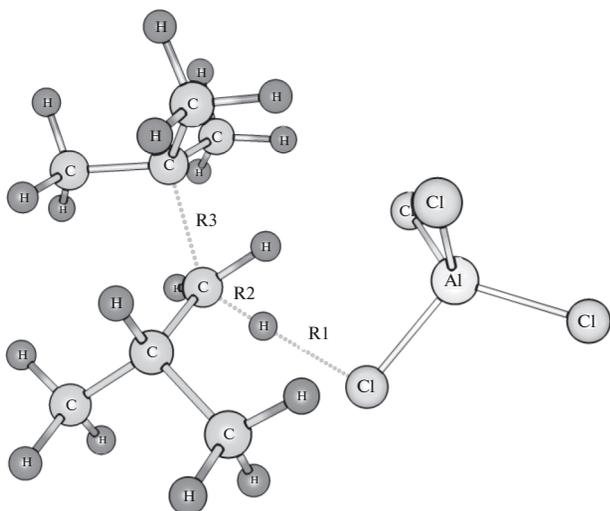


Рис. 1. Переходное состояние TS1 в результате переноса протона катализатора  $\text{H}^+\text{AlCl}_4^-$  на молекулу изооктана.

полной оптимизацией энергии и расчетом частот нормальных колебаний. Рассчитаны геометрические параметры соединений, электронные характеристики, распределение электронной плотности, полные энергии, энергии превращений, энтропии превращений, частоты нормальных колебаний. Оптимизация геометрического строения молекул и расчет частот нормальных колебаний проводились при использовании атомных базисов 6-31G\*. Все расчеты с полной оптимизацией геометрии молекул и расчетом частот нормальных колебаний проводились по программе GAUSSIAN-09 [4] под операционной системой LINUX.

DFTB3LYP представляет собой сочетание метода Хартри–Фока и теории функционала плотности с применением градиентно-скорректированного функционального ряда Бекке с тремя параметрами (B3) [5, 6] и корреляционного функционального ряда Ли–Янга (LYP) [7]. 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. Переходные состояния реакций рассчитывались методами синхронного транзита QST2 и QST3 [8, 9]. Для установления соответствия полученных переходных состояний предполагаемой реакции использован метод IRC [10].

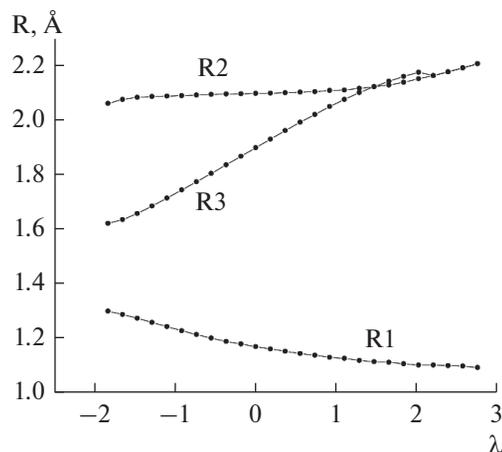


Рис. 2. Зависимость межатомных расстояний R1, R2, R3 от координаты реакции  $\lambda$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

**Каталитический крекинг изооктана.** Рассчитаны фрагменты потенциальной поверхности взаимодействия  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$  и изооктана. На основе этих расчетов установлено переходное состояние при переносе протона каталитического кислотного центра  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$  на молекулу изооктана. Строение переходного состояния TS1 представлено на рис. 1. Этот процесс является первой стадией каталитического крекинга изооктана. Изучена зависимость полной энергии системы (изооктан плюс катализатор) от координаты реакции первой стадии  $\lambda$ . Эта зависимость получена при применении вычислительной процедуры IRC. При  $\lambda = 0$  наблюдается максимальное значение энергии системы, что соответствует образованию первого переходного состояния TS1. Из наших расчетных данных следует, что в ходе первой стадии полная энергия проходит через максимум, при этом расстояния R1 и R3 увеличиваются, а R2 уменьшается (рис. 1, 2). Увеличение R3 приводит к полному разрыву связи C–C в изооктане. Одновременно происходит перенос электрона с фрагмента системы  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$  на остальную часть молекулы изооктана. Энергия активации первой стадии крекинга изооктана вычислена равной 24.64 ккал/моль.

На рис. 3 приведено строение первого интермедиата (INT\_1) после полного переноса протона на первичный атом углерода, т.е. после первой стадии реакции крекинга изооктана при взаимодействии с кислотным катализатором. Фактически на рис. 3 представлены три взаимодействующие между собой подсистемы: катион  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ , анион  $\text{AlCl}_4^-$  и  $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{CH}_3)_2$ , т.е. изобутан. В INT\_1 имеется слабая водородная связь между катионом  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$  и изобутаном. С обеими ча-

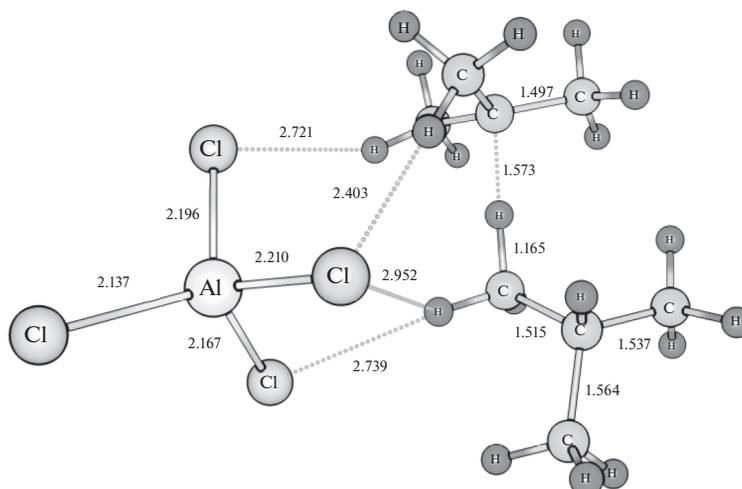
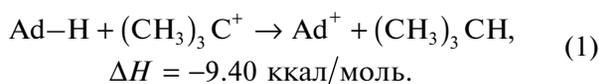


Рис. 3. Интермедиат INT\_1, образующийся при переносе протона катализатора  $\text{H}^+ \text{AlCl}_4^-$  на молекулу изооктана.

стицами взаимодействует анион  $\text{AlCl}_4^-$ . Подсистемы катион  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$  и анион  $\text{AlCl}_4^-$  могут подвергаться реакции переноса протона с  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$  на анион, что является второй стадией реакции каталитического крекинга изооктана. На рис. 4 приведено строение переходного состояния TS2 этой стадии.

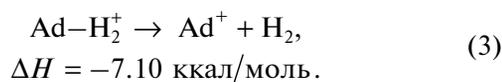
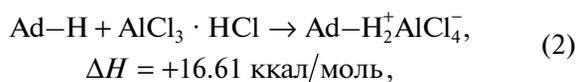
Переходное состояние TS2 характеризуется значением  $R1 = 1.741 \text{ \AA}$  и  $R2 = 1.426 \text{ \AA}$ . Рассчитано, что энергия активации этой стадии реакции составляет 7.85 ккал/моль.

**Образование 1-адамантил-катиона.** Алкилирование адамантана, вероятнее всего, происходит в результате взаимодействия олефина с адамантил-катионом, возможные пути образования которого рассмотрены ниже. Одна из таких возможностей — реакция адамантана с карбокатионом  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ :



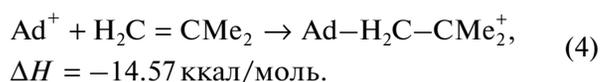
По нашим расчетам, эта реакция не требует энергии активации.

Непосредственное протонирование адамантана при взаимодействии с катализатором, по нашему мнению, существенно менее вероятно и требует достаточно большой энергии активации:



Судя по значениям  $\Delta H$  этих реакций, реакция (1) предпочтительнее.

**Взаимодействие 1-адамантил-катиона с изобутиленом.** Изобутилен  $\text{H}_2\text{C}=\text{CMe}_2$  образуется при каталитическом крекинге изооктана и присоединяется к адамантил-катиону без энергии активации по реакции:



Образовавшийся в этой реакции карбокатион может взаимодействовать с анионом катализато-

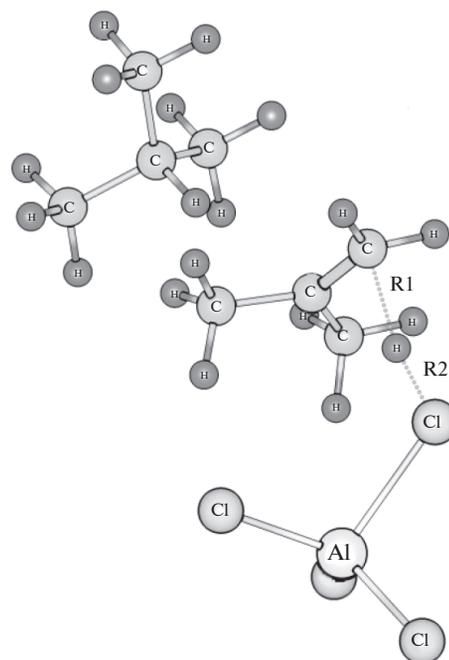


Рис. 4. Переходное состояние TS2 при переносе протона от  $\text{CMe}_3^+$  к аниону  $\text{AlCl}_4^-$ .

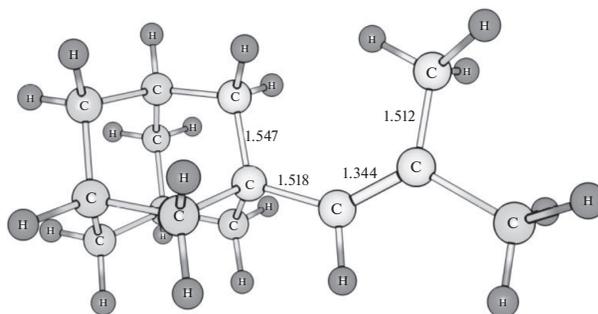
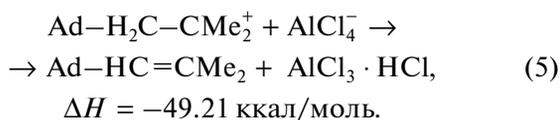


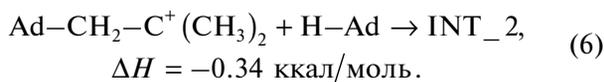
Рис. 5. Строение продукта реакции (5).

ра  $\text{AlCl}_4^-$ , что при переносе протона приводит к образованию 1-изобутиладамантана  $\text{Ad-CH=CHMe}_2$ . При взаимодействии этого карбкатиона может происходить перенос протона от него на анион  $\text{AlCl}_4^-$  по следующей реакции:

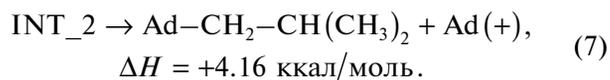


Строение  $\text{Ad-CH=CHMe}_2$  показано на рис. 5.

Катион  $\text{Ad-CH}_2\text{-P}^+(\text{CH}_3)_2$  может взаимодействовать с адамантаном, образуя межмолекулярный комплекс с водородной связью INT\_2 по реакции (6); его строение показано на рис. 6:



Интермедиат INT\_2 легко распадается на 1-изобутиладамантан и 1-адамантил-катион в результате реакции (7):



**Взаимодействие 1-адамантил-катиона с изобутаном.** При переносе протона от изобутана к  $\text{AlCl}_4^-$  одновременно происходит сокращение расстояния между  $\text{Ad}^+$  и изобутаном и образуется переходное состояние TS3, которое изображено на рис. 7.

По нашим расчетам энергия активации каталитической реакции присоединения изобутана к 1-адамантил-катиону составляет 26.79 ккал/моль, а  $\Delta H = +1.86$  ккал/моль.

Таким образом, в результате применения квантово-химических расчетов (метод функционала энергии от электронной плотности DFTB3LYP/6-31G\*) для выяснения особенностей механизмов каталитической реакции алкилирования адамантана непредельными продуктами каталитического крекинга изооктана показано, что на первой стадии происходит перенос протона катализатора на изооктан с образованием интермедиата, а затем

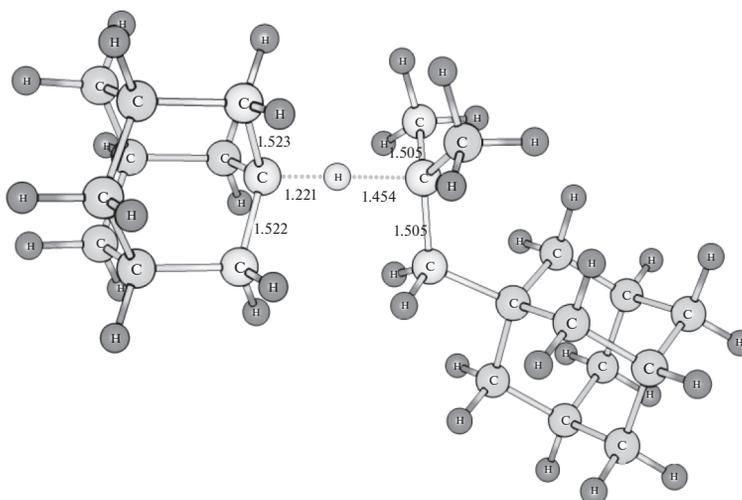
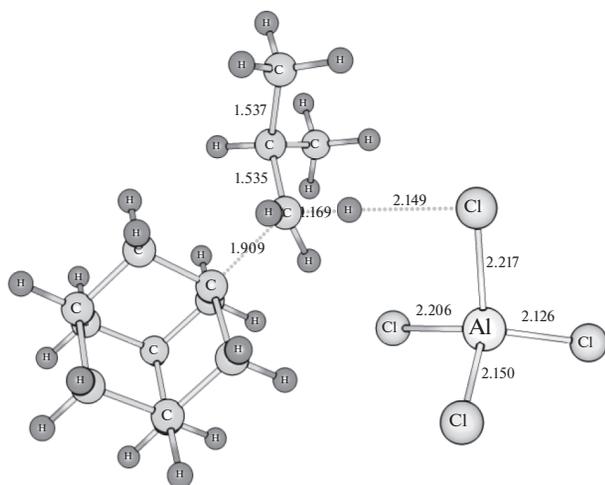


Рис. 6. Строение интермедиата INT\_2.



**Рис. 7.** Строение переходного состояния TS3 взаимодействия 1-адамантил-катиона с изобутаном в присутствии аниона  $\text{AlCl}_4^-$ .

олефина. Образующийся третичный адамантил-катион без энергии активации присоединяет олефин, и образующийся комплекс при взаимодействии с анионом катализатора может образовать непредельный продукт алкилирования адамантина – 1-изобутениладамантин, либо при взаимодействии с другой молекулой адамантина образовать конечный продукт – 1-изобутиладамантин и новый адамантил-катион. В эксперименте при алкилировании адамантина пропиленом над алю-

моксидным катализатором содержание в продуктах реакции непредельного углеводорода 1-пропенилаадамантина в некоторых случаях достигало 29% [2, с. 159]. 1-Изобутиладамантин может образоваться также альтернативным путем: при совместном действии на 1-адамантил-катион изобутана и аниона катализатора, при этом энергия активации составит 26.79 ккал/ моль.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лавровский К.П.* Избранные труды. М.: Наука, 1976, С. 40, 59, 62, 75.
2. *Багрий Е.И.* Адамантины: получение, свойства, применение. М.: Наука, 1989. 264 с.
3. *Багрий Е.И., Фрид Т.Ю., Санин П.И.* // Известия АН СССР. Сер. хим. 1970. № 2. С. 498.
4. Gaussian 09W, Version 7.0, Copyright 1995 -09 Gaussian, Inc.
5. *Parr R.G., Yang Y.* Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford: Oxford Univ. Press, 1989.
6. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988.V. 38. P. 3098.
7. *Lee P., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
8. *Gonzalez P., Schlegel H.B.*// J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 14. P. 5523.
9. *Schlegel H.B., Robb M.A.* // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 93. N 1. P. 43.
10. *Schlegel H.B.*, Geometry optimization on potential energy surfaces, in Modern Electronic Structure Theory. Ed. Yarkony D.R. Singapore: World Scientific Publishing, 1995.