DOI: 10.17117/na.2015.09.994

Поступила (Received): 30.09.2015

<http://ucom.ru/doc/na.2015.09.994.pdf>

**Колчина Г.Ю., Бахтина А.Ю., Мовсум-заде Э.М.
Изучение влияния изомеризации на
октановое число изопарафинов**

**Kolchina G.Yu., Bahtina A.Yu., Movsum-zade E.M.
Study of the effect on the isomerization octane isoparaffins**

Изучено геометрическое и электронное строение высокооктановых соединений новогексана (2,2-диметилбутана, ОЧ – 91-93), изооктана (2,2,4-триметилпентана, ОЧ – 100), триптана (2,2,3-триметилбутан или пентаметилэтана, ОЧ – больше 101). Так же, для проведения анализа, нами изучены гомологи новогексана: неопентан и 2,2-диметилпентан

Ключевые слова: новогексан, изооктана, триптан, неопентан, 2,2-диметилпентан

Колчина Галина Юрьевна

Кандидат химических наук, доцент
Стерлитамакский филиал Башкирского
государственного университета
Башкортостан, г. Стерлитамак, пр. Ленина, 49

Бахтина Анастасия Юрьевна

Аспирант
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Башкортостан, г. Уфа ул. Космонавтов, 1

Мовсум-заде Эльдар Мирсамедович

Доктор химических наук, профессор
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Башкортостан, г. Уфа ул. Космонавтов, 1

Studied the geometric and electronic structure of compounds of high novogeksana (2,2-dimethylbutane, the octane number – 91-93), iso-octane (2,2,4-trimethyl pentane, octane number – 100), a triptan (2,2,3-trimethylbutane or pentametilietana octane rating – more 101). Just for analysis, we studied homologues novogeksana: neopentane and 2,2-dimethylpentane

Key words: novogeksan, isooctane, triptans, neopentane, 2,2-dimethylpentane

Kolchina Galina Yurievna

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor
Sterlitamak branch of the Bashkir state university
Bashkortostan, Sterlitamak, Lenin st., 49

Bahtina Anastasya Yurievna

Graduate
Ufa state petroleum technological university
Bashkortostan, Ufa, Kosmonavtov st., 1

Movsum-zade Eldar Mirsamedovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor
Ufa state petroleum technological university
Bashkortostan, Ufa, Kosmonavtov st., 1

Применяемыми высокооктановыми компонентами бензинов являются изопарафины и эфиры. С привлечением в переработку синтетической нефти и получением из нее низкооктановых бензинов, а также с запретом металлорганических антидетонаторов производство высокооктановых компонентов актуально. Причем, вместо изооктана предлагались новогексан и триптан, поэтому эти соединения представляют интерес, а также исследования влияния их строения на эффективность действия. Кроме того, в схемах переработки

синтетических углеводов присутствует процесс производства МТБЭ, МТАЭ, но МТБЭ уже запрещен в ряде стран, а получение подобных эфиров является отработанной несложной технологией (например, простые C_1 - C_4 алкил-трет- C_4 - C_5 алкиловые эфиры получают этерификацией спиртов C_1 - C_4 .), то вызывает интерес исследование влияния строения эфиров на их детонационную стабильность [1, с. 147].

Изучено геометрическое и электронное строение высокооктановых соединений новогексана (2,2-диметилбутана, ОЧ – 91-93), изооктана (2,2,4-триметилпентана, ОЧ – 100), триптана (2,2,3-триметилбутан или пентаметилэтана, ОЧ – больше 101) [2, с. 54]. Так же, для проведения анализа, нами изучены гомологи новогексана: неопентан и 2,2-диметилпентан.

Рис. 1. Изопарафиновые углеводороды:
1а – неопентан; 1 – новогексан; 1б – 2,2-диметилпентан;
2 – изооктан; 3 – триптан

Введение CH_3 -группы в структуру соединения 1а приводит к изменению длины связи C^4 - C^5 от 1.535 до 1.546 Å при расчете данных ограниченным методом Хартри-Фока и от 1.527 до 1.536 Å – методами теории Меллера-Плессе.

Введение дополнительной метильной группы в соединение 1б (фрагмент $H_3C^8-C^6H-C^9H_3$) несколько увеличивает длины связей C^4 - $C^{5(6)}$ и C^6 - $C^{8(9)}$ и значительно влияет на длину связи C^5 - C^6 , значение меняется от 1.532 до 1.549 Å для метода RHF и от 1.525 до 1.539 Å для MP2. Отклонения диэдральных углов не превышают 5°. Сравнение структурных характеристик соединений 1 и 3 показало, что введение второй метильной группы приводит к изменению длин связей $H_3C^{2(3)}-C^4$ от 1.536 до 1.540 Å для RHF и от 1.528 до 1.531 Å для MP2, длин связей C^4 - $C^{5(6)}$ от 1.546 до 1.562 Å для RHF и от 1.536 до 1.550 Å для MP2. Так же повышается размер валентного угла $\angle C^1C^4C^{5(6)}$ от 108° до $\approx 112^\circ$.

Наличие диметильного фрагмента (сопоставление структур 1б и 2, 1 и 3) приводит к полному перераспределению зарядов в молекуле. Так, например, при переходе от соединения 1 к соединению 3, т.е. при добавлении второй метильной группы к атому C^5 , происходит повышение величины отрицательных зарядов на атомах углерода C^1 (от -0,3059 до -0.3096 для RHF и от -0,3128 до -0.3190 для MP2) и $C^{2(3)}$ (от -0.3075 до -0.3094 для RHF и от -0.3149 до -0.3178 для MP2) изобутилового фрагмента. При этом величина зарядов на атомах C^4 и C^6 , $C^{8(9)}$ понижается.

Отметим так же, что основная часть отрицательного заряда локализуется на атомах углерода C^1 , C^2 , C^3 , $C^6(1)$, C^7 , $C^{8(9)}$ концевых метильных групп для

всех исследуемых нами соединений. При этом максимальная величина отрицательного заряда локализуется на атомах углерода алкильной цепи в противоположной стороне относительно расположения *трет*-бутилового фрагмента C₁-C₄. Введение метильной группы в структуру, приводящее к удлинению алкильной цепи (сравнение характеристик соединений 1 и 1б) ведет к повышению дипольного момента на 0.02 Дебай.

Сравнение структур 1а и 1, показало, что величина дипольного момента 1 выше величины 1б на 0.04 Дебая для методов RHF и MP2, так как происходит переход от тригонально-пирамидальной симметричной структуры с дипольным моментом, практически равным 0, и, как представлено ранее, имеет место пространственное перераспределение заряда молекулы. Судя по представленным данным, наибольшее влияние на геометрическую и электронную структуры оказывает наличие диметильного фрагмента.

Для сравнения показателей: октанового числа с длиной углеродного скелета (цепи) нами так же рассмотрен алкильный гомологический ряд: этан, пропан, *н*-бутан, *н*-пентан, *н*-гексан, *н*-гептан.

Рис. 2. Антидетонационные присадки алкильного гомологического ряда: 8 – этан; 9 – пропан; 10 – *н*-бутан; 11 – *н*-пентан; 12 – *н*-гексан; 13 – *н*-гептан

Изменение количества CH₂-групп для представленных соединений алкильного ряда мало влияют на их геометрические характеристики. Изменения минимальны и входят в диапазоны ошибок методов расчета [3, с. 45].

Судя по представленным данным, основная масса зарядов соединений 10-13 (n=4-7) локализуется на граничных атомах углерода и их величины практически одинаковы и равны -0.3328 – -0.3324 еВ для метода RHF и -0.3325 – -0.3324 еВ для MP2.

Интересно отметить, что удлинение цепи в алкилатах до n=2 до n=7 приводит к понижению октанового числа от 100 до 0, подобный эффект наблюдается и для их 2-метил-изомеров. Однако, такая изомеризация уменьшает величину «скачков» понижения октанового числа. Так с n=4 до n=6 величина октанового числа понижается с 97.6 до 73.5, тогда как для парафинов в данном диапазоне числа углеродов соединения величина октанового числа уменьшается с 90.1 до 26.0. Для ди-метильных изомеров парафинов наблюдается об-

ратная ситуация – с увеличением длины алкильной цепи октановое число повышается, так при $n=5$ до $n=7$ октановое число изменяется от 85 до 95.6.

При изучении влияния централизации, метильных групп изопарафинов, а также удлинение алкильной цепи на изменение структурных характеристик и их октановое число было выявлено, что изомеризация, значительно повышающая октановое число изопарафинов, вносит существенный вклад в изменение структурных параметров молекулы: увеличивает длины связей $\text{H}_3\text{C}^{2(3)}-\text{C}^4$ и $\text{C}^4-\text{C}^{5(6)}$, $\text{C}^6-\text{C}^{8(9)}$, так же перераспределяет пространственное расположение заряда. Увеличение же количества звеньев CH_2 -цепи не дает существенных изменений соответствующих структурных параметров, при этом наблюдается некоторое перемещение отрицательного заряда, однако в области трет-бутилового фрагмента его величина практически равнозначна с величиной заряда указанного фрагмента соответствующего гомолога.

Список используемых источников:

1. Мовсумзаде Э.М., Полетаева О.Ю., Муслим-заде М.Д. *Авиационное топливо: XIX-XX вв. М.: Химия, 2006. 241 с.*
2. Kolchina G.Yu., Movsum-zade E.M., Poletaeva O.Yu., Aleksandrova A.Yu., Movsum-zade N.Ch. *Value calculation of parameters of antioxidant additives for jet fuels BOSS XIV 14th Belgian Organic Synthesis Symposium. 2014. P. 54.*
3. Александрова Г.Ю., Мовсум-заде Н.Ч., Махмутова Р.И., Чувашов Д.А. *Этапы зарождения и становления квантово-химических расчетов // История и педагогика естествознания. 2011. № 1. С. 42-49.*

© 2015, Колчина Г.Ю., Бахтина А.Ю.,
Мовсум-заде Э.М.

*Изучение влияния изомеризации на
октановое число изопарафинов*

© 2015, Kolchina G.Yu., Bahtina A.Yu.,
Movsum-zade E.M.

*Study of the effect on the isomerization
octane isoparaffins*