

Для цитирования:

Полетаева О.Ю., Мовсумзаде Э.М., Колчина Г.Ю., Бахтина А.Ю. Влияние строения молекул высокооктановых компонентов бензинов и антиокислительных присадок к топливам на эффективность их действия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 49–56.

For citation:

Poletaeva O.Yu., Movsumzade E.M., Kolchina G.Yu., Bakhtina A.Yu. Influence of molecular structure of high octane gasoline components and fuel antioxidant additives on efficiency of their action. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 49–56.

УДК: 665.7.038.5:539.194

О.Ю. Полетаева, Э.М. Мовсумзаде, Г.Ю. Колчина, А.Ю. Бахтина

Ольга Юрьевна Полетаева (✉), Анастасия Юрьевна Бахтина

Кафедра гидрогазодинамики трубопроводных систем и гидромашин, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062

E-mail: ol612@mail.ru (✉), anastasyaglance@yandex.ru

Эльдар Мирсамедович Мовсумзаде

Кафедра общей и аналитической химии, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062

E-mail: eldarimm@yahoo.com

Галина Юрьевна Колчина

Кафедра химии и химической технологии, Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, пр. Ленина, 49, Стерлитамак, Российская Федерация, 453102

E-mail: kolchina.GYu@mail.ru

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ БЕНЗИНОВ И АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК К ТОПЛИВАМ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИХ ДЕЙСТВИЯ

С использованием квантово-химических расчетов высокого уровня теории методом $V3LYP/6-31+G(d,p)$ в растворителе изучено геометрическое, электронное строение высокооктановых компонентов (изопарафинов и эфиров) и антиокислительных присадок. Проведена оценка их реакционной способности на основе анализа длин связей, валентных и диэдральных углов, зарядов, энергии граничных молекулярных орбиталей. Проведено сопоставление структурных параметров и эффективности действия исследуемых соединений в топливах. Для расчетов были выбраны в качестве высокооктановых компонентов бензинов изопарафины (неогексан, изооктан, триптан) и эфиры (метил-трет-бутиловый эфир, этил-трет-бутиловый эфир, метил-трет-амиловый эфир, этил-трет-амиловый эфир). Показано, что изменения геометрического и электронного строения изопарафинов и эфиров: уменьшение некоторых валентных углов и увеличение длины связей для изопарафинов (при увеличении детонационной стойкости соединения), а также уменьшение длины связи, увеличение заряда для эфиров (при увеличении детонационной стойкости соединения) свидетельствуют о снижении реакционной способности соединения. При этом у соединений с пониженными показателями реакционной способности наблюдается повышение детонационной стойкости. Интенсификация процесса окисления углеводородов кислородом происходит с увеличением температуры и давления в камере сгорания, детонация происходит до предпламенного сгорания топлива. Рассмотренные изопарафины и эфиры являются высокооктановыми компонентами топлива, а при снижении реакционной способности необходима более высокая темпе-

ратура для интенсификации процесса окисления. Показано, что данный метод исследования молекул изопарафинов и эфиров для оценки эффективности действия в качестве высокооктановых компонентов не дает однозначного ответа, хотя большинство параметров указывает, что с уменьшением реакционной способности молекулы возрастает октановое число соединения. Для расчетов в качестве антиокислительных присадок были выбраны: 2,6-дигрет-бутил-4-метилфенол (ионол), 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-третбутилфенол) (НГ-2246), 4-(N,N-диметиламинометил)-2,6-дигретбутилфенол (ОМИ), N-(2-этилгексил)-N'-фенил-1,4-фенилендиамина (С-789). При рассмотрении параметров геометрического и электронного строения антиокислительных присадок выявлено, что для ионола, НГ-2246, ОМИ возможен разрыв связей С-Н в третбутильных фрагментах, кроме того для НГ-2246 возможен разрыв еще и одной О-Н связи, вероятно это и определяет, что данное соединение более эффективно как антиокислитель, так как возможно большее число обрывов цепей окисления. Для соединения С-789 пространственная структура молекулы более открыта: увеличены углы и длины связей в алкильной цепи, уменьшены заряды на атомах водорода. В статье показано, что об эффективности действия соединения в соответствии с механизмом реакции в качестве статических свойств лишь исходных веществ более информативно сопоставление параметров геометрического и электронного строения молекул, таких как длины связи, валентные и диэдральные углы, заряды атомов.

Ключевые слова: антиокислительные присадки, изопарафины, эфиры, реакционная способность, длина связи, валентные и диэдральные углы, заряды, моторное топливо, антидетонационная способность

UDC: 665.7.038.5:539.194

O.Yu. Poletaeva, E.M. Movsumzade, G.Yu. Kolchina, A.Yu. Bakhtina

Olga Yu. Poletaeva (✉), Anastasya Yu. Bakhtina

Department of Hydrogasdynamics of Pipeline Systems and Hydraulic Machines, Ufa State Petroleum Technological University, Cosmonavtov st., 1, Ufa, 450062, Russia

E-mail: ol612@mail.ru (✉), anastasyaglance@yandex.ru

Eldar M. Movsumzade

Department of General and Analytical Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University, Cosmonavtov st., 1, Ufa, 450062, Russia

E-mail: eldarmm@yahoo.com

Galina Yu. Kolchina

Department of Chemistry and Chemical Technology, Sterlitamak Branch of Bashkir State University, Lenin pr., 49, Sterlitamak, 453102, Russia

E-mail: kolchina.GYu@mail.ru

INFLUENCE OF MOLECULAR STRUCTURE OF HIGH OCTANE GASOLINE COMPONENTS AND FUEL ANTIOXIDANT ADDITIVES ON EFFICIENCY OF THEIR ACTION

With the use of quantum-chemical calculations of the high-level theory by the method of B3LYP/6-31+G(d,p) in a solvent the geometrical and electronic structure of high-octane components (iso-paraffins and ethers), and anti-oxidant additives were studied. Their chemical reactivity was assessed based on the analysis of bond lengths, valent and dihedral angles, charges, energy of frontier molecular orbitals. The comparison of the structural parameters and the effectiveness of the tested compounds in fuels was carried out. Isoparaffins (neohexane, isooctane, triptane)

and ethers (methyl-tert-butyl ether, ethyl-tert-butyl ether, methyl-tert-amyl ether, ethyl-tert-amyl ether) were selected as high octane components of gasoline. Changes in the geometric and electronic structure of isoparaffins and ethers are shown. Reducing some bond angles and increasing in bond length for iso-paraffins (at increasing in detonation resistance of compound) and also reducing the length of bond, charge increase for ethers (at increasing in detonation resistance of compound) indicate a decline in compound reactivity. At the same time for compounds with lower reactivity the increase in detonation resistance is observed. Intensification of hydrocarbons oxidation process with oxygen occurs with an increase in a temperature and pressure in the combustion chamber, detonation occurs before pre-ignition of fuel combustion. Considered above iso-paraffins ethers are high-octane fuel components and at reducing the reactivity it is necessary to use a higher temperature for oxidation process intensification. It is shown that this research method of iso-paraffins and ethers molecules for assessment of the effectiveness of their action as a high-octane components, does not give a clear answer. Although most of the parameters indicate that the decrease in molecule reactivity results in the increase in octane number of the compound. For the calculations 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (ionol), 2,2'-methylene-bis-(4-methyl-6-tertbutylphenol) (NG-2246), 4-(N, N-dimethylaminomethylene)-2,6-ditertbutylphenol (OMI), N-(2-ethylhexyl) -N'-phenyl-1,4-phenylenediamine (C-789) were chosen as antioxidant additives. At consideration of the parameters of geometric and electronic structure of the antioxidant additives it was revealed that for ionol, NG-2246, OMI the C-H bond breakage is possible in a tert-butyl fragment. Beside that for the NG-2246 the breakage of additional C-H bond is possible as well. Probably it defines that this compound is more effective as an antioxidant since more numbers of oxidation chain terminations become possible. For compound C-789 dimensional structure of the molecule is more open: increased angles and bond lengths in the alkyl chain, decreased charges on the hydrogen atoms. The article shows that instead of considering the effectiveness of action of the compound according to the reaction mechanism only from static properties of the starting materials it is more informative to use comparison of the parameters of the geometric and electronic molecules structures, such as bond length, valent and dihedral angles, atomic charges.

Key words: antioxidant additives, iso-paraffins, esters, reactivity, bond length, valent and dihedral angles, atomic charges, motor fuel, antiknock ability

Статические индексы реакционной способности возникли как результат желания приписать любой молекуле априорную информацию, необходимую для понимания реакций с ее участием. Наиболее распространенные индексы реакционной способности делятся на две группы: первые определяются в приближении реагирующей молекулы, когда учитывают свойства переходного состояния химической реакции; вторые – в приближении изолированной молекулы с учетом статических свойств лишь исходных веществ или предреакционного комплекса: структуры и энергии граничных молекулярных орбиталей, зарядов, порядков связей и т.д. Целью нашей работы было определить возможность использования расчетных методов для оценки эффективности действия присадок в топливе по статическим свойствам молекул. Было исследовано геометрическое и электронное строение высокооктановых компонентов и антиокислительных присадок моторных топлив, октановое число и

эффективность действия уже известны. Ранее нами были проведены исследования молекул линейных парафинов, изопарафинов, эфиров, а также антиокислительных присадок в газовой фазе [1, 2]. Здесь представлены расчеты строения молекул в жидкой фазе. Растворителем при расчете в жидкой фазе был выбран пентан, так как рассматриваются компоненты и присадки топлив.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методом B3LYP/6-31+G(d,p) проводился расчет геометрического и электронного строения молекул высокооктановых компонентов и антиокислительных присадок. Выбор именно этого метода и валентно-расщепленного базисного набора обусловлен хорошей сходимостью между результатами рентгеноструктурных исследований метил-*трет*-бутилового эфира, 2,2-диметилбутана, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола и N-(2-этилгексил)-N'-фенил-1,4-фенилендиамина и выполненного

квантово-химического расчета данных соединений в газовой фазе [3]. Для учета растворителя использовалась континуальная модель PCM. Все расчеты выполнены с использованием программы GAMESS [4, 5].

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Были рассчитаны геометрические и электронные параметры молекул следующих изопарафинов: 2,2-диметилбутан (неогексан), 2,2,4-триметилпентан (изооктан), 2,2,3-триметилбутан (триптан); эфиров: метил-*tert*-бутиловый эфир (МТБЭ), этил-*tert*-бутиловый эфир (ЭТБЭ), метил-*tert*-амиловый эфир (МТАЭ), этил-*tert*-амиловый эфир (ЭТАЭ) (рис. 1); антиокислительных присадок: 2,6-ди-*tert*-бутил-4-метилфенол (ионол), 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-*tert*-бутилфенол) (НГ-2246), 4-(*N,N*-диметиламинометил)-2,6-ди-*tert*-бутилфенол (ОМИ), *N*-(2-этилгексил)-*N'*-фенил-1,4-фенилендиамина (С-789) (рис. 2).

Средние длины связей в молекулах неогексана и изооктана несколько отличаются, но их различия минимальны, отклонения длин связи, валентных и диэдральных углов находятся в пределах ошибки расчетного метода. Таким образом, можно сказать, что добавление двух метильных групп к C_{11} вызывает минимальные изменения углеродного скелета (табл. 1). При рассмотрении строения молекул неогексана и триптана существуют более заметные отличия, происходит увеличение длин связей $C_{2(3)}C_4$ и $C_4-C_{10(11)}$, и уменьшаются валентные углы $\angle C_1C_4C_{10}$ и $\angle C_4C_{10}C_{11}$.

Были рассчитаны значения зарядов атомов по Малликену в рамках вышеуказанного метода (табл. 2). Отрицательный заряд сосредоточен на крайних атомах углерода C_1 , C_2 , C_3 и равен -0,34, и на $C_{11,12(13)}$ равный -0,36. На центральных атомах C_4 и C_{10} сосредоточен невысокий заряд. Карты

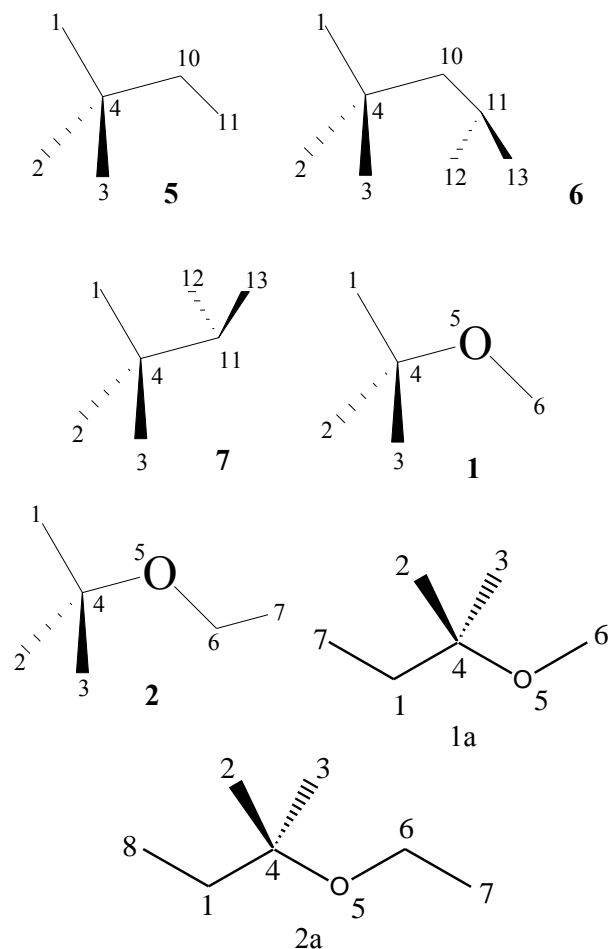


Рис. 1. Высокооктановые компоненты бензина: 5 – неогексан; 6 – изооктан; 7 – триптан, 1 – метил-*tert*-бутиловый эфир, 2 – этил-*tert*-бутиловый эфир, 1а – метил-*tert*-амиловый эфир, 2а – этил-*tert*-амиловый эфир (цифрами обозначены номера атомов, принятые при расчетах для удобства описания структуры)
Fig. 1. High-octane gasoline components: 5 - neohexane; 6 - iso-octane; 7 - triptane, 1 – methyl-*tert*-butyl ether, 2 – ethyl-*tert*-butyl ether, 1a – methyl-*tert*-amyl ether, 2a – ethyl-*tert*-amyl ether (numerals indicate the number of atoms, taken at the calculations for convenience of structures description)

Таблица 1

Геометрические параметры молекул изопарафинов (расстояния в Å, углы в град.) в приближении B3LYP/6-31+G(d,p)

Table 1. Geometrical parameters of isoparaffins molecules (distances in Å, angles in degrees) in approximation of B3LYP/6-31+G(d,p)

Соединение	$r(C_{1(2,3)}-C_4)$	$r(C_4-C_{10,11})$	$r(C_{10}-C_{11})$	$r(C_{11}-C_{12(13)})$	$\angle C_1C_4C_{10}$	$\angle C_4C_{10}C_{11}$	$\angle C_1C_4C_{10}C_{11}$
изопарафины							
неогексан	1,542	1,552	1,534	–	110,8	117,0	-179,9
изооктан	1,542	1,555	1,552	1,538	112,0	118,1	175,5
триптан	1,544	1,570	–	1,540	109,9	114,1	–
эфиры							
	$r(C_{1(2,3)}-C_4)$	$r(C_4-O_5)$	$r(O_5-C_6)$	$r(C_6-C_7)$	$\angle C_1C_4O_5$	$\angle C_4O_5C_6$	$\angle C_1C_4O_5C_6$
МТБЭ	1,537	1,454	1,411	–	116,8	118,7	-179,5
ЭТБЭ	1,538	1,442	1,421	1,521	111,5	118,8	-180,0
МТАЭ	1,544	1,444	1,415	–	101,8	118,5	-177,6
ЭТАЭ	1,547	1,448	1,422	1,530	102,0	118,6	-152,9

распределения зарядов для соединений **5** и **6** очень схожи, т.е. при переходе от соединения **7** к соединению **6** (удлинении углеродного скелета) происходит перераспределение зарядов, очень похожее по величинам на карту соединения **5**, с некоторым отличием – заряд с атома $C_{11} = -0,36$ перераспределяется на атомы $C_{12(13)} = -0,36$. На атомах углерода сосредоточен отрицательный заряд, что указывает на высокую степень электрофильной атаки по атомам углерода.

Таблица 2

Значения зарядов (q) атомов по Малликену в молекулах изопарафинов и эфиров

Table 2. Values of charges (q) of the atoms according to Mulliken in molecules of isoparaffins and ethers

Соединение	C_1	C_2	C_3	C_4	C_{10}	C_{11}	$C_{12(13)}$
изопарафины							
неогексан	-0,34	-0,34	-0,34	0,03	-0,20	-0,36	–
изооктан	-0,34	-0,34	-0,34	0,01	-0,20	0,08	-0,36
триптан	-0,34	-0,34	-0,34	0,03	–	-0,06	-0,36
эфиры							
Соединение	C_1	C_2	C_3	C_4	O_5	C_6	C_7
МТБЭ	-0,39	-0,35	-0,35	0,30	-0,50	-0,08	–
ЭТБЭ	-0,36	-0,34	-0,35	0,27	-0,50	0,06	-0,37
МТАЭ	-0,21	-0,36	-0,36	0,28	-0,50	-0,09	-0,36
ЭТАЭ	-0,21	-0,36	-0,35	0,26	-0,52	0,05	-0,42

При анализе геометрических характеристик молекул эфиров (табл. 1) выявлено, что увеличение длины алкильной цепи ведет к увеличению длин связи $C_{1(2,3)}-C_4$, C_4-O_5 , причем в соединениях **1a** и **2a** значительно. Для амиловых эфиров **1a** и **2a** также наблюдается значительное увеличение длины связи O_5-C_6 по сравнению с бутиловыми эфирами. Появление алкильной группы несколько изменяет величину валентного угла $\angle C_4O_5C_6$ от $118,7^\circ$ до $118,8^\circ$. Для амиловых эфиров валентный угол $\angle C_1C_4O_5$ меньше чем для бутиловых, что говорит о снижении реакционной способности.

Для указанных эфиров с увеличением длины алкильной цепи величина отрицательного заряда на атоме O_5 увеличивается от $-0,50$ до $-0,52$, но для соединений **2** и **1a** заряд меньше $-0,50$. На атоме C_4 при этом происходит некоторое уменьшение положительного заряда от $0,30$ до $0,26$, а для соединения **1a** увеличивается до $0,28$. В соединениях **1**, **1a**, **2**, **2a** атомы кислорода перетягивают на себя электронную плотность атомов углерода *трет*-бутилового и *трет*-амилового фрагментов. Максимальный отрицательный заряд сосредоточен на атоме $O_5 = -0,52$. На атоме C_1 снижается заряд с увеличением заряда на атоме O_5 (табл. 2).

Положение реакционных центров в жестких реагентах приближенно определяется зарядами на атомах. ВЗМО (высшая занятая молекулярная орбиталь) и НСМО (низшая свободная молекулярная орбиталь) – редокс-орбитали, определяющие «химическое лицо» молекулы. Энергия НСМО изопарафинов отрицательна (табл. 3), следовательно, они электрофилы. Уровень ВЗМО класса изоалканов расположен низко, поэтому эти соединения трудно окисляются. Исследуемые изопарафины – жесткие реагенты.

Энергия НСМО эфиров положительна (табл. 3), следовательно, исследуемые соединения – нуклеофилы. НСМО класса эфиров расположена высоко, поэтому молекулы трудно восстанавливаются. ВЗМО исследуемых присадок псевдовырождены, следовательно, это жесткие реагенты.

Таблица 3

Индексы реакционной способности изопарафинов и эфиров

Table 3. Reactivity indices of isoparaffins and ethers

Соединение	$E_{ВЗМО}, \text{эВ}$	$E_{НСМО}, \text{эВ}$	$z^*, \text{эВ}$	$S^{**}, \text{эВ}^{-1}$	$m (D), \text{Debye}$
Неогексан	-8,39	-0,01	4,19	0,12	0,0668
Изооктан	-8,19	-0,03	4,08	0,12	0,1095
Триптан	-8,22	-0,01	4,10	0,12	0,0723
МТБЭ	-6,503	0,044	3,274	0,153	1,3533
ЭТБЭ	-6,784	0,030	3,407	0,147	1,1503
МТАЭ	-6,806	0,003	3,404	0,147	1,7567
ЭТАЭ	-6,702	0,003	3,353	0,149	1,6555

Примечания: *жесткость молекулы - $\eta = (E_{НСМО} - E_{ВЗМО})/2$; **мягкость молекулы - $S = 1/(2\eta)$

Notes: *molecule rigidity- $\eta = (E_{НСМО} - E_{ВЗМО})/2$, ** molecule softness- $S = 1/(2\eta)$

Известно, что изопарафины по детонационной стойкости располагаются в ряду неогексан < изооктан < триптан, а эфиры в ряду ЭТАЭ < МТАЭ < ЭТБЭ < МТБЭ.

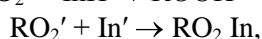
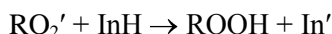
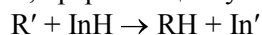
Некоторые изменения геометрического и электронного строения изопарафинов и эфиров: уменьшение валентных углов $\angle C_1C_4C_{10}$ и $\angle C_4C_{10}C_{11}$ и увеличение длины связей $C_{2(3)}-C_4$ и $C_4-C_{10(11)}$ для изопарафинов (при увеличении детонационной стойкости соединения); уменьшение длины связи $r(C_{1(2,3)}-C_4)$, увеличение заряда на C_1 для эфиров (при увеличении детонационной стойкости соединения) свидетельствуют о снижении реакционной способности соединения. При этом у соединений с пониженными показателями реакционной способности наблюдается повышение детонационной стойкости. Интенсификация процесса окисления углеводородов кислородом происходит с увеличением

чением температуры и давления в камере сгорания, детонация происходит до предпламенного сгорания топлива. Рассмотренные изопарафины и эфиры являются высокооктановыми компонентами топлива, а при снижении реакционной способности необходима более высокая температура для интенсификации процесса окисления.

Необходимо отметить, что данный метод исследования молекул изопарафинов и эфиров для оценки эффективности действия в качестве высокооктановых компонентов не дает однозначного ответа, хотя большинство параметров указывает, что с уменьшением реакционной способности молекулы возрастает октановое число соединения. Более интересная картина при использовании данного метода складывается при оценке эффективности соединения в качестве присадки.

На основании изучения геометрического и электронного строения была проведена оценка реакционной способности антиокислительных присадок (рис. 2), которые по эффективности действия располагаются в ряду: ОМИ < ионол < НГ-2246 < С-789 [6].

Механизм действия ингибиторов окисления неразрывно связан с цепным механизмом окисления и заключается в том, что на первой стадии ингибиторы InH взаимодействуют с радикалами ROO- и R-, вследствие чего концентрация последних уменьшается, прерывая цепную реакцию:



где R', RO₂' – свободные радикалы, InH – ингибитор.

При рассмотрении параметров геометрического и электронного строения антиокислительных присадок (табл. 4, 5) выявлено, что структура *трет*-бутил-4-метилфенольного фрагмента в соединениях a-d практически идентична. При рассмотрении структуры соединения c длины связи C_{3,4,5}-H практически такие же как для a и b, а длины связи C₁₅-H, C₁₉-H, C₂₀-H несколько больше длин связей C_{3,4,5}-H, на что, возможно, повлиял атом азота N₁₈, но валентный угол ∠C₁C₁₁O₁₂ меньше, чем в соединениях a и b. Обнаружилось, что в d длины связей C_{2,3,4}-H увеличены.

Для оценки реакционной способности и определения разрыва связи с водородом, необходимо рассмотреть перераспределение зарядов атомов. В соединениях a и b атомы кислорода перетягивают на себя электронную плотность атомов углерода как фенильного кольца, так и *трет*-бутильного фрагмента. Снижен заряд на атомах

углерода и водорода *трет*-бутильного фрагмента, невысокое значение заряда на атомах водорода, связанного с кислородом, и у фенольного фрагмента соединения b (в сравнении с зарядами указанных фрагментов соединения a).

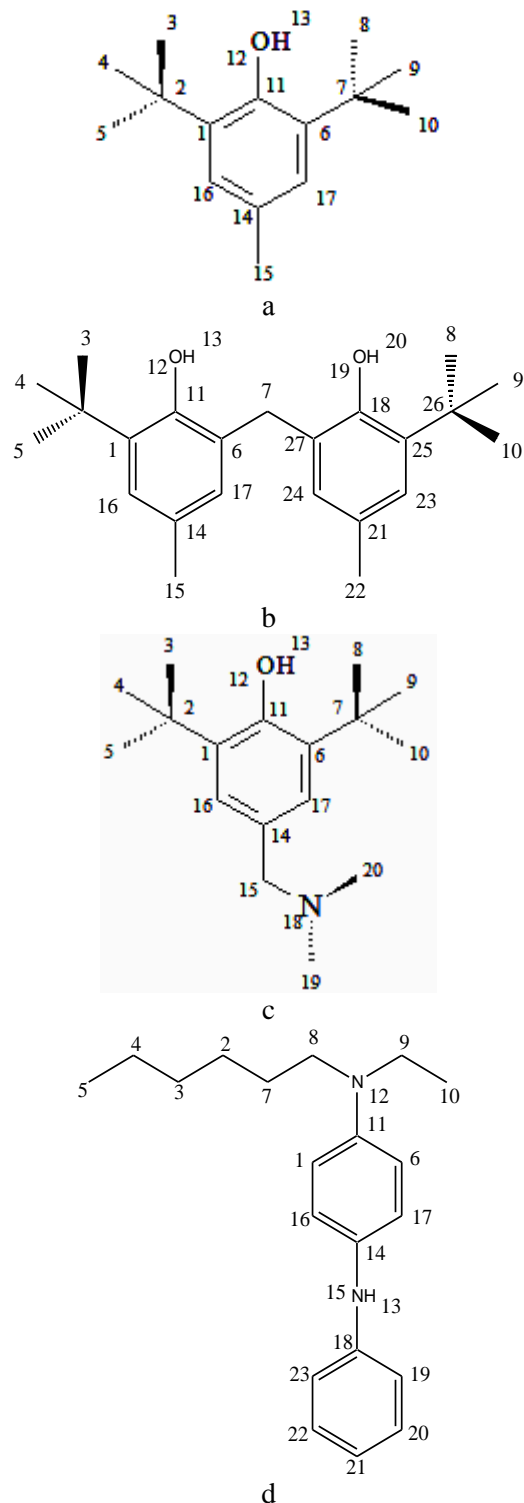


Рис. 2. Антиокислительные присадки: а – ионол; б – НГ-2246; с – ОМИ; д – С-789

Fig. 2. Antioxidant additives: a - ionol; b - NG-2246; c - OMI; d - C-789

Однако наибольшее изменение распределения электронной плотности в *трет*-бутильном фрагменте соединения *c* вызывает присутствие диметиламинной группы. Максимальный заряд сосредоточен на атоме азота N₁₈. Азот перетягивает на себя заряд, в связи с чем уменьшается заряд на атомах C_{15,19,20} и атомах водорода, связанных с C_{15,19,20}.

В соединении *d* атом азота N₁₅ имеет высокий заряд, и оба атома азота (N₁₅ и N₁₂) перетягивают на себя заряд, в связи с чем заряды на ато-

мах углерода C_{2,3,4} уменьшены по сравнению с зарядами на C_{5,10,11}, также снижены заряды на атомах водорода, с ними связанных.

Проанализированы свойства антиокислительных присадок по методу индексов реакционной способности. Энергия НСМО всех четырех антиокислительных присадок отрицательна (табл. 6). Уровень ВЗМО расположен низко, поэтому молекулы трудно окисляются.

Таблица 4

Геометрические параметры молекул антиокислительных присадок (расстояния в Å, углы в град.) в приближении ВЗLYP/6-31+G(d, p)
 Table 4. Geometrical parameters of molecules of antioxidant additives (distances in Å, angles in degrees) in approximation of ВЗLYP/6-31+G(d, p)

Длины связей, Å							
№ соединения	r(O ₁₂ -H ₁₃)	r(C ₄ -H)	r(C ₂ -H)	r(C ₃ -H)	r(C ₅ -H)	r(C ₈ -H)	r(C _{20,19,15} -H)
<i>a</i>	0,964	1,093 1,092 1,098	-	1,090	1,090	1,096 1,097 1,100	-
<i>b</i>	0,961	1,0931,0961, 097	-	1,0951,0961, 098	1,0921,0951, 096	1,095 1,096 1,095	-
<i>c</i>	0,961	1,0911,0921, 097	1,0931,0951, 096	1,0941,0951, 097	1,0931,0951, 096	1,095 1,096 1,099	1,093 1,095 1,109
<i>d</i>	-	1,0991,099	1,0991,101	1,0981,100	1,0951,0971, 097	1,097 1,096	-
Углы, град							
№ соед,	∠C ₁ C ₁₁ O ₁₂ (∠C ₁ C ₁₁ N ₁₂ [*])	∠C ₁₁ O ₁₂ H ₁₃	∠C ₁ C ₂ C ₃		∠C ₂ C ₃ H	∠N ₁₈ C ₂₀ H	
<i>a</i>	118,25	109,71	109,47		109,47	-	
<i>b</i>	125,14	109,47	116,23		-	-	
<i>c</i>	116,41	109,59	116,85		112,49	113,07	
<i>d</i>	121,87 [*]	-	-				

Таблица 5

Значения зарядов (q) атомов по Малликену в молекулах антиокислительных присадок
 Table 5. Values of charges (q) of the atoms according to Mulliken in the molecules of antioxidant additives

№ соед.	C ₁₁	C ₃	C _{4,5}	C ₈	C _{9,10}	H _{C4}	H _{C5}	H ₁₃	H _{C3}	H _{C8}	O ₁₂ (N ₁₂ [*])	O ₁₉	C ₁₅ (N ₁₅ [*])	N ₁₈ (C ₁₈ [*])
<i>a</i>	0,18	-0,30	-0,35	-0,34	-0,36	0,10 0,11 0,11	0,08 0,13 0,11	0,29	0,14 0,14 0,09	0,19 0,14 -0,02	-0,58	-	-0,42	-
<i>b</i>	0,22	-0,41	-0,33	-0,34	-0,34	0,10 0,11 0,11	0,10 0,11 0,11	0,29	0,12 0,13 0,13	0,13 0,10 0,11	-0,57	-0,56	-0,42	-
<i>c</i>	0,18	-0,31	-0,31	-0,41	-0,32	0,09 0,11 0,11	0,09 0,11 0,11	0,31	0,12 0,09 0,12	0,11 0,13 0,13	-0,58	-	-0,11	-0,40
<i>d</i>	0,35	-0,20	-0,21 -0,57	-0,07	-0,08 -0,34	0,11 0,11	0,12 0,11 0,11	0,26	0,11 0,09	0,11 0,11	-0,52 [*]		-0,71 [*]	-0,13 [*]

Для соединений *a-c* возможен разрыв связей C–H в третбутильных фрагментах, кроме того для соединения *b* возможен разрыв еще и одной O–H связи, вероятно это и определяет, что данное соединение более эффективно как антиокислитель, так как возможно большее число обрывов цепей окисления. Для соединения *d* возможен разрыв связи C_{2,3,4}–H, пространственная структура молекулы более открыта: увеличены углы и длины связей в алкильной цепи, уменьшены заряды на атомах водорода.

Таблица 6

Индексы реакционной способности антиокислительных присадок методом B3LYP/6-31+G(d, p)

Table 6. Reactivity indices of anti-oxidant additives by method of B3LYP/6-31+G(d, p)

Соединение	E _{ВЗМО} , эВ	E _{НСМО} , эВ	η, эВ	S, эВ ⁻¹	μ (D), Debye
<i>a</i>	-5,60	-0,14	2,73	0,18	1,9609
<i>b</i>	-5,47	-0,14	2,67	0,19	1,2428
<i>c</i>	-5,64	-0,15	2,74	0,18	1,7517
<i>d</i>	-4,49	-0,10	2,19	0,23	2,6315

Все структурные изменения повлияли на изменения общих характеристик молекул, таких

как энергии ВЗМО и НСМО, мягкость, жесткость, дипольный момент. По значениям мягкости присадки можно представить в виде следующего ряда: ОМИ < ионол < НГ-2246 < С-789, что соответствует ряду расположения присадок по эффективности действия в топливе, а по значениям жесткости, энергий ВЗМО, НСМО присадки можно представить в следующем ряду: ОМИ > ионол > НГ-2246 > С-789.

ВЫВОДЫ

Об эффективности действия соединения в соответствии с механизмом реакции в качестве статических свойств лишь исходных веществ более информативным является сопоставление параметров геометрического и электронного строения молекул, таких как длины связи, валентные и диэдральные углы, заряды атомов. По общим характеристикам молекул высокооктановых компонентов и антиокислительных присадок, таких как энергии ВЗМО и НСМО, мягкость, жесткость, дипольный момент, дать оценку реакционной способности невозможно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полетаева О.Ю., Каримова Р.И., Мовсумзаде Э.М. Исследование влияния геометрического и электронного строения некоторых антидетонаторов на октановое число. *НефтеГазХимия*. 2013. № 1. С. 22-31.
2. Полетаева О.Ю., Колчина Г.Ю., Александрова А.Ю., Мовсумзаде Э.М., Мухаметзянов И.З. Исследование влияния геометрического и электронного строения молекул антиокислительных присадок на эффективность их действия в топливе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 6. С. 3-6.
3. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты: Реакционная способность и эффективность. М.: Наука. 1988. 246 с.
4. Granovsky A.A. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
5. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *Comput. Chem. Eng.* 1993. N 14. P. 1347-1363.
6. Вишнякова Т.П., Голубева И.А., Гутникова Л.П., Скрипко Л.А., Тростянецкая В.Л. Стабилизация топлива Т-6 ингибитором С-789 и композициями на его основе. *Химия и технология топлив и масел*. 1989. № 2. С. 21-22.

REFERENCES

1. Poletaeva O.Yu., Karimova R.I., Movsumzade E.M. Study of the influence of geometric and electronic structures of several antiknock additives on the octane number. *NefteGazo Khimiya*. 2013. N 1. P. 22-31 (in Russian).
2. Poletaeva O.Yu., Kolchina G.Yu., Aleksandrova A.Yu., Movsumzade E.M., Mukhametzyanov I.Z. Investigation of influence of geometric and electronic structure of antioxidant additives molecules on their effectiveness in the fuel. *Izv Vyssh Uchebn Zaved Khim Khim Tekhnol*. 2015. V. 58. N 6. P. 3-6 (in Russian).
3. Roginskiy V.A. Phenolic antioxidants: Reactivity and efficiency. M.: Nauka. 1988. 246 p. (in Russian).
4. Granovsky A.A. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
5. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *Comput. Chem. Eng.* 1993. N 14. P.1347-1363. DOI: 10.1002/jcc.540141112.
6. Vishnyakova T.P., Golubeva I.A., Gutnikova L.P., Skripko L.A., Trostyanetskaya V.L. Inhibitor of C-789 for stabilization of fuel T-6 and compositions based on it. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*. 1989. N 2. P. 21-22 (in Russian).

Поступила в редакцию 08.08.2016

Принята к опубликованию 10.11.2016

Received 08.08.2016

Accepted 10.11.2016