

ИОННОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ АДАМАНТАНА ПРОПИЛЕНОМ В ПРИБЛИЖЕНИЯХ V3LYP/6-31G* И V3LYP-D3(BJ)/6-311++G**: ВЛИЯНИЕ РАСШИРЕНИЯ БАЗИСА И ДИСПЕРСИОННЫХ ПОПРАВOK

© 2024 г. Н. И. Баранов^{1,*}, Е. И. Багрий^{2,**}, Р. Е. Сафир¹,
А. Г. Чередниченко¹, К. В. Боженко¹

¹Российский университет дружбы народов, Москва, 117198, Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991, Россия

*E-mail: 1042182094@rudn.ru,

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

Поступила в редакцию 11 декабря 2023 г.

После доработки 13 июня 2024 г.

Принята к публикации 29 июля 2024 г.

Алкениладамантаны и полимеры на их основе относятся к широко применяемым соединениям ввиду своих уникальных свойств. В случае ионного алкилирования адамантана низкомолекулярными олефинами при использовании кислотных катализаторов в качестве продуктов реакции образуются, помимо насыщенных, также и ненасыщенные углеводороды. На примере взаимодействия адамантана с пропиленом проведено сравнение результатов квантово-химических расчетов, выполненных в приближениях V3LYP/6-31G* и V3LYP-D3(BJ)/6-311++G**. Изучено влияние дисперсионных поправок Гримме и расширения базиса на термодинамику и кинетику реакций. Хлорид алюминия применяли в качестве модели кислотного катализатора. Термодинамические характеристики изучены на примере полной энергии при 0 К (ΔE_0) и свободной энергии Гиббса (ΔG_{298}) при 298 К. Длины связей и валентные углы одинаково воспроизводятся обоими методами. Частоты гармонических колебаний без учета масштабирующих множителей завышаются в случае обоих приближений. При этом данные V3LYP-D3(BJ)/6-311++G** оказываются ближе к экспериментальным данным. Разница значений ΔE_0 и ΔG_{298} составляет максимум 4 ккал/моль в случае углеводородов и доходит до 7 ккал/моль при наличии анионов из элементов третьего периода (AlCl_4^-). Переходные состояния и энергии активации обоих приближений не совпадают, поэтому для изучения механизмов реакций с участием адамантана необходим переход от V3LYP/6-31G* к расширенным базисам и учет дисперсионных эффектов.

Ключевые слова: ионное алкилирование адамантанов, алкениладамантаны, пропениладамантан, кислотный катализ

DOI: 10.31857/S0028242124020037, **EDN:** NDCIYG

Непредельные соединения адамантана (алкениладамантаны) представляют большой интерес для ученых и исследователей ввиду своих уникальных свойств, к которым относятся высокая реакционная способность, повышенная термостойкость, устойчивость к окислению, гидролизу, воздействию света. Говоря о применении алкениладамантанов, стоит отметить использование данных веществ в медицине [1–3], оптике [4], в качестве люминофоров [5–8] и мономеров для синтеза объемных полимеров алмазоподобного строения — диамондоидов [9, 10].

Возможность образования ненасыщенных производных — одна из особенностей реакции ионного алкилирования адамантана низкомолекулярными олефинами в присутствии кислотных катализаторов (ЦЕОКАР, алюмосиликаты, галогениды алюминия). Количество олефинов в смеси продуктов реакции достигает 29% [11].

К настоящему времени разработаны различные способы получения непредельных адамантанов с замещением по третичному атому углерода, в частности пропениладамантанов и их производных. Отметим некоторые способы,

опубликованные в последнее время в научной литературе:

— взаимодействие 1,3-дегидроадамантана с хлористым/бромистым аллилом [12];

— реакция Виттига — взаимодействие бензальдегида с [2-(адамантан-1-ил)-этилиден]трифенил- λ^5 -фосфаном, получаемым из 1-адамантанэтанола. Альтернативой может выступать реакция между (2-бромэтил)бензолом и адамантан-1-карбальдегидом [13];

— катализируемое хлоридом меди(I) кросс-сочетание адамантанов с аллилсульфонами [14];

— фотокаталитическое алкилирование амидов аллилсульфонами при облучении светодиодом (LED) с длиной волны 530 нм [15];

— щелочной гидролиз *транс*-бромметилсультона гомоадамантана при нагревании в течение 12 ч [16].

Для изучения термодинамики и кинетики реакций с участием непредельных адамантанов были также использованы квантово-химические расчеты [17–21]. Стоит, однако отметить, что механизм образования ненасыщенных адамантанов в результате реакции ионного алкилирования в научной литературе еще детально не рассматривался.

Метод функционала электронной плотности (DFT — density functional theory) — наиболее часто применяемый способ вычисления свойств молекул, содержащих несколько десятков атомов. Приближение V3LYP/6-31G* в течение долгого времени использовали как приближение, не очень требовательное к вычислительным ресурсам и дающее удовлетворительные результаты; однако за последние два десятилетия были выявлены такие недостатки метода, как большая величина ошибки суперпозиции базиса (basis set superposition error — BSSE) и отсутствие учета дисперсионных эффектов [22]. Неудовлетворительное описание внутримолекулярных взаимодействий вносит существенную ошибку в описание свойств многоатомных систем. Сложности возникают при энергетической оценке внутримолекулярных взаимодействий в разветвленных углеводородах и выборе наиболее стабильной формы углеводорода между нормальным и разветвленным строением [23]. По этой причине в настоящее время приближение V3LYP/6-31G* не рекомендуют использовать

для количественного определения термодинамических характеристик [22].

Один из наиболее популярных и наименее требовательных к затратам машинного времени методов исправления данных недостатков — использование дисперсионных поправок Гримме под общим обозначением DFT-D. Смысл поправок сводится к добавлению слагаемых для энергии в виде $C_6^{AB} \cdot R_{AB}^{-6} \cdot f_{AB}$, $C_8^{AB} \cdot R_{AB}^{-8} \cdot f_{AB}$ и т.д., где C_n — дисперсионные коэффициенты порядка n , R_{AB} — расстояние между атомами A и B, f_{AB} — затухающая функция [24, 25].

Цель работы — сравнение ранее полученных результатов [26, 27] в приближении V3LYP/6-31G* с более точным V3LYP-D3(BJ)/6-311++G** на примере ионного алкилирования адамантана пропиленом с образованием 1-*н-транс*-пропениладамантана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты с оптимизацией геометрии и анализом колебаний выполнены в программе Gamess US [28] в приближении V3LYP-D3(BJ)/6-311++G**. Отсутствие мнимых частот служило доказательством энергетического минимума, одна мнимая частота являлась свидетельством обнаружения переходного состояния (transition state). Расчет гесс-сиана выполнен в приближении гармонического осциллятора. Метод внутренней координаты реакции (intrinsic reaction coordinate — IRC) использовали для подтверждения соответствия переходного состояния определенной реакции. Визуализацию результатов квантово-химических расчетов для молекул в газовой фазе производили с применением программы ChemCraft [29]. В качестве модели катализатора использовали хлорид алюминия: анион $AlCl_4^-$ — акцептор протона и комплекс $AlCl_3 \cdot HCl$ — донор протона. Для оценки термодинамики реакций были использованы значения полной энергии при 0 К (ΔE_0) и свободной энергии Гиббса (ΔG_{298}).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Геометрические параметры (длины связей, валентные углы) с сопоставимой точностью описываются как при использовании приближения V3LYP-D3(BJ)/6-311++G**, так и V3LYP/6-31G*. На примере хорошо изученной экспериментальными методами молекулы адамантана обнару-

жено, что разница в значениях длин связей при вычислении различными методами составляет тысячные доли Å, валентных углов — доли градуса. Длины связей C—C и C—H составляют соответственно 1.544 и 1.099 Å (B3LYP/6-31G*); 1.540 и 1.096 Å (B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**). Экспериментально определенные значения составляют 1.540 и 1.112 Å соответственно [11].

Для того чтобы получаемые при расчете гессиана частоты колебаний были близки к экспериментальному спектру, необходимо или учитывать ангармоничность (что связано с большими затратами машинного времени), или умножать значения на масштабирующий множитель, подбираемый на основе сопоставления рассчитанных и экспериментальных частот. В силу отсутствия в научной литературе данных о значении масштабирующего множителя для приближения B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**, в табл. 1 представлены только немасштабированные частоты колебаний, активные в ИК-спектре и обладающие симметрией T_2 . Экспериментальные значения взяты из [30, 31], исследовался адамантан в твердом агрегатном состоянии. Отметим, что при сравнении немасштабированных гармонических частот данные B3LYP-D3(BJ)/6-311++G** оказываются ближе к экспериментальным.

В случае других молекул — 1-*n*-пропиладамантана и 1-*n*-пропиленадмантана — наблюдается аналогичная ситуация: оба приближения дают схожие геометрии структур, длин связей и углов.

Термодинамически наиболее выгодно образование в ходе ионного алкилирования адамантанов углеводородов нормального, а не разветвленного строения. Изменения ΔE_0 и ΔG_{298} химических реакций при 0 и 298 К соответственно показывают, что образование предельного продукта алкилирования — 1-*n*-пропиладамантана — происходит без участия катализатора, в отличие от образования пропениладамантана (табл. 2, реакции 1–3; здесь и далее номера реакций в тексте соответствуют нумерации реакций в табл. 2). Квантово-химические расчеты, выполненные в двух приближениях, демонстрируют, что при алкилировании адамантана пропиленом из алкениладамантанов легче всего образуется 1-*n*-*транс*-пропениладамантан (реакция 2). При этом, если разница энергий двух приближений в случае многостадийной реакции образования алкана отличается на 2.4 кал/моль, то для реакций образования алкенов различие доходит до 7.1 ккал/моль. Если в реакции, помимо углеводородов, участвует и катализатор — хлорид алюминия, то разница ΔE_0 и ΔG_{298} реакций в двух приближениях достигает наибольших значений.

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и рассчитанных частот колебаний адамантана, активных в ИК-спектре

Эксперимент [30, 31]	B3LYP/ 6-31G*	B3LYP-D3(BJ)/ 6-311++G**	Тип колебания [30, 31]
444	472	475	Веерное C—C—C
638	671	671	Ножничное C—C—C, валентное C—C
800	824	824	Валентное C—C
970	996	992	Маятниковое, валентное C—C
1101	1140	1133	Маятниковое, валентное C—C
1310	1375	1361	Ножничное C—H, веерное, валентное C—C
1359	1435	1416	Веерное H—C—H
1455	1534	1507	Ножничное H—C—H
2850	3024	3006	Валентное C—H
2910	3045	3029	Валентное C—H
2940	3069	3050	Валентное C—H

Тепловые эффекты рассмотренных элементарных и многостадийных реакций при 0 и 298 К показаны в табл. 2.

Продукты алкилирования адамантана образуются в результате взаимодействия олефинов

с устойчивым третичным адамантилкатионом. Данная частица может образовываться в реакционной системе различными путями, среди которых обработка адамантана суперкислотами с использованием в качестве растворителей веществ с низкой нуклеофильностью [32], пе-

Таблица 2. Изменения полной энергии при 0 К (*a*) и энергии Гиббса при 298.15 К (*б*) химических реакций в ккал/моль, вычисленные в приближениях B3LYP/6-31G* и B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**

(*a*)

№	Реакция	ΔE_0 , ккал/моль	
		B3LYP/ 6-31G*	B3LYP-D3(BJ)/ 6-311++G**
1	$\text{AdH} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-19.3	-21.7
2	$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3_{\text{(транс)}} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-70.8	-77.4
3	$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3_{\text{(цис)}} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-65.8	-72.9
4	$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$	-8.2	-11.8
5	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 + \text{AdH} \rightarrow \text{Ad}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3 + \text{Ad}^+$	-11.1	-9.9
6	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+(\text{AlCl}_4^-)-\text{CH}_3$	-88.2	-94.9
7	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+(\text{AlCl}_4^-)-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ad}-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$	14.9	—
8	$\text{Ad}-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3_{\text{(транс)}} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	10.6	—
9	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+(\text{AlCl}_4^-)-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$	—	12.8
10	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3_{\text{(транс)}} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	—	16.5

(*б*)

№	Реакция	ΔG_{298} , ккал/моль	
		B3LYP/ 6-31G*	B3LYP-D3(BJ)/ 6-311++G**
1	$\text{AdH} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-6.3	-8.7
2	$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3_{\text{(транс)}} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-58.0	-64.2
3	$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3_{\text{(цис)}} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-53.6	-60.5
4	$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$	5.8	2.6
5	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 + \text{AdH} \rightarrow \text{Ad}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3 + \text{Ad}^+$	-12.1	-11.3
6	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+(\text{AlCl}_4^-)-\text{CH}_3$	-70.8	-77.7
7	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+(\text{AlCl}_4^-)-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ad}-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$	10.1	—
8	$\text{Ad}-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3_{\text{(транс)}} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-3.1	—
9	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+(\text{AlCl}_4^-)-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$	—	8.7
10	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3_{\text{(транс)}} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	—	2.3

редача по цепи $X^+ + \text{AdH} \rightarrow \text{XH} + \text{Ad}^+$ и распад пентакоординированного иона карбония с выделением молекулярного водорода [33]. При присоединении алкена образуется основная реакционная частица ионного алкилирования $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$ (реакция 4). По данным B3LYP/6-31G*, катион образуется непосредственно из пропилена и третичного адамантил-катиона безбарьерно. При использовании более точного приближения обнаруживается, что энергия активации данного процесса при 298 К составляет $\Delta G_{298}^\ddagger = 2.8$ ккал/моль относительно изолированных реагентов.

Для образования насыщенного продукта реакции — 1-*n*-пропиладамантана — необходимо, чтобы катион $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$ присоединил гидрид-анион H^- , чего можно добиться взаимодействием с другой молекулой углеводорода, в том числе и адамантаном (реакция 5).

Перейдем к рассмотрению многостадийной реакции получения ионным алкилированием 1-*n*-*транс*-пропениладамантана. В результате взаимодействия катиона $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$ с катализатором (реакция 6) образуется интермедиат $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+(\text{AlCl}_4^-)-\text{CH}_3$ (рис. 1) с выделением энергии. Изменение нулевой энергии в ходе реакции $\Delta E_0 = -88.2$ ккал/моль (B3LYP/6-31G*); -94.9 ккал/моль (B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**). Изменение энергии Гиббса в ходе реакции $\Delta G_{298} = -70.8$ ккал/моль (B3LYP/6-31G*), -77.7 (B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**).

Согласно приближению B3LYP/6-31G*, на следующей стадии происходит перенос водорода, описываемый реакцией $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+(\text{AlCl}_4^-)-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ad}-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$ (реакция 7). При 0 К ΔE_0 реакции составляет 14.9 ккал/моль, энергия активации данной элементарной стадии $\Delta E_0^\ddagger = 15.4$ ккал/моль. При 298 К ΔG_{298} реакции составляет 10.1 ккал/моль, энергия активации составляет $\Delta G_{298}^\ddagger = 10.6$ ккал/моль. Согласно приближению B3LYP/6-31G*, данная перегруппировка представляется возможной ввиду того, что структура, описываемая формулой $\text{Ad}-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$, облегчает координацию атомов водорода углеводорода и хлора катализатора. Необходимо также учитывать возможное увеличение стабильности вторичного карбокатиона, имеющего локализацию положительного заряда на атоме углерода в α -положении к каркасу адамантана, за счет дополнительного взаимодействия с электронной плотностью в центре ядра, возникающей вследствие так называемого эффекта клетки [11]. Переходное состояние данной элементарной химической реакции изображено на рис. 2. Геометрическая структура продукта реакции представлена на рис. 3. Следующая стадия (реакция 8) представляет собой реакцию распада $\text{Ad}-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3(\text{транс}) + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$. При 0 К $\Delta E_0 = 10.6$ ккал/моль, $\Delta E_0^\ddagger = 1.3$ ккал/моль. При 298 К $\Delta G_{298} = -3.1$ ккал/моль. Переходное состояние данной элементарной реакции представлено на рис. 4. С учетом поправок на температуру энергия Гиббса переходного состояния оказывается ниже соответствующего значения реагента,

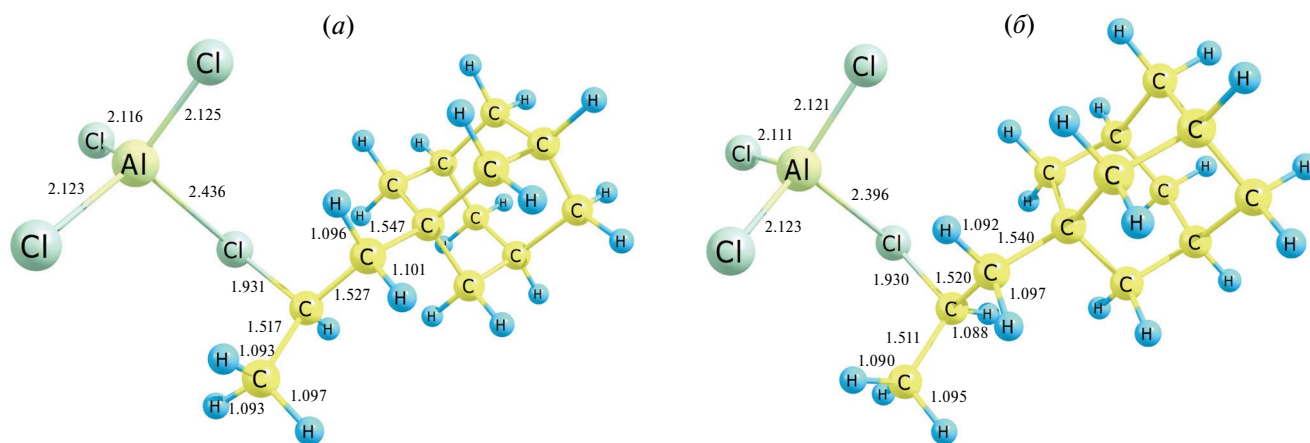


Рис. 1. Геометрическая структура $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+(\text{AlCl}_4^-)-\text{CH}_3$ в приближениях: (а) — B3LYP/6-31G*; (б) — B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**.

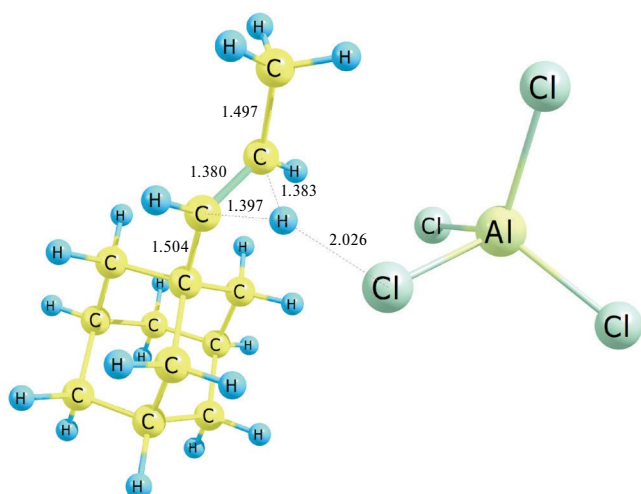


Рис. 2. Геометрическая структура переходного состояния реакции $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}^+(\text{AlCl}_4^-)\text{-CH}_3 \rightarrow \text{Ad-C}^+\text{H-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{AlCl}_4^-$ (B3LYP/6-31G*).

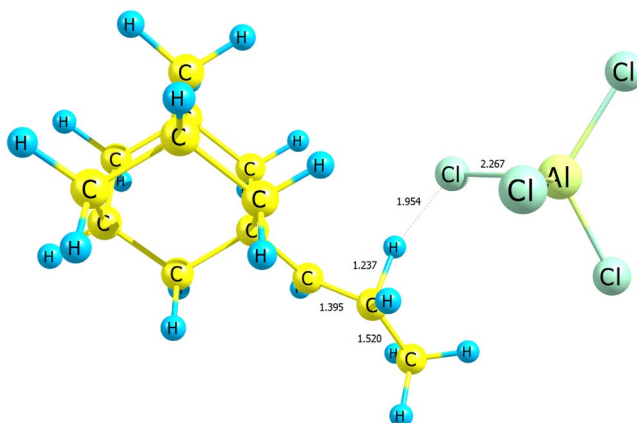


Рис. 3. Геометрическая структура $\text{Ad-C}^+\text{H-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{AlCl}_4^-$ (B3LYP/6-31G*).

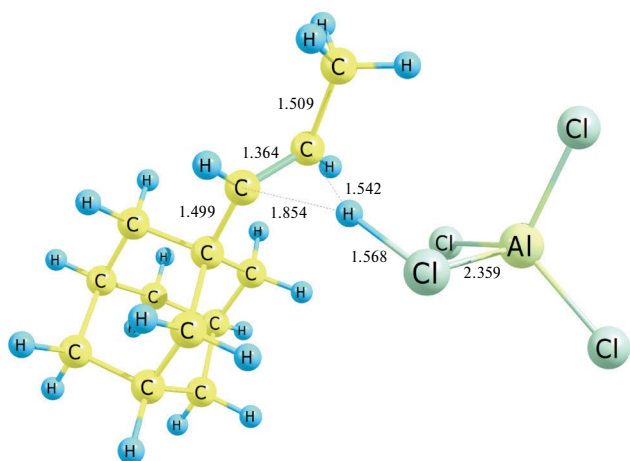


Рис. 4. Геометрическая структура переходного состояния реакции $\text{Ad-C}^+\text{H-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad-CH=CH-CH}_3(\text{транс}) + \text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ (B3LYP/6-31G*).

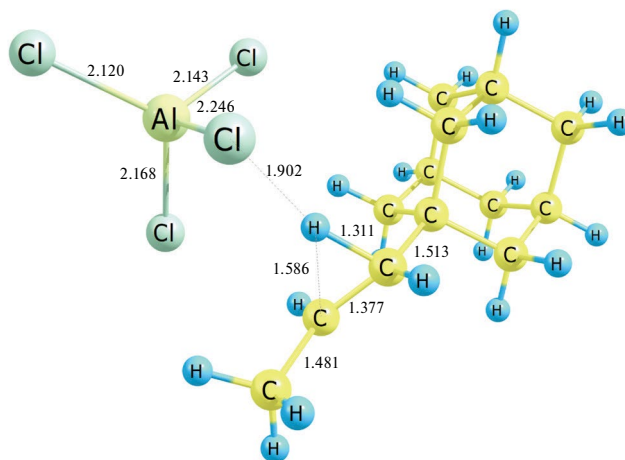


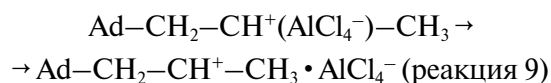
Рис. 5. Геометрическая структура $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}^+(\text{AlCl}_4^-)\text{-CH}_3$ (B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**).

на основании чего можно сделать вывод, что образование 1-*n-транс*-пропиладамантана протекает безбарьерно.

В случае использования более точного приближения B3LYP-D3(BJ)/6-311++G** не удается воспроизвести результаты B3LYP/6-31G*. Попытки получить переходные состояния и структуру $\text{Ad-C}^+\text{H-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{AlCl}_4^-$ скатываются к продуктам — пропиладамантану и молекуле катализатора.

В случае B3LYP-D3(BJ)/6-311++G** молекула интермедиата $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}^+(\text{AlCl}_4^-)\text{-CH}_3$ пре-

терпевает разрыв связи углерод–хлор: расстояние C–Cl увеличивается от 1.930 до 3.342 Å. Водород не отрывается от атома углерода, но значительно увеличивается расстояние $R(\text{C-H}) = 1.311$ Å (рис. 5). Переходное состояние реакции изображено на рис. 6.



$\Delta E_0 = 12.8$ ккал/моль. $\Delta E_0^\ddagger = 13.4$ ккал/моль.
 $\Delta G_{298} = 8.7$ ккал/моль. $\Delta G_{298}^\ddagger = 10.5$ ккал/моль.

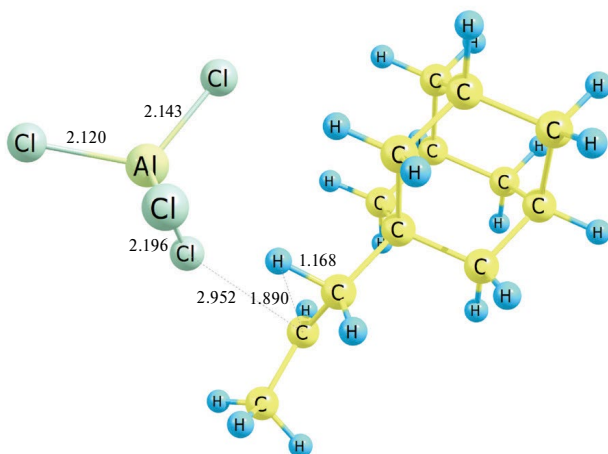


Рис. 6. Геометрическая структура переходного состояния реакции $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}^+(\text{AlCl}_4^-)\text{-CH}_3 \rightarrow \text{Ad-CH}_2\text{-CH}^+\text{-CH}_3 + \text{AlCl}_4^-$ (B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**).

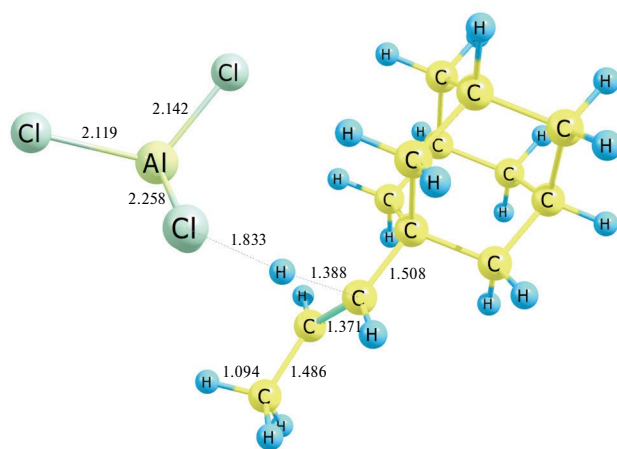
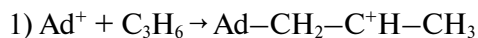


Рис. 7. Геометрическая структура переходного состояния реакции $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}^+\text{-CH}_3 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad-CH=CH-CH}_3(\text{транс}) + \text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ (B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**).

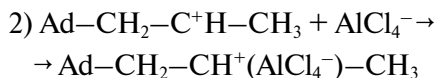
Энергия Гиббса распада $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}^+\text{-CH}_3 + \text{AlCl}_4^-$ на пропениладамантан и катализатор (реакция 10): $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}^+\text{-CH}_3 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad-CH=CH-CH}_3(\text{транс}) + \text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ составляет при 0 К $\Delta E_0 = 16.5$ ккал/моль, $\Delta E_0^\ddagger = 0.04$ ккал/моль, при 298 К $\Delta G_{298} = 2.3$ ккал/моль. Переходное состояние данной реакции представлено на рис. 7. Учет термических поправок приводит к ситуации, когда энергия Гиббса переходного состояния ниже соответствующего значения реагента, что позволяет считать, что процесс проходит практически без затрат энергии.

В заключение укажем еще раз пути образования 1-н-транс-пропениладамантана, полученные в двух приближениях.

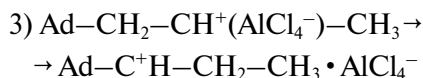
Приближение B3LYP/6-31G*



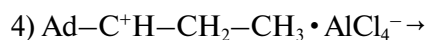
$\Delta E_0 = -8.2$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = 5.8$ ккал/моль. Без энергии активации.



$\Delta E_0 = -88.2$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -70.8$ ккал/моль.



$\Delta E_0 = 14.9$ ккал/моль, $\Delta E_0^\ddagger = 15.4$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = 10.1$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^\ddagger = 10.6$ ккал/моль.

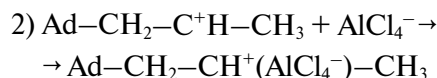


$\Delta E_0 = 10.6$ ккал/моль, $\Delta E_0^\ddagger = 1.3$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -3.1$ ккал/моль.

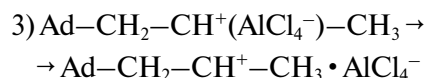
Приближение B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**



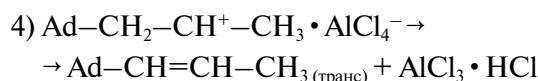
$\Delta E_0 = -11.8$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = 2.6$ ккал/моль. $\Delta G_{298}^\ddagger = 2.8$ ккал/моль.



$\Delta E_0 = -94.9$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -77.7$ ккал/моль.



$\Delta E_0 = 12.8$ ккал/моль, $\Delta E_0^\ddagger = 13.4$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = 8.7$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^\ddagger = 10.5$ ккал/моль.



$\Delta E_0 = 16.5$ ккал/моль, $\Delta E_0^\ddagger = 0.04$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = 2.3$ ккал/моль.

ВЫВОДЫ

Проведено сравнение результатов квантово-химических расчетов ионного алкилирова-

ния адамантана олефинами с образованием насыщенных и ненасыщенных продуктов, выполненные в приближениях V3LYP/6-31G* и V3LYP-D3(BJ)/6-311++G**. Результаты компьютерного моделирования показали, что использование невысокого теоретического уровня V3LYP/6-31G* в принципе позволяет достаточно верно оценить структурные параметры и частоты гармонических колебаний адамантана и его производных, получаемые значения термодинамических величин отличаются максимум на 4 ккал/моль, если в системе содержатся только атомы углерода и водорода. Появление сильно электроотрицательных атомов (в данном случае хлора) и анионов приводит к тому, что разница энергий в двух приближениях возрастает до 7 ккал/моль. В то же время стоит отметить, что для детального исследования механизма реакций необходим переход к большему базису, а также учет дисперсионных поправок в случае применения функционалов электронной плотности.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Багрий Е.И. является членом редколлегии журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Баранов Николай Игоревич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8813-7786>.

Багрий Евгений Игнатьевич, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9652-9296>.

Сафир Романна Евгеньевна, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1981-0594>.

Чередниченко Александр Генрихович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4709-5313>.

Боженко Константин Викторович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5786-5297>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muthyala R.S., Sheng S., Carlson K.E., Katzenellenbogen B.S., and Katzenellenbogen J. A. Bridged bicyclic cores containing a 1,1-diarylethylene motif are high-affinity subtype-selective ligands for the estrogen receptor // *J. Med. Chem.* 2003. V. 46. № 9. P. 1589–1602. <https://doi.org/10.1021/jm0204800>
2. Min J., Guillen V. S., Sharma A., Zhao Y., Ziegler Y., Gong P., Mayne C.G., Srinivasan S., Kim S.H., Carlson K.E., Nettles K.W., Katzenellenbogen B.S., Katzenellenbogen J.A. Adamantyl antiestrogens with novel side chains reveal a spectrum of activities in suppressing estrogen receptor mediated activities in breast cancer cells // *J. Med. Chem.* 2017. V. 60. № 14. P. 6321–6336. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.7b00585>
3. Shelef O., Gutkin S., Feder D., Ben-Bassat A., Mandelboim M., Haitin Y., Ben-Tal N., Bacharach E., Shabat D. Ultrasensitive chemiluminescent neuraminidase probe for rapid screening and identification of small-molecules with antiviral activity against influenza A virus in mammalian cells // *Chem. Sci.* 2022. V. 13. № 42. P. 12348–12357. <https://doi.org/10.1039/D2SC03460C>
4. Robello D. R. Moderately high refractive index, low optical dispersion polymers with pendant diamondoids // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 127. № 1. P. 96–103. <https://doi.org/10.1002/app.37802>
5. Yang M., Zeng Z., Lam J.W.Y., Fan J., Pu K., and Tang B.Z. State-of-the-art self-luminescence: a win-win situation // *Chem. Soc. Rev.* 2022. V. 51. № 21. P. 8815–8831. <https://doi.org/10.1039/D2CS00228K>
6. Li X., Yin C., Liew S. S., Lee C.-S., Pu K. Organic semiconducting luminophores for near-infrared afterglow, chemiluminescence, and bioluminescence imaging // *Adv. Funct. Mater.* 2021. V. 31. № 46. P. 2106154. <https://doi.org/10.1002/adfm.202106154>
7. Zhang Y., Yan C., Wang C., Guo Z., Liu X., Zhu W.-H. A Sequential dual-lock strategy for photoactivatable chemiluminescent probes enabling bright duplex optical imaging // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. № 23. P. 9059–9066. <https://doi.org/10.1002/anie.202000165>
8. Li J., Hu Y., Li Z., Liu W., Deng T., and Li J. Photoactivatable red chemiluminescent AIEgen probe for in vitro/vivo imaging assay of hydrazine // *Anal. Chem.* 2021. V. 93. № 30. P. 10601–10610. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c01804>
9. Ishizone T., Goseki R. Synthesis of polymers carrying adamantyl substituents in side chain // *Polym. J.* 2018. V. 50. № 9. P. 805–819. <https://doi.org/10.1038/s41428-018-0081-3>
10. van Reenen A.J., Mathias L.J., Coetzee L. Polymerization of olefins with bulky substituents. 1. Homo- and copolymerization of 3-(1-adamantyl)propene // *Polymer.* 2004. V. 45. № 3. P. 799–804. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.12.005>
11. Багрий Е.И. Адамantanы: получение, свойства, применение. М.: Наука, 1989. 264 с.

12. Дьяконов С.В. Исследование реакций 1,3-дегидроадамантиана с галогеналкилами и их производными. Автореферат дис. к. х.н. Волгогр. гос. техн. ун-т. Волгоград. 2009. 20 с.
13. Савельева С.А., Леонова М.В., Баймуратов М.Р., Климошкин Ю.Н. Синтез и превращения арилзамещенных алкенов адамантанового ряда // ЖОрХ. 2018. Т. 54. № 7. С. 994–1000 [Savel'eva S.A., Leonova M.V., Baimuratov M.R., Klimochkin Y. N. Synthesis and transformations of aryl-substituted alkenes of the adamantane series // Russ. J. Org. Chem. 2018. V. 54. № 7. P. 996–1002. <https://doi.org/10.1134/S1070428018070047>]
14. Liang L., Guo G., Li C., Wang S.-L., Wang Y.-H., Guo H.-M., and Niu H.-Y. Copper-catalyzed intermolecular alkynylation and allylation of unactivated C(sp³)–H bonds via hydrogen atom transfer // Org. Lett. 2021. V. 23. № 21. P. 8575–8579. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.1c03298>
15. Wu K., Wang L., Colón-Rodríguez S., Flechsig G.-U., Wang T. Amidyl radical directed remote allylation of unactivated sp³ C–H bonds via organic photoredox catalysis // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. № 6. P. 1774–1778. <https://doi.org/10.1002/anie.201811004>
16. Леонова М.В., Баймуратов М.Р., Климошкин Ю.Н. Реакции содержащих полициклический фрагмент γ-сультонов // ЖОрХ. 2017. Т. 53. № 3. С. 330–337 [Leonova M.V., Baimuratov M.R., Klimochkin Y.N. Reactions of γ-sultones containing a polycyclic fragment // Russ. J. Org. Chem. 2017. V. 53. № 3. P. 326–334. <https://doi.org/10.1134/S1070428017030034>]
17. Baimuratov M.R., Leonova M.V., Shiryayev V.A., Klimochkin Y.N. Synthesis of sterically hindered allyl thiocyanates: kinetic and DFT studies of their rearrangement // Tetrahedron Lett. 2016. V. 57. № 48. P. 5317–5320. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.10.059>
18. Islam S.M., Poirier R.A. Addition reaction of adamantylideneadamantane with Br₂ and 2Br₂: a computational study // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. № 1. P. 152–159. <https://doi.org/10.1021/jp077306d>
19. Sen A., Mehta G., Ganguly B. A computational approach towards predicting π-facial selectivity in sterically unbiased olefins: an evaluation of the relative importance of electrostatic and orbital effects // Tetrahedron. 2011. V. 67. № 20. P. 3754–3762. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.02.022>
20. Kozuch S., Zhang X., Hrovat D.A., Borden W.T. Calculations on tunneling in the reactions of noradamantyl carbenes // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 46. P. 17274–17277. <https://doi.org/10.1021/ja409176u>
21. Багрий Е.И., Борисов Ю.А., Колбановский Ю.А., Максимов А.Л. Теоретическое изучение механизма реакции каталитического алкилирования адамантана продуктами крекинга 2,2,4-триметилпентана // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 1. С. 64–68. <https://doi.org/10.1134/S0028242119010064> [Bagrii E.I., Borisov Y.A., Kolbanovskii Y.A., Maksimov A.L. Theoretical study of the mechanism of catalytic alkylation of adamantane with 2,2,4-trimethylpentane cracking products // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 1. P. 66–70. <https://doi.org/10.1134/S0965544119010067>]
22. Bursch M., Mewes J.-M., Hansen A., Grimme S. Best-practice DFT protocols for basic molecular computational chemistry // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. V. 61. № 42. P. e202205735. <https://doi.org/10.1002/anie.202205735>
23. Shamov G.A., Budzelaar P.H.M., and Schreckenbach G. Performance of the empirical dispersion corrections to density functional theory: thermodynamics of hydrocarbon isomerizations and olefin monomer insertion reactions // J. Chem. Theory Comput. 2010. V. 6. № 2. P. 477–490. <https://doi.org/10.1021/ct9005135>
24. Schröder H., Creon A., and Schwabe T. Reformulation of the D3(Becke–Johnson) dispersion correction without resorting to higher than C6 dispersion coefficients // J. Chem. Theory Comput. 2015. V. 11. № 7. P. 3163–3170. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00400>
25. Goerigk L., Hansen A., Bauer C., Ehrlich S., Najibi A., and Grimme S. A look at the density functional theory zoo with the advanced GMTKN55 database for general main group thermochemistry, kinetics and noncovalent interactions // Phys.Chem.Chem.Phys. 2017. V. 19. № 48. P. 32184–32215. <https://doi.org/10.1039/c7cp04913g>
26. Баранов Н.И., Сафир Р.Е., Багрий Е.И., Боженко К.В., Чередниченко А.Г. Каталитическое алкилирование адамантана пропиленом: квантово-химические расчеты и данные эксперимента // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 5. С. 644–653. <https://doi.org/10.31857/S0028242120050044> [Baranov N.I., Safir R.E., Bagrii E.I., Bozhenko K.V., Cherednichenko A.G. Catalytic alkylation of adamantane with propylene: quantum-chemical calculations and experimental data // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 9. P. 1033–1042]. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090042>]
27. Баранов Н.И., Сафир Р.Е., Боженко К.В., Чередниченко А.Г., Багрий Е.И. Квантово-химическое исследование каталитического алкилирования адамантана олефинами // Физико-математическое моделирование систем: материалы XXIII Меж-

- дународного семинара. Воронеж: изд-во ВГТУ, 2022. С. 22–25.
28. Barca G.M. J., Berton C., Carrington L., Datta D., De Silva N., Deustua J. E., Fedorov D. G., Gour J.R., Gunina A.O., Guidez E., Harville T., Irle S., Ivancic J., Kowalski K., Leang S.S., Li H., Li W., Lutz J.J., Magoulas I., Mato J., Mironov V., Nakata H., Pham B.Q., Piecuch P., Poole D., Pruitt S.R., Rendell A.P., Roskop L.B., Ruedenberg K., Sattasathuchana T., Schmidt M.W., Shen J., Slipchenko L., Sosonkina M., Sundriyal V., Tiwari A., Vallejo J.L.G., Westheimer B., Włoch M., Xu P., Zahariev F., Gordon M.S. Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. № 15. P. 154102. <https://doi.org/10.1063/5.0005188>
29. Chemcraft – графическая программа для визуализации квантово-химических расчетов. <https://www.chemcraftprog.com> (дата обращения: 12.11.2023).
30. Bistričić L., Baranović G., and Mlinarić-Majerski K. A vibrational assignment of adamantane and some of its isomers. Empirical versus scaled semiempirical force field // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 1995. V. 51. № 10. P. 1643–1664. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(95\)01416-r](https://doi.org/10.1016/0584-8539(95)01416-r)
31. Jensen J.O. Vibrational frequencies and structural determination of adamantane // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*. 2004. V. 60. № 8–9. P. 1895–1905. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2003.09.024>
32. Olah G.A., Prakash G.K.S., Shih J.G., Krishnamurthy V.V., Mateescu G.D., Liang G., Sipos G., Buss V., Gund T.M., Schleyer P.v.R. Bridgehead adamantyl, diamantyl, and related cations and dications // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. № 9. P. 2764–2772. <https://doi.org/10.1021/ja00295a032>
33. Багрий Е.И., Нехаев А.И., Максимов А.Л. Окислительная функционализация адамантанов (обзор) // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 2. С. 123–138. <https://doi.org/10.7868/S0028242117020058> [Bagrii E.I., Nekhaev A.I., Maksimov A.L. Oxidative functionalization of adamantanes (review) // *Pet. Chem.* 2017. V. 57. № 2. P. 183–197. <https://doi.org/10.1134/S0965544117020128>]