

УДК 544.32

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛ- И АЛКЕНИЛАДАМАНТАНОВ МЕТОДОМ ИОННОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ ОЛЕФИНАМИ

© 2024 г. Н. И. Баранов^{а, *}, Е. И. Багрий^б, Р. Е. Сафир^а, А. Г. Чередниченко^а,
К. В. Боженко^а, А. Л. Максимов^б

^аФГАОУ ВО Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы,
ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

^бФГБУН Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН,
Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

*e-mail: 1042182094@rudn.ru

Поступила в редакцию 18.10.2023 г.

После доработки 01.12.2023 г.

Принята к публикации 01.12.2023 г.

Проведена оценка термодинамических параметров реакций образования (полной энергии при 0 К, энтальпии и свободной энергии Гиббса при температуре 298.15 К и давлении 101325 Па) для продуктов алкилирования адамантана и низших алкиладамантанов этиленом и пропиленом при использовании хлорида алюминия как модели кислотного катализатора с применением функционала электронной плотности в приближении V3LYP-D3(BJ)/6-311++G**. Изучено влияние метильных и этильных групп в адамантанах и молярной массы олефина на энергетику получения соответствующих алкил- и алкениладамантанов.

Ключевые слова: ионное алкилирование адамантанов олефинами, алкил- и алкениладамантаны, виниладамантаны, пропениладамантаны, реакционная способность низших адамантанов, кислотный катализ

DOI: 10.31857/S0453881124020021, EDN: DXUZVI

ВВЕДЕНИЕ

Производные адамантана и алкиладамантанов представляют значительный интерес для научных исследований и промышленности ввиду своих уникальных свойств, в числе которых повышенная термостойкость, устойчивость к окислению, гидролизу, воздействию света, высокая реакционная способность [1], позволяющая получать из них термостабильные и энергоёмкие топлива [2], лекарственные препараты и биологически активные вещества [3, 4], материалы для оптики [5], органические полупроводниковые люминофоры и другие продукты [6–11].

В качестве исходных соединений для синтеза лекарственных препаратов, наряду с ада-

мантаном (известный противовирусный препарат “Ремантадин” [12]), применяются также и низшие адамантаны и их непредельные производные. Так, например, известный препарат “Мемантин” для лечения деменции получают из 1,3-диметиладамантана [13]. В этой связи актуальным становится изучение реакционной способности низших алкиладамантанов, в частности, уже содержащих алкильные (метильные) заместители.

В настоящее время для синтеза низших ненасыщенных адамантанов с двойной связью в боковой цепи могут быть использованы:

– реакция Хека – взаимодействие бромадамантана со стиrolами при применении в качестве катализатора палладия [14] и соединений кобальта [15];

– многостадийные синтезы из адамантанкарбоновых или адамантилуксусных кислот [16];

– реакция Виттига [17];

– фотохимические реакции [18–21].

Сокращения и обозначения: ПС – переходное состояние; ППЭ – поверхность потенциальной энергии; ΔE_0 – разница полных энергий изучаемых систем при абсолютном нуле; ΔH_{298} – энтальпия при температуре 298.15 К; ΔG_{298} – свободная энергия Гиббса при температуре 298.15 К, $\Delta G_{298}^\ddagger$ – энергия Гиббса активации при температуре 298.15 К.

Низкомолекулярные алкениладамантаны, наряду с алкиладамантанами, могут образовываться также при алкилировании адамантана олефинами в условиях кислотного катализа [11]. Экспериментально было установлено, что в случае использования в качестве катализатора оксида алюминия, активированного серной кислотой, при алкилировании адамантана пропиленом выход непредельного продукта (1-пропениладамантана) может достигать 29% [11].

В работах, посвященных изучению ионного алкилирования адамантана, основное внимание уделено получению насыщенных продуктов. В то же время вопрос синтеза данным методом непредельных производных не рассматривается. В силу указанных выше причин представляет интерес выяснить термодинамику и кинетику образования алкениладамантанов при алкилировании олефинами, в том числе с помощью компьютерного моделирования. В научной литературе есть примеры использования квантовой химии для исследования строения, свойств и реакционной способности непредельных адамантанов [22–26]. Детальное теоретическое изучение многостадийных процессов с определением и описанием переходных состояний (ПС) элементарных актов химических реакций для систем, состоящих из нескольких десятков атомов, связано с большими затратами машинного времени. По этой причине стоит рассмотреть возможность оценки в первом приближении преобладания в смеси продуктов тех или иных соединений без поиска ПС, опираясь на данные квантово-химических расчетов систем с оптимизацией геометрии и вычислением термических поправок после расчета молекулярного гессиана.

Задачей настоящей работы было исследование воздействия алкильных (метильных и этильных) заместителей в ядре исходного адамантана на термодинамику процесса алкилирования, в частности, с целью оценки степени возможного влияния электронно-донорного эффекта метильных и этильных групп, передаваемого через полость каркаса адамантана (вследствие т.н. “эффекта клетки”), на механизм процесса алкилирования и соотношение насыщенных и непредельных продуктов реакции.

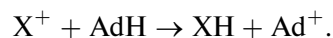
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оптимизация геометрии с расчетом гессиана была выполнена в программе Gamess US [27] с применением приближения

V3LYP-D3(BJ)/6-311++G**. Выбор приближения связан с тем, что анализ научной литературы выявил хорошую корреляцию между экспериментальными данными и результатами квантово-химических расчетов, проведенных с использованием функционала электронной плотности V3LYP и семейства поповских базисов 6-311G [22, 28–31]. Отсутствие мнимых частот в спектре служило доказательством того, что найденная структура относится к энергетическому минимуму. Расчет гессиана выполнен в приближении гармонического осциллятора. Визуализацию результатов квантово-химических расчетов производили с помощью программы ChemCraft [32]. С целью уменьшения объема расчетов в качестве модели кислотного катализатора использован хлорид алюминия в виде аниона AlCl_4^- как акцептора протона и комплекса $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$ в качестве донора протона. Температурные поправки получены при температуре 298.15 К и давлении 101325 Па. Для оценки рассматривали значения следующих величин: ΔE_0 (разница полных энергий изучаемых систем при абсолютном нуле), ΔH_{298} , ΔG_{298} (энтальпия и свободная энергия Гиббса, определяемые как $\Delta E_0 + \Delta H_t / \Delta G_t$, где индексами t обозначены термические поправки, рассчитываемые после получения гармонических частот).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все процессы ионного алкилирования адамантана олефинами протекают с участием высокоустойчивого третичного адамантилкатиона. Данная частица может образовываться в реакционной системе различными путями, среди которых действие суперкислот с использованием в качестве растворителей веществ с низкой нуклеофильностью [33] и передача по цепи



В роли X^+ могут выступать электрофилы достаточной силы, в том числе и протон.

Сканированием поверхности потенциальной энергии (ППЭ) обнаружено, что отсутствует минимум, соответствующий катиону с формулой $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$, который потенциально мог бы появляться в результате химической реакции между третичным адамантилкатионом и молекулой этилена. В то же время катион подобного строения $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$ (рис. 1) образуется при взаимодействии адамантилкатиона с пропиленом.

В отличие от результатов, полученных в менее точном приближении V3LYP/6-31G* [34], в

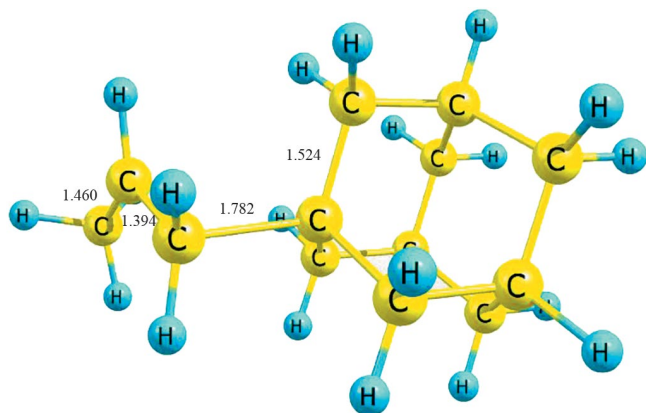


Рис. 1. Геометрическая структура $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+-\text{CH}_3$.

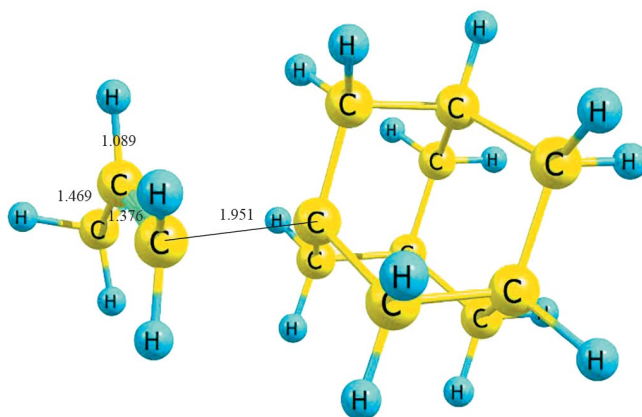
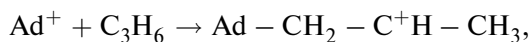


Рис. 2. ПС реакции $\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$ (мнимая частота ПС 234.59i).

случае B3LYP-D3(BJ)/6-311++G** квантово-химические расчеты показывают, что для образования соответствующего катиона необходимо преодолеть энергетический барьер. Переходное состояние соответствующей элементарной реакции представлено на рис. 2.



$\Delta G_{298} = 2.6$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^\ddagger = 2.8$ ккал/моль (относительно изолированных реагентов);

$\Delta G_{298} = 1.0$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^\ddagger = 1.2$ ккал/моль (относительно предреакционного комплекса).

Ранее было показано, что при алкилировании адамантана пропиленом преимущественно получают углеводороды нормального строения, а не разветвленного, с замещением по третичному атому углерода каркаса [11]. По этой причине мы сконцентрировались именно на рассмотрении образования углеводородов *n*-строения при взаимодействии с низкомолекулярными олефинами. В табл. 1–4 представлены результаты расчетов изменения полной энергии ΔE_0 при 0 К, энтальпии ΔH_{298} и свободной энергии Гиббса ΔG_{298} при 298.15 К и давлении 101325 Па для химических реакций алкилирования адамантана, а также его метил- и этилпроизводных низшими олефинами — этиленом и пропиленом.

Как видно из результатов, приведенных в табл. 1, насыщенные продукты в случае ионного алкилирования адамантана низшими олефинами образуются и без помощи катализатора. Для получения алкана на последней стадии должна произойти реакция $\text{XH} + \text{Ad}-\text{R}^+ \rightarrow \text{X}^+ + \text{Ad}-\text{RH}$ (см. выше). С ростом молярной массы олефина образование продуктов становится менее энергетически выгодным. Отмечается резкое увели-

чение значений термодинамических функций: ΔE_0 на 2.8 ккал/моль, ΔH_{298} на 3.6 ккал/моль, ΔG_{298} на 4.2 ккал/моль.

Рассмотрим реакции формирования насыщенных углеводородов при ионном алкилировании низшими олефинами метил- и этилзамещенных адамантанов (табл. 2).

При переходе к метилзамещенным адамантанам последовательно снижается ΔE_0 реакций образования этилпроизводных с ростом числа метильных групп, достигая наименьшего значения в случае этилаадамантана ($\Delta E_0 = -27.4$ ккал/моль). В случае пропилаадамантанов величина ΔE_0 реакций меняется разнонаправленно: для метил-, этил- и триметилзамещенного производных ΔE_0 ниже, чем для незамещенного адамантана, а для диметилпроизводных — такая же. Разница значений тепловых эффектов ΔH_{298} реакций получения этиловых производных метил- и этилаадамантанов составляет менее 1 ккал/моль. Для этилаадамантана энтальпия реакции ионного алкилирования выше на 2 ккал/моль по сравнению с адамантаном, для триметилпроизводного — выше на 1.6 ккал/моль. В то же время изменение энтальпии соответствующих реакций получения замещенных пропилаадамантанов больше, чем у свободного адамантана для метил-, триметил- и этилпроизводных, но имеет одинаковые значения с ΔH_{298} реакции получения 1,3-диметил-5-пропилаадамантана. Таким образом, не обнаружена какая-либо зависимость изменения энтальпии от количества метильных групп. В случае взаимодействия с этиленом значения свободной энергии Гиббса увеличиваются при переходе от адамантана к метилзамещенным аналогам, но добавление метильных групп не оказывает существенного влияния на результат ΔG_{298} . Энергия Гиббса образования

Таблица 1. Изменения полной энергии при 0 К (ΔE_0), энтальпии (ΔH_{298}) и энергии Гиббса (ΔG_{298}) реакций алкилирования адамантана низшими алкенами в приближении B3LYP-D3(BJ)/6-311++G** с образованием насыщенных углеводородов

Реакция	ΔE_0 , ккал/моль	ΔH_{298} , ккал/моль	ΔG_{298} , ккал/моль
AdH + C ₂ H ₄ → 1-этиладамантан	–24.5	–24.8	–12.9
AdH + C ₃ H ₆ → 1-пропиладамантан	–21.7	–21.2	–8.7

Таблица 2. Изменения полной энергии при 0 К (ΔE_0), энтальпии (ΔH_{298}) и энергии Гиббса (ΔG_{298}) реакций алкилирования замещенных адамантанов низшими алкенами в приближении B3LYP-D3(BJ)/6-311++G** с образованием насыщенных углеводородов

Реакция	ΔE_0 , ккал/моль	ΔH_{298} , ккал/моль	ΔG_{298} , ккал/моль
Этилен			
1-MeAdH + C ₂ H ₄ → 1-этил-3-метиладамантан	–25.8	–23.5	–10.8
1,3-DMAdH + C ₂ H ₄ → 1-этил-3,5-диметиладамантан	–26.1	–23.6	–10.8
1,3,5-TMAdH + C ₂ H ₄ → 1-этил-3,5,7-триметиладамантан	–26.4	–23.2	–10.1
1-EtAdH + C ₂ H ₄ → 1,3-диэтиладамантан	–27.4	–22.8	–9.4
Пропилен			
1-MeAdH + C ₃ H ₆ → 1-метил-3-пропиладамантан	–22.5	–20.5	–8.0
1,3-DMAdH + C ₃ H ₆ → 1,3-диметил-5-пропиладамантан	–21.7	–21.2	–9.3
1,3,5-TMAdH + C ₃ H ₆ → 1,3,5-триметил-7-пропиладамантан	–23.6	–19.8	–6.1
1-EtAdH + C ₃ H ₆ → 1-этил-3-пропиладамантан	–23.7	–19.0	–5.6

Примечание. Здесь и далее используются обозначения: 1-MeAdH – 1-метиладамантан, 1,3-DMAdH – 1,3-диметиладамантан, 1,3,5-TMAdH – 1,3,5-триметиладамантан, 1-EtAdH – 1-этиладамантан.

1-этил-3-метиладамантана и 1-этил-3,5-диметиладамантана выше на 2.1 ккал/моль, чем таковая для незамещенного адамантана. В случае триметилпроизводного значение ΔG_{298} больше соответствующей величины для реакции с участием назамещенного адамантана на 2.8 ккал/моль. С точки зрения энергетики, наименее выгодно образование 1,3-диэтиладамантана: –9.4 ккал/моль против –12.9 ккал/моль для адамантана. В случае пропиладамантанов не обнаружено монотонного изменения значений энергии Гиббса: относительно адамантана найдено уменьшение ΔG_{298} для диметиладамантана и повышение этого параметра для этил-, метил- и триметилпроизводных. Таким образом, нельзя сделать однозначный вывод об изменении реакционной способности метилзамещенных адаманта-

нов (независимо от числа метильных групп) по сравнению с таковой чистого адамантана в реакции ионного алкилирования с образованием предельных продуктов при температуре 298.15 К и давлении 101325 Па. При этом, исходя из значений ΔG_{298} , термодинамически менее выгодно формирование насыщенных продуктов из 1-этиладамантана, чем из любого из метилзамещенных углеводородов.

С химической точки зрения участие катализатора в образовании непредельных продуктов присоединения заключается в отрыве протона от насыщенного атома углерода ($\text{AlCl}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$). Рассмотрим, как влияет на данный процесс изменение строения олефина, а также замещение водорода у третичных атомов углерода адамантана на метил- и этил- угле-

водородные радикалы. Полученные данные представлены в табл. 3.

Результаты проведенных квантово-химических расчетов подтверждают экспериментальные данные, свидетельствующие о все меньшем количестве образующихся в качестве продуктов алкениладамантанов с ростом молярной массы олефина. При переходе от винила к 1-*n*-*транс*-пропениладамантану (наиболее стабильному из пропениладамантанов) значение ΔE_0 незначительно повышается на 0.7 ккал/моль. Увеличение энергии Гиббса составляет 1.5 ккал/моль. Стоит указать, что разница значений энергетических величин между самыми стабильными и самыми нестабильными изомерами для пропениладамантанов по ΔE_0 равна 4.5 ккал/моль, по ΔH_{298} — 4 ккал/моль, по ΔG_{298} — 3.7 ккал/моль. Анализируя изменения значений любой из величин ΔE_0 , ΔH_{298} , ΔG_{298} можно прийти к выводу, что наименее устойчивой конфигурацией пропенилазамещенного адамантана является *цис*-изомер. Таким образом, ряд стабильности изомеров пропениладамантанов от наиболее к наименее энергетически выгодному может быть представлен следующим образом: *транс*- > *изо*- > *аллил*- > *цис*-.

Выясним, какое влияние на выход непредельных адамантанов оказывает замещение водорода на метильные и этильные группы (табл. 4).

Во всех случаях с энергетической точки зрения наиболее предпочтительно образование олефинов нормального строения, нежели вторичных.

Рассмотрим энергетику образования виниладамантанов. С увеличением количества метильных групп одновременно повышается и величина ΔE_0 . Аналогичная зависимость наблюдается и для изменения энтальпии ΔH_{298} данных реакций. Для этилзамещенного адамантана значение ΔE_0 находится между аналогичными величинами для метил- и диметилпроизводных, а для энтальпии — между ди- и триметиладамантанами. Если обратиться к изменению свободной энергии Гиббса реакций образования виниладамантанов, то можно заметить близость ΔG_{298} для случаев моно- и диметилзамещенного адамантанов, которые отличаются от ΔG_{298} образования виниладамантана менее чем на 1 ккал/моль. Для этилзамещенного производного значение ΔG_{298} ниже такового для триметиладамантана, но выше, чем для остальных углеводородов.

Построим на основе данных табл. 4 ряд относительной стабильности замещенных пропениладамантанов от наиболее энергетически выгодного к наименее выгодному.

Для монометиладамантана:

транс- > *изо*- > *аллил*- > *цис*-
(по ΔE_0 , ΔH_{298} , ΔG_{298}).

При этом стоит отметить близость значений величин для *изо*- и *аллил*- углеводородов в случае расчета по ΔE_0 .

Для диметиладамантана:

транс- > *изо*- > *аллил*- > *цис*- (по ΔE_0 , ΔH_{298}),
транс- > *изо*- > *цис*- > *аллил*- (по ΔG_{298}).

Таблица 3. Изменения полной энергии при 0 К (ΔE_0), энтальпии (ΔH_{298}) и энергии Гиббса (ΔG_{298}) реакций алкилирования адамантана низшими алкенами в приближении B3LYP-D3(BJ)/6-311++G** с образованием непредельных углеводородов

Реакция	ΔE_0 , ккал/моль	ΔH_{298} , ккал/моль	ΔG_{298} , ккал/моль
Этилен:			
$\text{Ad}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow$ 1-этениладамантан + $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-78.1	-77.1	-65.7
Пропилен*			
$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow$ 1-[(<i>E</i>)-проп-1-енил]адамантан + $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-77.4	-76.0	-64.2
$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow$ 1-[(<i>Z</i>)-проп-1-енил]адамантан + $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-72.9	-72.0	-60.5
$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow$ 1-проп-1-ен-2-иладамантан + $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-76.2	-75.2	-63.3
$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow$ 1-проп-2-ениладамантан + $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-74.8	-73.8	-62.1

*Здесь и далее используются обозначения: *E* — *транс*-изомер, *Z* — *цис*-изомер, 1-ен-2-ил — *изо*-изомер, 2-ен — *аллил*-изомер.

Таблица 4. Изменения полной энергии при 0 К (ΔE_0), энтальпии (ΔH_{298}) и энергии Гиббса (ΔG_{298}) реакций алкилирования замещенных адамантанов низшими алкенами в приближении V3LYP-D3(BJ)/6-311++G** с образованием непредельных углеводородов

Реакция	ΔE_0 , ккал/ моль	ΔH_{298} , ккал/ моль	ΔG_{298} , ккал/ моль
Этилен			
1-MeAd ⁺ + C ₂ H ₄ + AlCl ₄ ⁻ → 1-этенил-3-метиладамантан + AlCl ₃ ·HCl	-76.9	-76.2	-64.7
1,3-DMA ⁺ + C ₂ H ₄ + AlCl ₄ ⁻ → 1,3-диметил-3-этенадамантан + AlCl ₃ ·HCl	-75.5	-75.6	-64.9
1,3,5-TMA ⁺ + C ₂ H ₄ + AlCl ₄ ⁻ → 1-этенил-3,5,7-триметиладамантан + AlCl ₃ ·HCl	-75.2	-74.1	-62.4
1-EtAd ⁺ + C ₂ H ₄ + AlCl ₄ ⁻ → 1-этенил-3-этиладамантан + AlCl ₃ ·HCl	-75.9	-74.9	-63.7
Пропилен			
1-MeAd ⁺ + C ₃ H ₆ + AlCl ₄ ⁻ → 1-метил-3-[(E)-проп-1-енил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-77.0	-75.0	-63.0
1-MeAd ⁺ + C ₃ H ₆ + AlCl ₄ ⁻ → 1-метил-3-[(Z)-проп-1-енил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-71.8	-71.0	-59.4
1-MeAd ⁺ + C ₃ H ₆ + AlCl ₄ ⁻ → 1-метил-3-[проп-1-ен-2-ил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-74.7	-74.4	-62.6
1-MeAd ⁺ + C ₃ H ₆ + AlCl ₄ ⁻ → 1-метил-3-[проп-2-енил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-74.6	-72.4	-59.8
1,3-DMA ⁺ + C ₃ H ₆ + AlCl ₄ ⁻ → 1,3-диметил-5-[(E)-проп-1-енил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-75.2	-74.3	-62.4
1,3-DMA ⁺ + C ₃ H ₆ + AlCl ₄ ⁻ → 1,3-диметил-5-[(Z)-проп-1-енил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-71.3	-71.0	-59.6
1,3-DMA ⁺ + C ₃ H ₆ + AlCl ₄ ⁻ → 1,3-диметил-5-[проп-1-ен-2-ил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-74.3	-73.0	-60.7
1,3-DMA ⁺ + C ₃ H ₆ + AlCl ₄ ⁻ → 1,3-диметил-5-[проп-2-енил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-73.7	-71.4	-58.7
1,3,5-TMA ⁺ + C ₃ H ₆ + AlCl ₄ ⁻ → 1,3,5-триметил-7-[(E)-проп-1-енил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-74.2	-73.5	-61.6
1,3,5-TMA ⁺ + C ₃ H ₆ + AlCl ₄ ⁻ → 1,3,5-триметил-7-[(Z)-проп-1-енил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-70.3	-70.6	-59.5
1,3,5-TMA ⁺ + C ₃ H ₆ + AlCl ₄ ⁻ → 1,3,5-триметил-7-[проп-1-ен-2-ил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-73.2	-72.4	-60.1
1,3,5-TMA ⁺ + C ₃ H ₆ + AlCl ₄ ⁻ → 1,3,5-триметил-7-[проп-2-енил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-72.8	-70.6	-57.8
1-EtAd ⁺ + C ₃ H ₆ + AlCl ₄ ⁻ → 1-этил-3-[(E)-проп-1-енил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-74.6	-74.9	-63.7
1-EtAd ⁺ + C ₃ H ₆ + AlCl ₄ ⁻ → 1-этил-3-[(Z)-проп-1-енил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-71.0	-71.4	-60.5
1-EtAd ⁺ + C ₃ H ₆ + AlCl ₄ ⁻ → 1-этил-3-[проп-1-ен-2-ил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-73.8	-72.9	-61.2
1-EtAd ⁺ + C ₃ H ₆ + AlCl ₄ ⁻ → 1-этил-3-[проп-2-енил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-73.1	-71.7	-59.8

Примечание. Здесь и далее используются обозначения: 1-MeAd⁺ – 1-метиладамантилкатион, 1,3-DMA⁺ – 1,3-диметиладамантилкатион, 1,3,5-TMA⁺ – 1,3,5-триметиладамантилкатион, 1-EtAd⁺ – 1-этиладамантилкатион.

Для диметиладамантана при рассмотрении значений энергии Гиббса обнаруживается относительное преимущество в энергетическом плане его *цис*-формы над углеводородом, содержащим двойную связь в β -положении к адамантановому каркасу. Однако разница значений ΔG_{298} невелика и составляет 0.9 ккал/моль.

Для триметиладамантана:

транс- > *изо*- > *аллил*- > *цис*- (по $\Delta E_0, \Delta H_{298}$).

ΔH_{298} реакций в случае *аллил*- и *цис*-изомеров имеют близкие значения.

транс- > *изо*- > *цис*- > *аллил*- (по ΔG_{298}).

Как и для диметиладамантана, наблюдается изменение относительной стабильности при сопоставлении значений полной энергии при 0 К или энтальпии со значениями свободной энергии Гиббса. Однако, в отличие от диметиланалога, в данном случае разница ΔG_{298} *цис*- и *аллил*-форм выше почти в два раза и составляет 1.7 ккал/моль.

Для этиладамантана:

транс- > *изо*- > *аллил*- > *цис*- (по $\Delta E_0, \Delta H_{298}$),

транс- > *изо*- > *цис*- > *аллил*- (по ΔG_{298}).

Разница значений энергии Гиббса для *аллил*- и *цис*- изомеров равна 0.7 ккал/моль.

Таким образом, исходя из значений энергии Гиббса, во всех случаях рассмотрения реакций образования непредельных производных путем ионного алкилирования пропиленом (кроме монометилпроизводного) стоит ожидать большего процентного содержания в смеси продуктов *цис*-изомеров, нежели *аллил*-адамантанов.

Анализируя изменение термодинамических функций с ростом числа метильных групп на примере наиболее стабильных изомеров — *транс*-пропениладамантанов, можно заметить, что величины ΔE_0 последовательно увеличиваются, и у этиладамантана ΔE_0 имеет значение ниже, чем у триметиладамантана, но выше, чем у моно- и диметилпроизводных. Энтальпия ΔH_{298} также повышается с ростом числа метильных групп, для этиладамантана значение находится на уровне монометиладамантана. Для свободной энергии Гиббса обнаружена аналогичная зависимость изменения величины от количества замещенных водородов, но ΔG_{298} для реакции получения 1-этил-3-[(*E*)-проп-1-енил]адамантана находится между значениями для незамещенного и монометилзамещенного адамантанов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для оценки преимущественного образования определенных продуктов ионного алкилирования адамантана и низших алкиладамантанов с использованием в качестве катализатора хлорида алюминия была продемонстрирована возможность применения квантово-химических расчетов в приближении B3LYP-D3(BJ)/6-311++G** с оптимизацией геометрии. Выводы о выходе непредельных продуктов алкилирования были сделаны на основании оценки изменений энергии Гиббса ΔG_{298} . Исходя из анализа значений термодинамических функций, включающих полную энергию при 0 К, энтальпию и свободную энергию Гиббса при 298.15 К можно заключить, что во всех случаях из алкениладамантанов образуется преимущественно 1-*транс*-изомер. Однако судить по изменению ΔE_0 и ΔH_{298} об относительной стабильности других непредельных продуктов не всегда возможно из-за близости полученных значений. Образование 1-*транс*-изомеров становится энергетически менее выгодным при увеличении числа метильных групп. Наибольшая разница значений термодинамических величин наблюдается в случае насыщенных продуктов для адамантана и этиладамантана, в случае незамещенных продуктов — для адамантана и триметиладамантана. Алкены *изо*-строения образуются предпочтительнее олефинов с двойной связью по β -положению относительно адамантанового фрагмента. С ростом массы олефина тепловой эффект выхода наиболее энергетически выгодного изомера повышается, что совпадает с экспериментальными данными, демонстрирующими уменьшение выхода непредельных производных адамантана при возрастании молярной массы алкена. Во всех случаях алкилирования замещенных адамантанов пропиленом, кроме незамещенного адамантана и метиладамантана, стоит ожидать наименьшего содержания *аллил*-изомера.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета ФГАОУ ВО Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы и ФГБУН Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ishizone T., Goseki R. // Polym. J. 2018. V. 50. № 9. P. 805. <https://doi.org/10.1038/s41428-018-0081-3>
2. Harvey B.G., Harrison K.W., Davis M.C., Chafin A.P., Baca, J., Merriman W.W. // Energy Fuels. 2016. V. 30. № 12. P. 10171. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01865>
3. Muthyala R.S., Sheng S., Carlson K.E., Katzenellenbogen B.S., Katzenellenbogen J.A. // J. Med. Chem. 2003. V. 46. № 9. P. 1589. <https://doi.org/10.1021/jm0204800>
4. 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. // J. Med. Chem. 2017. V. 60. № 14. P. 6321. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.7b00585>
5. Robello D.R. // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 127. № 1. P. 96. <https://doi.org/10.1002/app.37802>
6. Yang M., Zeng Z., Lam J.W.Y., Fan J., Pu K., Tang B.Z. // Chem. Soc. Rev. 2022. V. 51. № 21. P. 8815. <https://doi.org/10.1039/d2cs00228k>
7. Li X., Yin C., Liew S.S., Lee C.-S., Pu K. // Adv. Funct. Mater. 2021. V. 31. № 46. P. 2106154. <https://doi.org/10.1002/adfm.202106154>
8. Zhang Y., Yan C., Wang C., Guo Z., Liu X., Zhu W.-H. // Angew. Chem. Int. Edit. 2020. V. 59. № 23. P. 9059. <https://doi.org/10.1002/anie.202000165>
9. Li J., Hu Y., Li Z., Liu W., Deng T., Li J. // Anal. Chem. 2021. V. 93. № 30. P. 10601. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c01804>
10. Shelef O., Gutkin S., Feder D., Ben-Bassat A., Mandelboim M., Haitin Y., Ben-Tal N., Bacharach E., Shabat D. // Chem. Sci. 2022. V. 13. № 42. P. 12348. <https://doi.org/10.1039/D2SC03460C>
11. Багрий Е.И. Адамантаны: получение, свойства, применение. Москва: Наука, 1989. 264 с.
12. Thomaston J.L., Samways M.L., Konstantinidi A., Ma C., Hu Y., Macdonald H.E.B., Wang J., Essex J.W., DeGrado W.F., Kolocouris A. // Biochemistry. 2021. V. 60. № 32. P. 2471. <https://doi.org/10.1021/acs.biochem.1c00437>
13. Vu B.D., Ba N.M.H., Pham V.H., Phan D.C. // ACS Omega. 2020. V. 5. № 26. P. 16085. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01589>
14. Bräse S., Waegell B., de Meijere A. // Synthesis. 1998. № 2. P. 148. <https://doi.org/10.1055/s-1998-2013>
15. Ikeda Y., Nakamura T., Yorimitsu H., Oshima K. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 23. P. 6514. <https://doi.org/10.1021/ja0262961>
16. Fokin A.A., Butova E.D., Barabash A.V., Huu N.N., Tkachenko B.A., Fokina N.A., Schreiner P.R. // Synth. Commun. 2013. V. 43. № 13. P. 1772. <https://doi.org/10.1080/00397911.2012.667491>
17. Савельева С.А., Леонова М.В., Баймуратов М.Р., Климошкин Ю.Н. // Журнал органической химии. 2018. Т. 54. № 7. С. 994. (Savel'eva S.A., Leonova M.V., Baimuratov M.R., and Klimochkin Y.N. // Russ. J. Org. Chem. 2018. V. 54. № 7. P. 996.) <https://doi.org/10.1134/S1070428018070047>
18. Amaoka Y., Nagatomo M., Watanabe M., Tao K., Kamijo S., Inoue, M. // Chem. Sci. 2014. V. 5. № 11. P. 4339. <https://doi.org/10.1039/C4SC01631A>
19. Cao H., Kuang Y., Shi X., Wong K.L., Tan B.B., Kwan J.M.C., Liu X., Wu J. // Nat. Commun. 2020. V. 11. Article № 1956. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15878-6>
20. Santiago A.N., Basso S.M., Toledo C.A., Rossi R.A. // New J. Chem. 2005. V. 29. № 7. P. 875. <https://doi.org/10.1039/B418305C>
21. Zhao J.-F., Wang H., Wang H.-B., Tian Q.-Q., Zhang Y.-Q., Feng H.-T., He W. // Org. Chem. Front. 2023. V. 10. № 2. P. 348. <https://doi.org/10.1039/D2QO01614A>
22. Baimuratov M.R., Leonova M.V., Shiryayev V.A., Klimochkin Y.N. // Tetrahedron Lett. 2016. V. 57. № 48. P. 5317. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.10.059>
23. Islam S.M., Poirier R.A. // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. № 1. P. 152. <https://doi.org/10.1021/jp077306d>
24. Sen A., Mehta G., Ganguly B. // Tetrahedron. 2011. V. 67. № 20. P. 3754. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.02.022>
25. Kozuch S., Zhang X., Hrovat D.A., Hrovat D.A., Borden W.T. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 46. P. 17274. <https://doi.org/10.1021/ja409176u>
26. Багрий Е.И., Борисов Ю.А., Колбановский Ю.А., Максимов А.Л. // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 1. С. 64. <https://doi.org/10.1134/S0028242119010064> (Bagrii, E.I., Borisov, Y.A., Kolbanovskii, Y.A., and Maksimov, A.L. // Pet. Chem. 2019. V. 59. P. 66.) <https://doi.org/10.1134/S0965544119010067>
27. Barca G.M.J., Bertoni 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., Ivanic J., Kowalski K., Leang S.S. et al. // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. № 15. P. 154102. <https://doi.org/10.1063/5.0005188>
28. Candian A., Bouwman J., Hemberger P., Bodi A., Tielens A.G.G.M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 8. P. 5399. <https://doi.org/10.1039/C7CP05957D>
29. Wu J.I., van Eikema Hommes N.J.R., Lenoir D., Bachrach S.M. // J. Phys. Org. Chem. 2019. V. 32. № 9. P. e3965. <https://doi.org/10.1002/poc.3965>
30. Bachrach S.M. // J. Phys. Org. Chem. 2018. V. 31. № 7. P. e3840. <https://doi.org/10.1002/poc.3840>

31. Zhuk T.S., Koso T., Pashenko A.E., Hoc N.T., Rodionov V.N., Serafin M., Schreiner P.R., Fokin A.A. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 20. P. 6577. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b01555>
32. Chemcraft – графическая программа для визуализации квантово-химических расчетов. <https://www.chemcraftprog.com> (дата обращения: 07.09.2023).
33. 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. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 9. P. 2764. <https://doi.org/10.1021/ja00295a032>
34. Баранов Н.И., Сафир Р.Е., Багрий Е.И., Боженко К.В., Чередниченко А.Г. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 5. С. 644. <https://doi.org/10.31857/S0028242120050044> (Baranov N.I., Safir R.E., Bagrii E.I., Bozhenko K.V., and Cherednichenko A.G. // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 9. P. 1033.) <https://doi.org/10.1134/S0965544120090042>

Quantum-Chemical Study of Alkyl- and Alkenyladamantanes Formation by Ionic Alkylation with Olefins

N. I. Baranov^{1, *}, E. I. Bagrii², R. E. Safir¹,

A. G. Cherednichenko¹, K. V. Bozhenko¹, A. L. Maximov²

¹*Peoples' Friendship University of Russia, Miklukho-Maklaya str., 6, Moscow, 117198 Russia*

²*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninsky Avenue, 29, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: 1042182094@rudn.ru

In B3LYP-D3(BJ)/6-311++G** approximation thermodynamic parameters of formation reactions (total energy at 0 K, enthalpy and the Gibbs free energy at temperature 298.15 K and pressure 101325 Pa) are assessed for the products of ionic alkylation of adamantane and lower alkyladamantanes with ethylene and propylene. Aluminium chloride was used as acid catalyst model. Quantum-chemical calculations demonstrate the influence of methyl groups in adamantanes and olefin molecular weight on energetics of formation of relevant alkyl- and alkenyladamantanes.

Keywords: ionic alkylation of adamantane with olefins, alkyl- and alkenyladamantanes, vinyladamantanes, propenyladamantanes, reactivity of lower adamantanes, acid catalysis