

УДК 539.194

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ АДАМАНТАНА ПРОПИЛЕНОМ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ И ДАННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

© 2020 г. Н. И. Баранов<sup>1, \*</sup>, Р. Е. Сафир<sup>1</sup>, Е. И. Багрий<sup>2</sup>, К. В. Боженко<sup>1, 3</sup>, А. Г. Чередниченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский университет дружбы народов, Кафедра физической и коллоидной химии, Москва, 117198 Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

<sup>3</sup>Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Москва, 142432 Россия

\*E-mail: 1042182094@rudn.ru

Поступила в редакцию 19.11.2019 г.

После доработки 02.04.2020 г.

Принята к публикации 12.05.2020 г.

Посредством квантово-химических расчетов в рамках метода функционала электронной плотности (DFT) исследован механизм взаимодействия адамантана с пропиленом. Показано, что основными продуктами алкилирования адамантана пропиленом в присутствии кислотных катализаторов являются углеводороды *n*-строения: 1-*n*-пропил- и 1-*n*-пропениладамантаны. Определены основные стадии алкилирования адамантана, геометрическое и электронное строение интермедиатов. Найдены термодинамические характеристики исследованных адамантанов и предложены механизмы протекания отдельных стадий их превращений. Полученные данные позволяют контролировать процесс получения замещенных адамантанов заданного строения, представляющих интерес для разработки эффективных энергоемких материалов, высокоплотных топлив и термостабильных полимеров.

**Ключевые слова:** кислотный катализ, пропилен, алкилирование адамантана, DFT-расчеты

**DOI:** 10.31857/S0028242120050044

Открытие в 1933 г. в нефти Годонинского месторождения Ландой и Махачеком насыщенного трициклического углеводорода (УВ) адамантана (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>) положило начало химии нефтяных углеводородов алмазоподобного строения [1]. Необычные физико-химические свойства УВ этого типа — высокие плотность, термическая стабильность, липофильность, химическая активность способствовали многостороннему исследованию производных адамантана и получению на их основе термостабильных углеводородных топлив, смазочных масел, полимерных материалов, биологически активных соединений, лекарственных препаратов, среди которых известные противовирусные (амантадин, римантадин) и иммунотропные (кемантан, мемантин) препараты.

Следует отметить, что во второй половине 20-го века основное внимание исследователей уделялось производным самого адамантана [2]. В настоящее время особый интерес представляют полимадантаны — объемные полимеры адамантана (диамантоиды или адамантаноиды). Это наноразмерные молекулы, содержащие несколько адамантальных каркасных фрагментов, которые также содержатся в нефтях и газоконденсатах. Благодаря своим уникальным свойствам, эти соединения и

их производные рассматриваются как перспективные во многих областях, в том числе в энергетике, медицине, литографии, электронике, биотехнологии и т.д. [3–6]. Недавно был получен полимер на основе адамантана и пирена, который может использоваться для определения содержания таких взрывчатых веществ, как ди- и тринитротолуолы [7]. Покрытия на основе нанодиазидов используются при разделении и очистке белков. Следует отметить, что из-за перспектив практического применения производных диамантоидов в области синтеза высокоэффективных лекарственных препаратов все основные реакции, приводящие к функционализации адамантаноидов различной молекулярной массы (от адамантана до ундекамантана), достаточно хорошо исследованы и запатентованы. При этом синтетические методы получения высших адамантаноидов (выше триамантана) отсутствуют и газовые конденсаты являются их единственным источником. Поэтому актуальной задачей является разработка методов синтеза этих соединений. В качестве возможных исходных соединений здесь могут рассматриваться моно- и полизамещенные непредельные производные адамантана, являющиеся объектом исследования в данной работе. Такое на-

правление использования непредельных производных адамантана может оказаться не менее важным и значимым, чем их применение в качестве мономеров и полупродуктов в тонком органическом синтезе.

Известно, что адамантан – структурное звено наноалмаза, свойства которого сильно зависят от его размера. Эмпирическая формула соединений адамантанового ряда –  $C_{4n+6}H_{4n+12}$ , где  $n$  – число расположенных в каркасе атомов углерода. Молекула адамантана представляет собой тетраэдр, представленный тремя циклогексановыми фрагментами в конформации “кресло”. Структуры подобного строения являются достаточно жесткими и трудно деформируемыми [8]. Поскольку производные адамантана можно отнести к средним молекулам (содержат от 10 до 100 атомов), применение высокоточных *ab initio* методов требует большого количества машинного времени. Поэтому часто соответствующие расчеты проводят с помощью метода DFT либо используют полумпирические методы. В квантово-химическом исследовании адамантана и его производных выделяют два основных направления: детальное изучение электронной и геометрической структуры адамантана и его гомологов, расчет их ИК-спектров и т.д., а также исследование физико-химических свойств соединений на основе наноалмаза, структурной единицей которого является адамантан [6, 9, 10]. Так на основе квантово-химических расчетов было получено теоретическое обоснование реализации 2,4-метильных сдвигов при превращениях метиладамантилкатионов [11], а также выяснены механизмы отдельных стадий реакции алкилирования адамантана продуктами деструкции изооктана [12]. Образование предельных и непредельных продуктов присоединения происходит через стадию образования третичного адамантилкатиона. Одним из способов его образования в реакционной смеси является распад пентакоординированного иона карбония с выделением молекулярного водорода [12]. Много внимания уделено изучению электронного, геометрического строения и термодинамических функций замещенных адамантанов. В частности, были вычислены энтальпии образования двадцати кислородсодержащих производных адамантана [13]. Методом DFT рассчитано геометрическое и электронное строение кластеров наноалмаза и показано, что при увеличении размера кластера уменьшаются потенциал ионизации и высота энергетической щели. В случае кластеров с диаметром более 1 нм верхний слой представляет собой  $sp^2$ -гибридизованные атомы углерода, т.е. является графитовым, при этом ядро представляет собой структуру алмаза [13]. Проводились расчеты геометрического и электронного строения производных адамантилиденадамантана [14], а также параметров ИК- и рамановских спектров адамантана [15] и перфтора-

дамантана [16]. Было показано, что при переходе от адамантана к его фторированному аналогу происходит увеличение длины связей C–C на 0.013 Å [16]. В работе [17] методом DFT детально исследованы геометрическое строение, ИК- и рамановские спектры, термодинамические функции кремнийзамещенных производных адамантана  $C_9SiH_{16}$  и  $Si_{10}H_{16}$ . Кроме частот гармонических колебаний рассчитывалась дипольная поляризуемость адамантана и его аналогов [18]. Более того, методом DFT изучена поверхность и внутренняя структура различных комплексов наноалмазов в форме октаэдров, усеченных октаэдров, кубооктаэдров и кубов [6].

В данной работе представлены результаты квантово-химических расчетов реакции алкилирования адамантана пропиленом, неожиданно оказавшейся пригодной для получения непредельных производных адамантана. Данная реакция рассматривается нами как модельная, с целью оценки возможности использования такого расчетного метода для предсказания реакционной способности и наиболее вероятных направлений превращения адамантана с участием других, более высокомолекулярных олефинов. Представляет интерес исследование механизма алкилирования адамантана различными алкенами, т.к. одними из продуктов реакции являются УВ непредельного строения, которые могут использоваться в дальнейшем в реакциях полимеризации. С этой целью в данной работе исследовано взаимодействие адамантана с пропиленом. Основными продуктами являются 1-*n*-пропил- и 1-*n*-пропениладамантаны, причем содержание последнего в реакционной смеси значительно меньше. При этом результаты квантово-химических расчетов реакций по синтезу и дальнейшим превращениям непредельных производных адамантана в настоящее время отсутствуют.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты с полной оптимизацией геометрии и анализ колебаний в нормальных координатах выполнены в программе Gamess US [19] в приближении B3LYP/6-31G\*. Рассчитаны и изучены геометрические параметры веществ (адамантана, 1-*n*-пропиладамантана, 1-*n*-пропениладамантана, а также интермедиатов и переходных состояний реакции алкилирования адамантана пропиленом), распределение электронной плотности, термодинамические величины (внутренняя энергия, энтальпия, энтропия), изменения энергии при химических превращениях, частоты нормальных колебаний. Расчет ИК-спектров выполнен в приближении гармонического осциллятора. Доказательством того, что найденная структура относится к энергетическому минимуму, являлось отсутствие мнимых гармонических частот в ИК-

**Таблица 1.** Полные энергии ( $E_{\text{полн}}$ ) рассчитанных молекул в приближении B3LYP/6-31G\* в атомных единицах (а.е.)<sup>1</sup>. AdH – адамантан (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>), Ad<sup>+</sup> – третичный адамантилкатион (C<sub>10</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup>)

Молекула	$E_{\text{полн}}$ , а.е.	Молекула	$E_{\text{полн}}$ , а.е.
AdH	-390.72683	Ad-CH=CH-CH <sub>3</sub> ( <i>транс</i> )	-507.43639
Ad <sup>+</sup>	-389.83816	Ad-CH=CH-CH <sub>3</sub> ( <i>цис</i> )	-507.42837
H <sup>-</sup>	-0.46182	Ad-CH-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-508.66239
H <sub>2</sub>	-1.17548	Ad-CH <sub>2</sub> -C <sup>+</sup> H-CH <sub>3</sub>	-507.75875
AlCl <sub>3</sub> · HCl	-2084.03855	Ad-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-508.66512
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-117.90759	Ad-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> · Ad <sup>+</sup>	-898.50775
Ad-CH <sub>2</sub> -C <sup>+</sup> H-CH <sub>3</sub> · AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-2591.51566	AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-2083.61639
Ad-C <sup>+</sup> H-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> · AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-2591.49190		

<sup>1</sup>1 а.е. = 627.51 ккал/моль.

спектре. Метод внутренней координаты реакции (IRC – intrinsic reaction coordinate) использовался для подтверждения соответствия переходного состояния определенной реакции. Термические поправки рассчитаны при температуре 298 К и давлении 1 атм. Расчет наиболее важных участков поверхности потенциальной энергии (кривых потенциальной энергии – ПК) выполнялся при изменении координаты реакции с шагом 0.1 Å и оптимизацией всех остальных структурных параметров реакционной системы. Визуализация результатов выполнена в программе Chemcraft [20].

Взаимодействие адамантана с пропиленом C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> характеризуется образованием целого ряда продуктов в зависимости от условий протекания реакции и свойств катализатора. При этом образование УВ нормального строения является более предпочтительным процессом по сравнению с образованием адамантанового аналога кумола – 1-изопропиладамантана. Поэтому нами были рассмотрены два многостадийных процесса, приводящие к образованию 1-*n*-пропил- и 1-*n*-пропениладамантанов. В качестве катализатора рассмотрен хлорид алюминия в следующих формах: AlCl<sub>3</sub> · HCl (участвует в отрыве гидрид-аниона от адамантана) и AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> (участвует в образовании 1-*n*-пропениладамантана).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

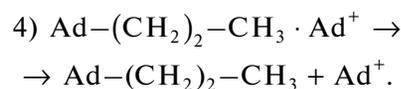
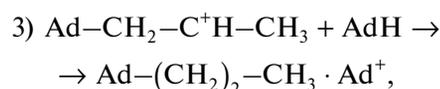
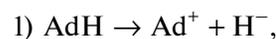
Алкилирование адамантана проходит через стадии, включающие взаимодействие ненасыщенного УВ (в данном случае, пропилена) с адамантилкатионом. Энергия отрыва гидрид-аниона от адамантана составляет: AdH → Ad<sup>+</sup> + H<sup>-</sup>, ΔH = 267.9 ккал/моль. При использовании в качестве катализатора AlCl<sub>3</sub> · HCl тепловой эффект

химической реакции AdH + AlCl<sub>3</sub> · HCl → Ad<sup>+</sup> + H<sub>2</sub> + AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> составляет ΔH = 84.9 ккал/моль.

Полные энергии всех рассчитанных систем приведены в табл. 1, а рассмотренные реакции и соответствующие им тепловые эффекты – в табл. 2.

Геометрические структуры основных продуктов химического превращения – 1-*n*-пропил- и 1-*n*-пропениладамантана представлены на рис. 1.

Ниже представлена схема реакций алкилирования адамантана в положение 1 пропиленом с образованием 1-*n*-пропиладамантана:



Как видно из табл. 2, где приведены тепловые эффекты стадий алкилирования адамантана пропиленом, стадии 2 и 3 образования пропиладамантана являются экзотермическими, а стадия 4 – эндотермической, соответственно номера 7, 8 и 9. в табл. 2. На стадии 3 образуется комплекс Ad-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> · Ad<sup>+</sup>, представленный на рис. 2 (энергия комплексообразования ΔH = -13.9 ккал/моль). Данный комплекс распадается на 1-*n*-пропиладамантан и третичный адамантилкатион с тепловым эффектом ΔH = = 2.8 ккал/моль.

Катион Ad-CH<sub>2</sub>-C<sup>+</sup>H-CH<sub>3</sub> (рис. 3) является основной реакционной частицей при алкилировании адамантана пропиленом. Его взаимодей-

Таблица 2. Тепловые эффекты изученных химических реакций в ккал/моль

№ п/п	Реакция	$\Delta H$ , ккал/моль
1	$\text{AdH} \rightarrow \text{Ad}^+ + \text{H}^-$	267.9
2	$\text{AdH} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl} \rightarrow \text{Ad}^+ + \text{H}_2 + \text{AlCl}_4^-$	84.9
3	$\text{AdH} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{Ad}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	-19.3
4	$\text{AdH} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3(\text{транс}) + \text{H}_2$	14.2
5	$\text{AdH} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3(\text{цис}) + \text{H}_2$	19.2
6	$\text{AdH} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$	-17.6
7	$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$	-8.2
8	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 + \text{Ad}-\text{H} \rightarrow \text{Ad}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3 \cdot \text{Ad}^+$	-13.9
9	$\text{Ad}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3 \cdot \text{Ad}^+ \rightarrow \text{Ad}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3 + \text{Ad}^+$	2.8
10	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$	-88.2
11	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$	14.9
12	$\text{Ad}-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3(\text{транс}) + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	10.6
13	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3(\text{цис}) + \text{H}^+$	207.3
14	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3(\text{цис}) + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-57.6
15	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3(\text{транс}) + \text{H}^+$	202.3
16	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3(\text{транс}) + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-62.6

ствии с еще одной молекулой адамантана позволяет получить 1-*n*-пропиладамантан, а с молекулой катализатора – 1-*n*-пропениладамантан. В работе [12] при исследовании реакции алкилирования адамантана изобутиленом показано, что процесс происходит с участием аналогичных структур, которые образуются безбарьерно. При расчете ПК образования катиона  $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$  в качестве координаты реакции использовали длину связи R (C1–C2), которая изменялась от 1.51 до 4.11 Å с шагом 0.1 Å. При каждом фиксированном значении R(C1–C2) оптимизировались все структурные параметры катиона  $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$ . Как видно из рис. 4, процесс образования данного катиона протекает безбарьерно. При значении R (C1–C2) = 1.81 Å наблюдается минимум, соответствующий катиону  $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$ .

На третьей стадии при присоединении второй молекулы адамантана происходит перенос гидрид-аниона на катион  $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$ , и данный комплекс эндотермически распадается на 1-*n*-пропиладамантан и 1-адамантилкатион с тепловым эффектом  $\Delta H = 2.8$  ккал/моль (табл. 2). Характерной особенностью реакции является отрыв гидрид-аниона от второй молекулы адамантана на стадии 3, в то время как для аналогичной реакции адамантана с изобутиленом интермедиат на этом этапе содержит водород, координирован-

ный между атомами углерода двух молекул без переноса гидрид-аниона [12].

Ниже представлена схема реакции алкилирования адамантана в положение 1 пропиленом с образованием 1-*n*-пропениладамантана:

- 1)  $\text{AdH} \rightarrow \text{Ad}^+ + \text{H}^-$ ,
- 2)  $\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$ ,
- 3)  $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow$   
 $\rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$ ,
- 4)  $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^- \rightarrow$   
 $\rightarrow \text{Ad}-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$ ,
- 5)  $\text{Ad}-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^- \rightarrow$   
 $\rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$ .

Образование 1-*n*-пропениладамантана начинается со стадий 1 и 2 рассмотренного выше процесса образования 1-*n*-пропиладамантана. Как видно из табл. 2, на стадии 3 образуется комплекс  $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$  (рис. 5) с тепловым эффектом  $\Delta H = -88.2$  ккал/моль. В данном комплексе атом хлора аниона тетрагидрида алюминия координируется с катионом  $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$ . Полученный комплекс не является переходным

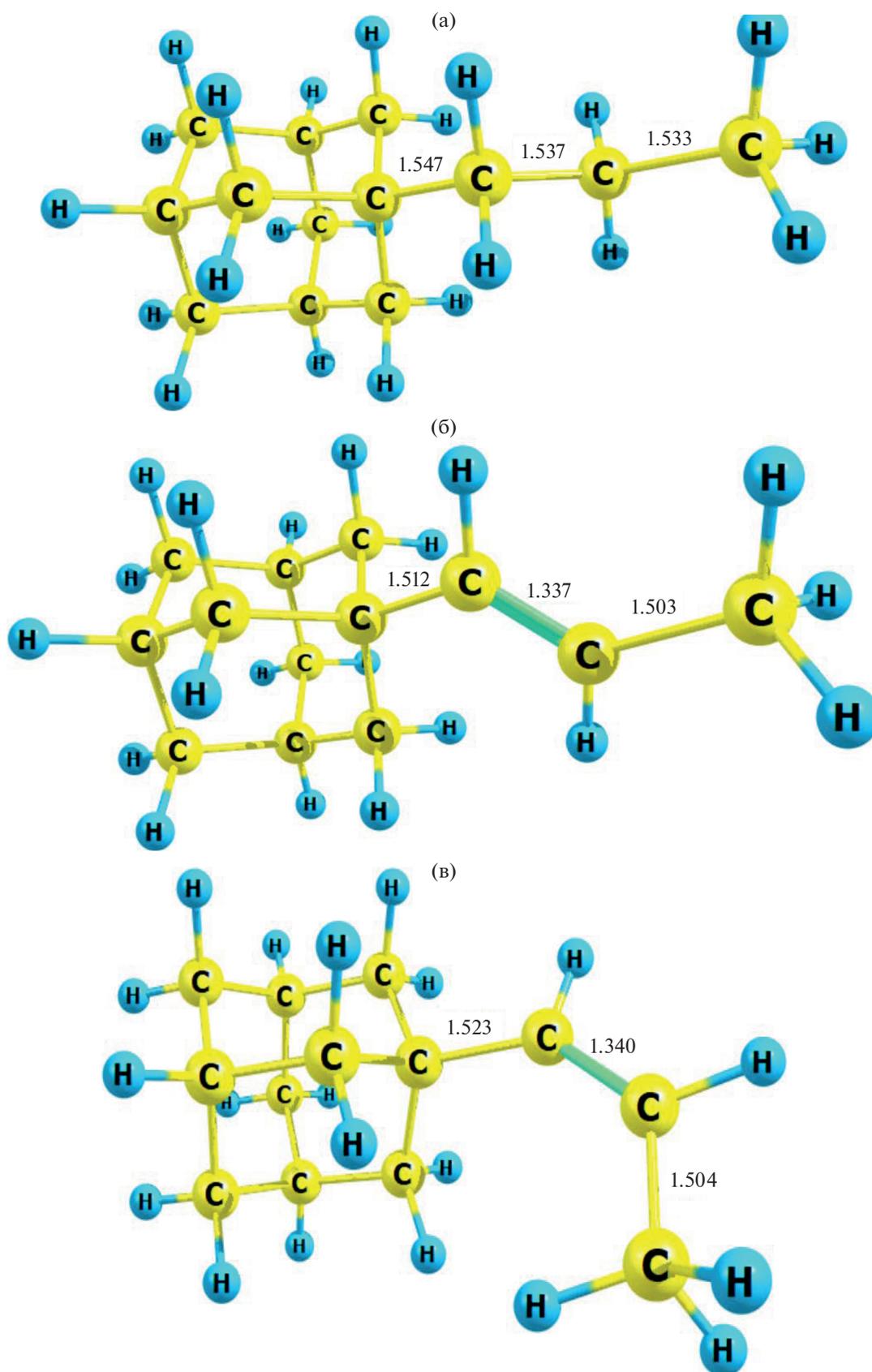


Рис. 1. Геометрическая структура 1-*n*-пропиладамантана (а), 1-*n*-*транс*-пропениладамантана (б), 1-*n*-*цис*-пропениладамантана (в). Расстояния указаны в ангстремах (Å).

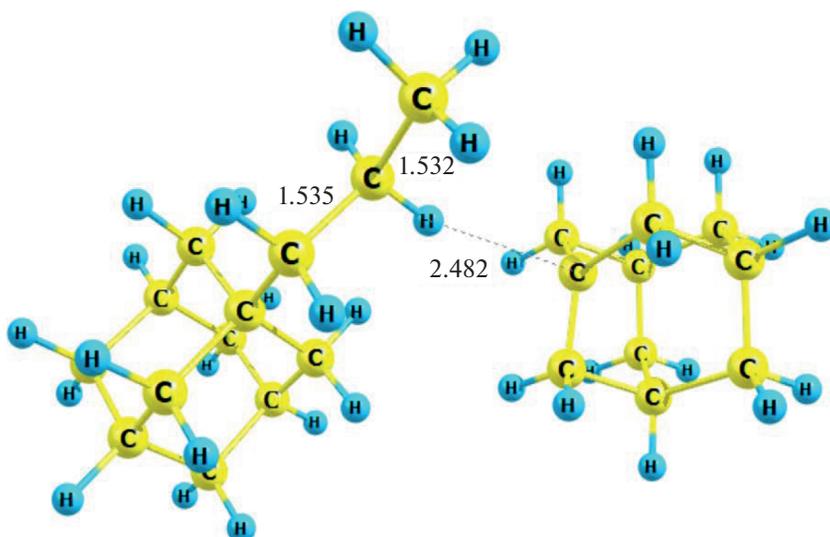


Рис. 2. Геометрическая структура межмолекулярного комплекса  $\text{Ad}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3 \cdot \text{Ad}^+$ . Расстояния указаны в ангстремах (Å).

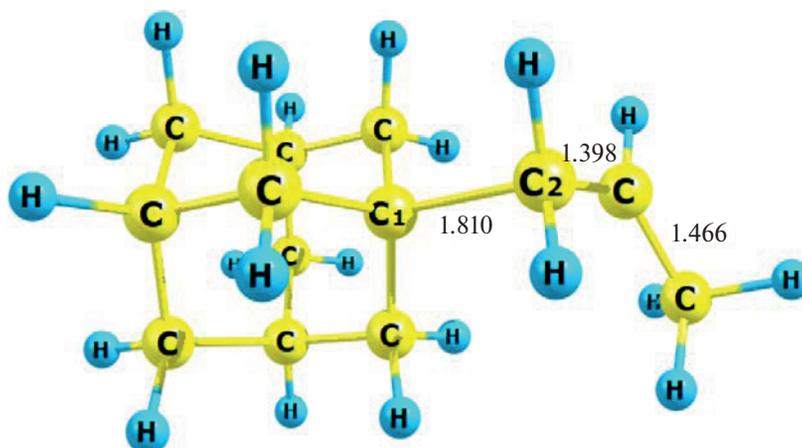


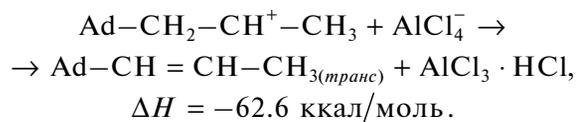
Рис. 3. Геометрическая структура  $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$ . Расстояние  $R(\text{C}1-\text{C}2)$  использовалось в качестве координаты реакции  $\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$ . Расстояния указаны в ангстремах (Å).

состоянием реакции образования 1-*n*-пропенил-адамантиана, о чем свидетельствует отсутствие в его ИК-спектре мнимых частот.

При расчете ПК стадии 4 в качестве координаты реакции использовали значение  $R(\text{C}1-\text{H}1)$ , которое изменялось от 1.16 до 1.66 Å с шагом 0.1 Å (рис. 6). И при каждом фиксированном значении  $R(\text{C}1-\text{H}1)$  оптимизировали все остальные структурные параметры комплекса  $\text{Ad}-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$ . Геометрическая структура переходного состояния данной стадии представлена на рис. 7. Комплекс  $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$  превращается в комплекс  $\text{Ad}-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$  (рис. 8) с энергией активации 15.4 ккал/моль. На стадии 5

происходит распад с образованием 1-*n*-пропенил-адамантиана и комплекса хлорида алюминия с хлористым водородом  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$ .

Рассматривая реакцию  $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3(\text{транс}) + \text{H}^+$  следует отметить, что для отделения протона необходима дополнительная энергия  $\Delta H = 202.3$  ккал/моль. При использовании катализатора (например,  $\text{AlCl}_4^-$  или другого акцептора протонов) отделение протона происходит с выделением энергии:



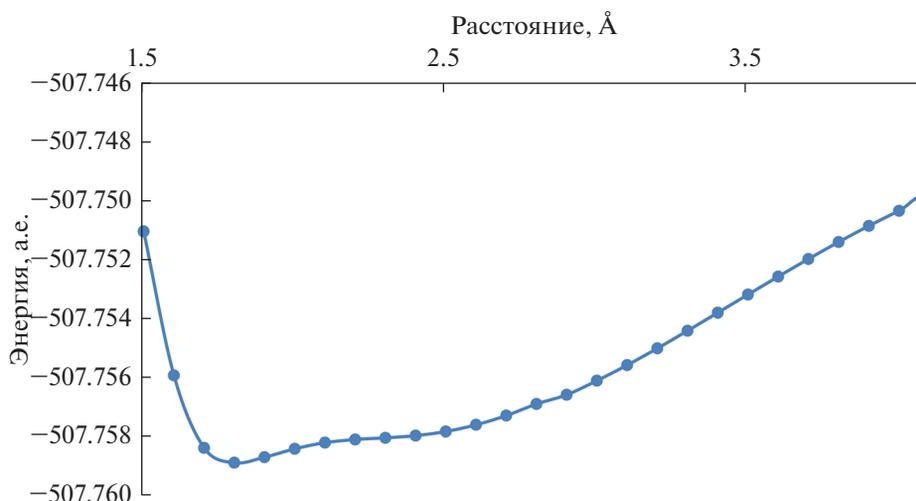


Рис. 4. Зависимость изменения потенциальной энергии (ПК) реакции  $\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$ . Шаг сканирования 0.1 Å.

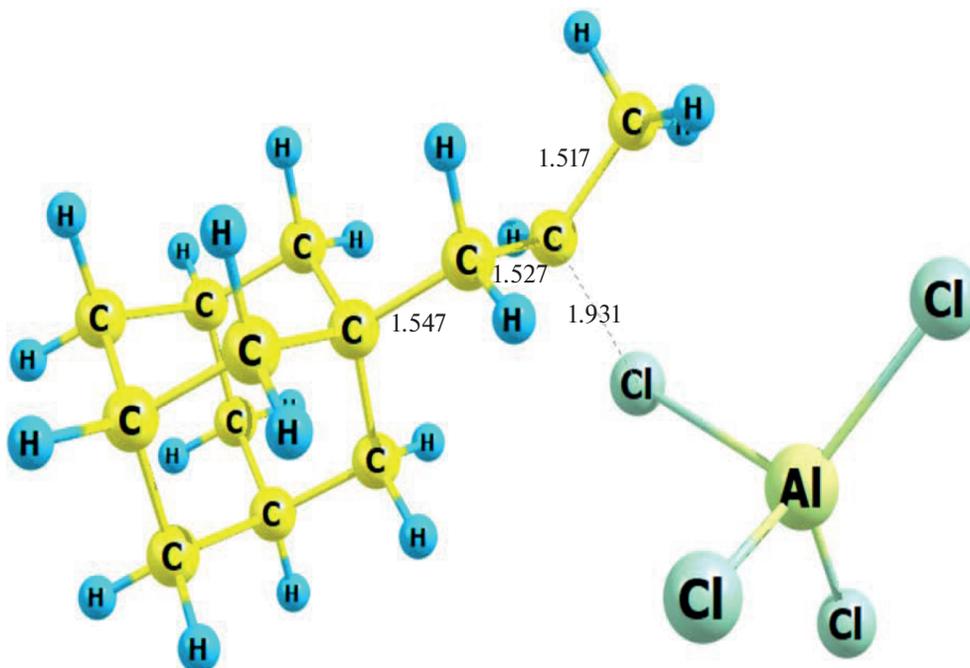


Рис. 5. Геометрическая структура интермедиата реакции образования 1-н-пропениладамантана,  $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$ . Расстояния указаны в ангстремах (Å).

Таким образом, из полученных результатов следует, что образование насыщенных продуктов реакции (1-н-пропиладамантана) сопровождается выделением энергии, а ненасыщенного (1-пропениладамантана) без катализатора – поглощением энергии. Выход 1-н-пропениладамантана при увеличении температуры будет существенно меньше, чем 1-н-пропиладамантана, что и наблюдается в эксперименте (табл. 3). Ионное алкилиро-

вание адамантана осуществляется олефинами в присутствии различных катализаторов (ЦЕОКАР, алюмосиликаты, галогениды алюминия). В случае использования в качестве катализаторов галогенидов алюминия алкилирование происходит даже в мягких условиях (при температуре  $-10^\circ\text{C}$ ), продукты представляют собой смесь алкиладамантанов различной длины. При алкилировании низшими алкенами также образуются непредель-

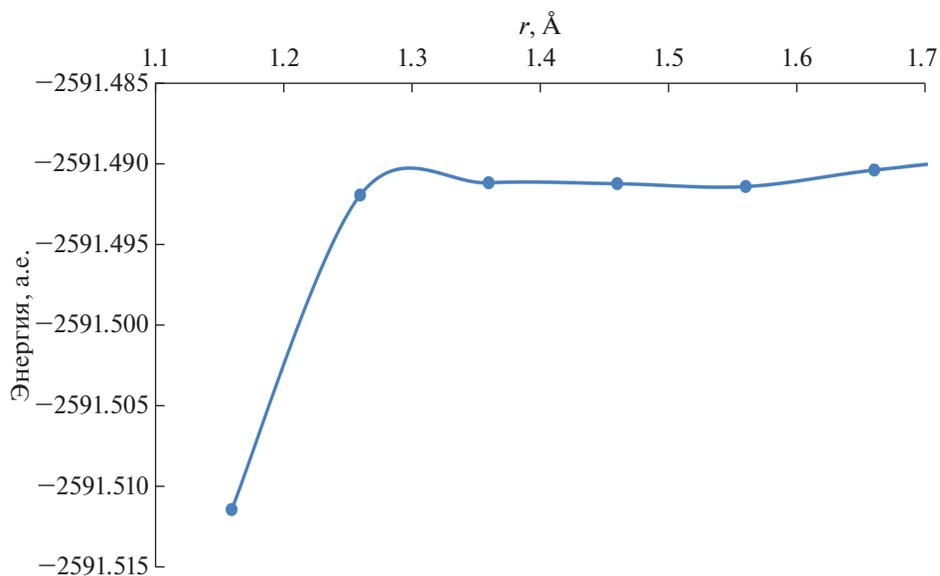


Рис. 6. Зависимость изменения потенциальной энергии (ПК)  $\text{Ad-CH}_2\text{-C}^+\text{H-CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad-C}^+\text{H-CH}_2\text{-CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$ . Шаг сканирования – 0.1 Å.

ные соединения, с увеличением молекулярной массы олефинов выход таких производных падает [2].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Посредством квантово-химических расчетов (приближение B3LYP/6-31G\*) изучены особенности механизмов каталитической реакции алкилирования адамантана пропиленом. Показано, что на первой стадии происходит образование третичного 1-адамантилкатиона, который впоследствии

присоединяет пропилен. При взаимодействии образовавшегося катиона  $\text{Ad-CH}_2\text{-C}^+\text{H-CH}_3$  с молекулой адамантана образуется предельный УВ – 1-*n*-пропилаадамтан и генерируется новый 1-адамантилкатион, а при взаимодействии с молекулой катализатора образуется непредельный продукт реакции алкилирования – 1-*n*-пропенилаадамтан. Преимущественное образование 1-*n*-пропилаадамтана объясняется термодинамическими особенностями рассмотренных реакций, что подтверждается проведенными расчетами. Уве-

Таблица 3. Продукты алкилирования адамантана пропиленом [1]

Продукт	Содержание в реакционной смеси, мас. %		
	алюмосиликат типа Гудри, 280°C	ЦЕОКАР-2, 280°C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 190°C
Адамантан (Ad)	48	41	53
1-Пропенил-Ad	—	6	29
1- <i>n</i> -Пропил-Ad	28	28	6
2- <i>n</i> -Пропил-Ad	3	2	—
1-Изопропил-Ad	7.5	7.5	2
1,3-Дипропенил-Ad	—	—	4
Пропилпропенил-Ad и дипропил-Ad	12	14	5.5
1-Гексил-Ad	1.5	1.5	0.5

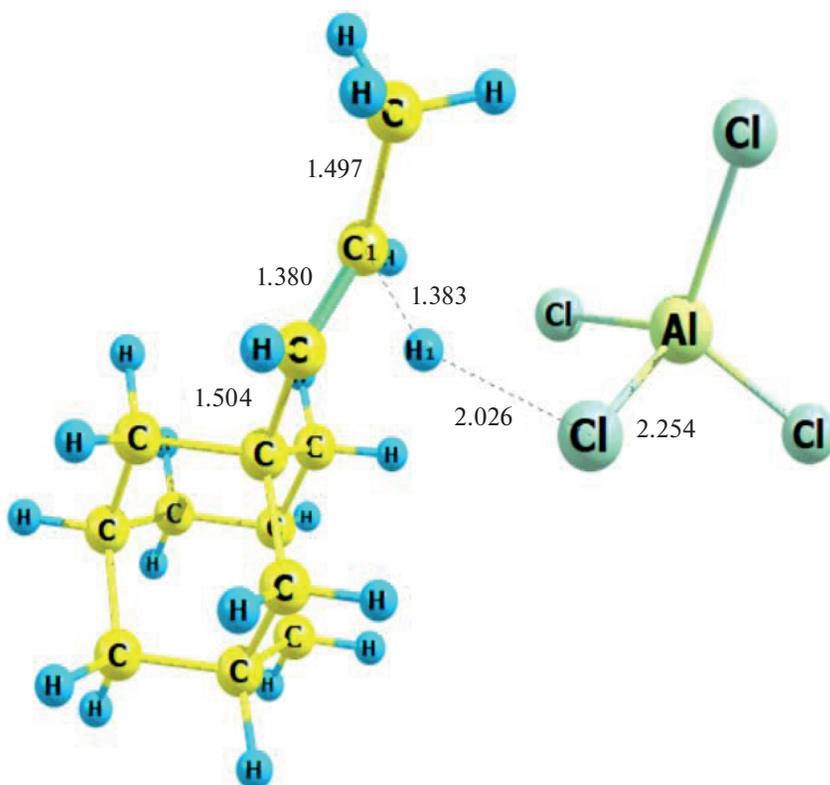


Рис. 7. Геометрическая структура переходного состояния (TS) реакции  $\text{Ad-CH}_2\text{-C}^+\text{H-CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad-C}^+\text{H-CH}_2\text{-CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$ . Расстояние  $\text{R}(\text{C1-H1})$  использовалось в качестве координаты реакции.  $E_{\text{полн}} = -2591.49117$  а.е.

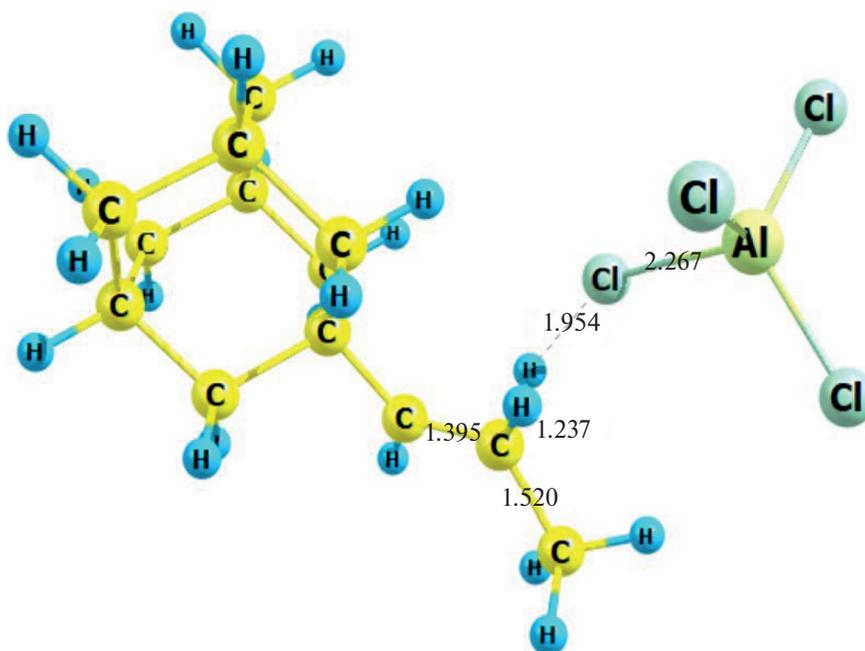


Рис. 8. Геометрическая структура  $\text{Ad-C}^+\text{H-CH}_2\text{-CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$ .

личение кислотной силы катализатора и понижение температуры процесса будет способствовать выходу непредельного продукта в реакции каталитического алкилирования адамантана.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Статья подготовлена при поддержке программы РУДН “5-100”.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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>

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

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

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

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Landa S., Machacek V.* // Coll. Czechosl. Chem. Commun. 1933. Vol. 5, № 1. P. 1–5. <https://doi.org/10.1135/ccsc19330001>
2. *Багрий Е.И.* Адамантаны: получение, свойства, применение. М.: Наука, 1989. 264 с.
3. *Gunawan M.A., Hierso J.C., Poinot D., Fokin A.A., Fokina N.A., Tkachenko B.A., Schreiner P.R.* // New J. Chem. 2014. V. 38. P. 28. <https://doi.org/10.1039/C3NJ00535F>
4. *Нехаев А.И., Багрий Е.И., Максимов А.Л.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 2. С. 97 [Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 2. P. 86. <https://doi.org/10.1134/S0965544111020095>]
5. *Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Сабиров З.М., Уразбаев В.Н., Монаков Ю.Б.* // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1993. Т. 35. № 12. С. 2053.
6. *Barnard A.S., Sternberg M.* // J. Mater. Chem. 2007. № 17. P. 4811. <https://doi.org/10.1039/b710189a>
7. *Wu H., Xu H., Tao F., Su X., Yu W.W., Lia T., Cui Y.* // New J. Chem. 2018. № 42. P. 12802. <https://doi.org/10.1039/c8nj01881b>
8. *Kovalenko A., Yumusak C., Heinrichova P., Stritesky S., Fekete L., Vala M., Weiter M., Sariciftci N.S., Krajcovic J.* // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. P. 4716. <https://doi.org/10.1039/C6TC05076J>
9. *Kamiya Katsumasa, Okada Susumu* // Jpn. J. Appl. Phys. 2012. V. 51. P. 015001. <https://doi.org/10.1143/JJAP.51.015001>
10. *Datta A., Kirca M., Fu Y., To A.C.* // Nanotechnology. 2011. V. 22. № 6. P. 065706. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/6/065706>
11. *Борисов Ю.А., Багрий Е.И.* // Доклады Академии наук. 2015. Т. 463. № 1. С. 54. [Dokl. Phys. Chem. 2015. V. 463. № 1. P. 141. <https://doi.org/10.1134/S0012501615070015>]. <https://doi.org/10.7868/S0869565215190147>
12. *Багрий Е.И., Борисов Ю.А., Колбановский Ю.А., Максимов А.Л.* // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 1. С. 64. [Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 1. P. 66. <https://doi.org/10.1134/S0965544119010067>]. <https://doi.org/10.1134/S0028242119010064>
13. *Заур Е.А., Заур З.О.* // Журн. физической химии. 2009. Т. 83. № 4. С. 681 [Russ. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. № 4. P. 582. <https://doi.org/10.1134/S0036024409040128>]
14. *Rıza Abbasoğlu, Sevil Savaşkan Yılmaz* // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 2002. V. 589. P. 431. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(02\)00278-6](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(02)00278-6)
15. *Jensen J.O.* // Spectrochim. Acta. A. 2004. V. 60. № 8–9. P. 1895. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2003.09.024>
16. *Kovács S.A., Szabó A.* // J. Mol. Struct. 2000. V. 519. P. 13. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(99\)00278-1](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(99)00278-1)
17. *Miranda W.D.S.A., Coutinho S.S., Tavares M.S., Moreira E., Azevedo D.L.* // J. Mol. Struct. 2016. V. 1122. P. 299. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.05.103>
18. *Sauer S., Paidarová I., Čársky P., Čurík R.* // Eur. Phys. J. D. 2016. V. 70. P. 105. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2016-70084-x>
19. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347. <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
20. <https://www.chemcraftprog.com/сайт> программы Chemcraft (дата обращения 25.04.2019).