

## ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА АДАМАНТАНА (ОБЗОР)

© 2022 г. Н. И. Баранов<sup>1,\*</sup>, Е. И. Багрий<sup>2,\*\*</sup>, Р. Е. Сафир<sup>1</sup>, А. Г. Чередниченко<sup>1</sup>,  
К. В. Боженко<sup>1</sup>, А. Л. Максимов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Российский университет дружбы народов, г. Москва, 117198 Россия

<sup>2</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 11991 Россия

\*E-mail: 1042182094@rudn.ru

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

Поступила в редакцию 15 мая 2021 г.

После обработки 22 ноября 2021 г.

Принята к публикации 29 января 2022 г.

В обзоре рассмотрены и проанализированы вопросы синтеза непредельных производных адамантана, разработка новых методов их получения и реакции полимеризации. Проведена оценка возможности использования квантово-химических расчетов для изучения электронной структуры и выяснения механизмов химических и каталитических превращений производных адамантана.

**Ключевые слова:** ненасыщенные адамантаны, реакционная способность адамантанов, полимеризация адамантанов, квантово-химические расчеты

**DOI:** 10.31857/S0028242122020022, **EDN:** ERAWFR

В химии адамантана его соединения, содержащие двойные связи, представляют одно из наиболее важных и перспективных направлений исследования. Вследствие их высокой реакционной способности эти соединения могут быть широко использованы в качестве исходных веществ для синтеза различных функциональных производных адамантанов, мономеров, термостабильных и энергоемких топлив и масел, биологически активных соединений, лекарственных препаратов, а также для получения высших объемных полимеров алмазоподобного строения – диамондоидов.

Со времени выхода в свет монографии [1], в которой непредельным соединениям ряда адамантана посвящена отдельная глава, исследователями во всем мире получен обширный теоретический и экспериментальный материал в этой области. Обобщение и систематизация полученных результатов представляются весьма актуальными, в особенности в связи с успешным развитием и применением в науке и практике новых материалов на основе природных и синтетических наноалмазов.

### МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА

Непредельные производные адамантана можно разделить на три основных группы: а) дегидроадамантаны; б) соединения, содержащие экзоциклическую двойную связь; в) соединения с кратной связью в боковой цепи.

1,2-Дегидроадамантан (адамантен) в свободном состоянии не встречается и может быть обнаружен только в качестве интермедиата [2, 3] (рис. 1).

Среди устойчивых дегидроадамантанов наибольшее внимание исследователей привлекает 1,3-дегидроадамантан (1,3-ДГА), легко получаемый из 1,3-дизамещенных галоидоадамантанов. Вместе с тем попытки разработать эффективный каталитический метод их синтеза путем дегидри-

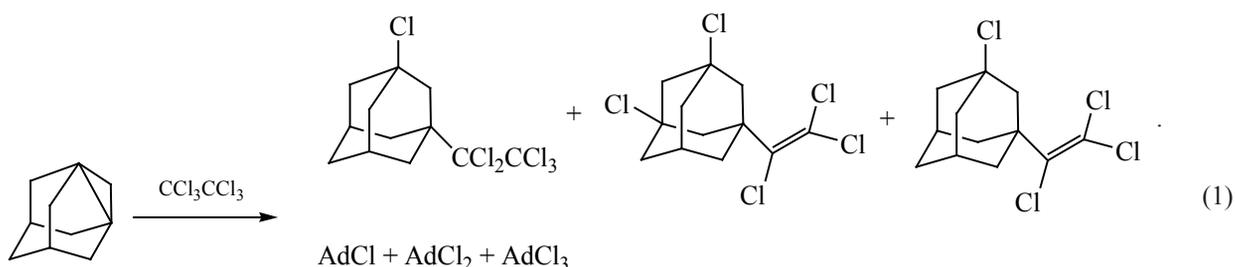


Рис. 1. Строение 1,2-дегидроадамантана (адамантена).

рования самого адамантана не привели к заметному успеху, хотя при дегидрировании адамантана и алкиладамантанов под действием лазерного облучения было обнаружено образование небольших количеств дегидроадамантанов [4]. Аналогичный результат был получен в ходе окислительного дегидрирования адамантана в присутствии иода и других окислителей [5, 6]. В то же время активно проводились исследования по применению 1,3-ДГА в

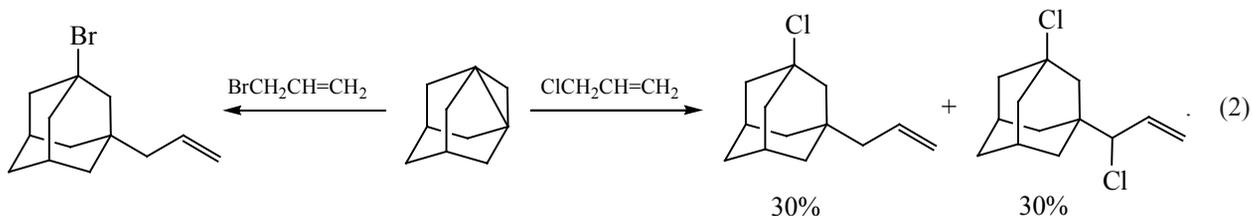
органическом синтезе [7]. Раскрытие внутрикаркасной напряженной связи под действием реагентов различной природы приводит к образованию в одну стадию 1,3-дизамещенных производных адамантана с практически количественным выходом продуктов реакции [7].

Так, например, взаимодействие 1,3-ДГА с гексахлорэтаном приводит к следующей трудноразделимой смеси продуктов (реакция (1)) [8, 9]:



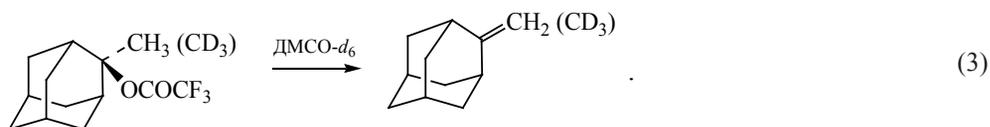
При взаимодействии 1,3-ДГА с хлористым и бромистым аллилами образуются продукты, содержащие двойную связь. При этом взаимодействие с бромистым аллилом явля-

ется селективным с разрывом связи C–Br; в случае же использования хлорпроизводного соотношение продуктов составляло 1:1 (реакция (2)) [8]:



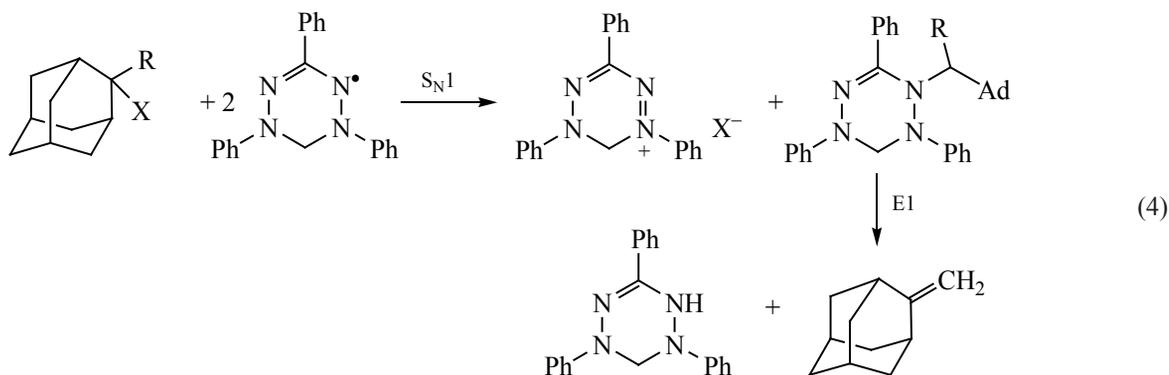
Значительно больше работ выполнено по синтезу неопределенных производных адамантана с экзотической двойной связью, например 2-мети-

ленадамантана. Так, в дейтерированном аналоге диметилсульфоксида ДМСО- $d_6$  при легком нагревании протекает следующая реакция (реакция (3)) [10]:



Гетеролиз 2-метил-2-хлорадамантана и 2-бром-2-метиладамантана в сульфолане в присутствии 1,3,5-трифенилвердазила приводит к образованию соли вердазилия и продукта

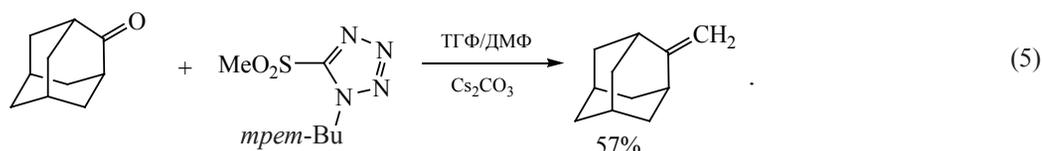
алкилирования, который разлагается до 2-метиленадамантана. При проведении реакции в среде бутанола олефин не образуется (реакция (4)) [11]:



X = Cl, Br; R = Me.

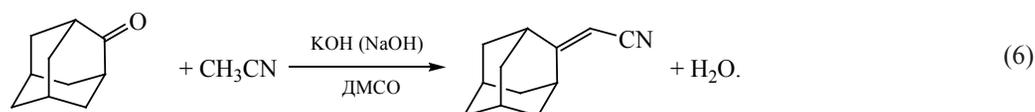
Производные 2-метиленадмантана могут быть получены из 2-адамantanона. Так, например, метиленадмантан может быть получен непосредственно из адамantanона с выходом 57%

при его взаимодействии с сульфеном [12] (реакция (5)):



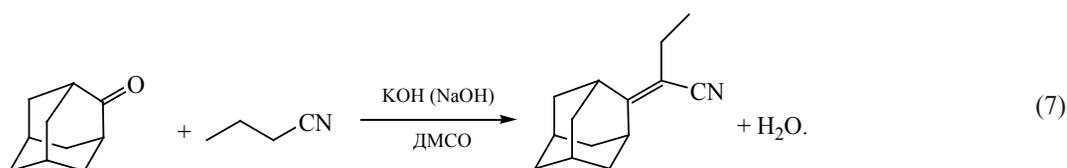
Одним из методов получения азотсодержащих производных адамantanона с экзоциклической двойной связью является конденсация адамantanона с ацетонитрилом в присутствии мелко раздробленного KOH и 18-краун-6 как катализатора [13]. Данный метод отличается высокой стоимостью и труднодоступностью реагентов. Возможна замена 18-краун-6 на диметилсульфоксид, при этом выход

продукта близок к количественному. Проведение гетерофазной реакции в отсутствие ДМСО уменьшает выход продукта до 70%. Замена на более доступный гидроксид натрия также позволяет получить продукт с количественным выходом, однако при этом необходим ДМСО в качестве соразтворителя (в его отсутствие выход падает до 30–40%) (реакция (6)).



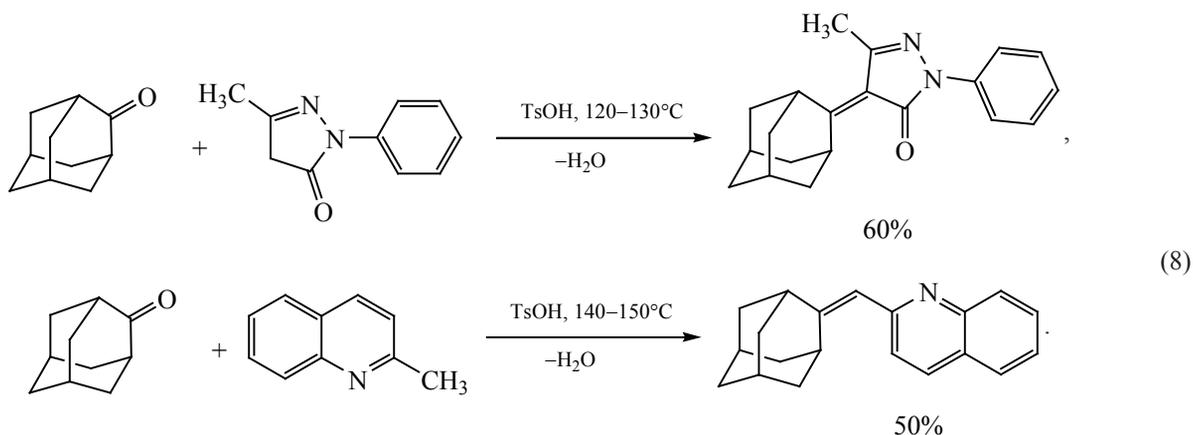
По аналогичной методике был осуществлен синтез 2-(2-адамантилиден)-

бутиронитрила из адамantanона с выходом 65% (реакция (7)) [13]:



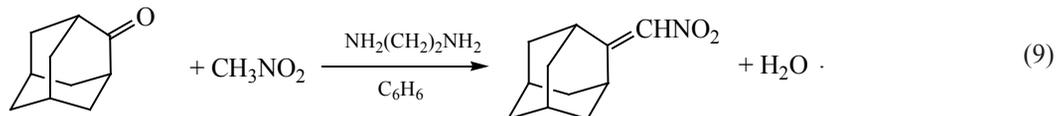
Помимо нитрилов, конденсацией с адамантаном удается синтезировать соединения с подвижными протонами около атома углерода, используя в качестве катализатора толуолсульфокислоту (реакция (8)). При температуре выше 120°C при прове-

дении реакции конденсации адамантанона с 3-метил-N-фенилпиразолидин-5-оном в отсутствие катализатора продукт образуется с выходом 90%. Восстановлением данных продуктов можно получить соответствующие амины [13].



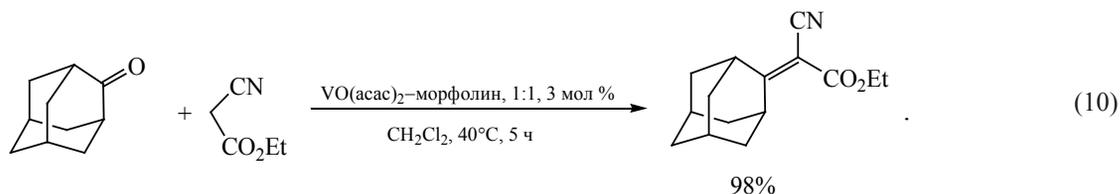
В работе [14] описано получение адамантилнитрометилена с достаточно высоким выходом в 90% из адамантанона и нитромета-

на в присутствии этилендиамина с использованием бензола в качестве растворителя (реакция (9)):



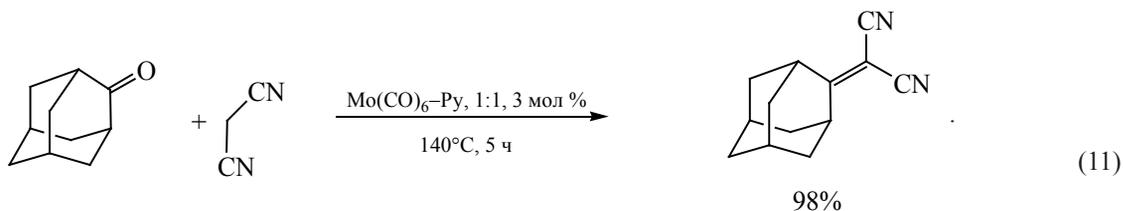
2-Адамантилиденэтилцианоацетат с количественным выходом можно получить путем взаи-

модействия адамантанона с этилцианоацетатом с катализатором VO(асас)<sub>2</sub> (реакция (10)) [15]:

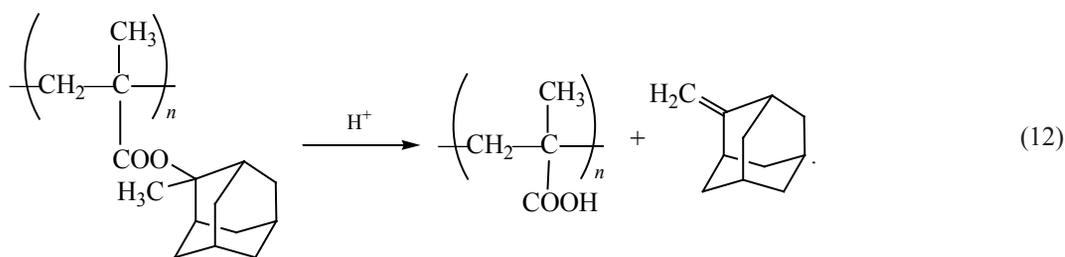


Также проведена аналогичная реакция с малонитрилом при использовании в каче-

стве каталитической системы Mo(CO)<sub>6</sub>-Py [15] (реакция (11)).

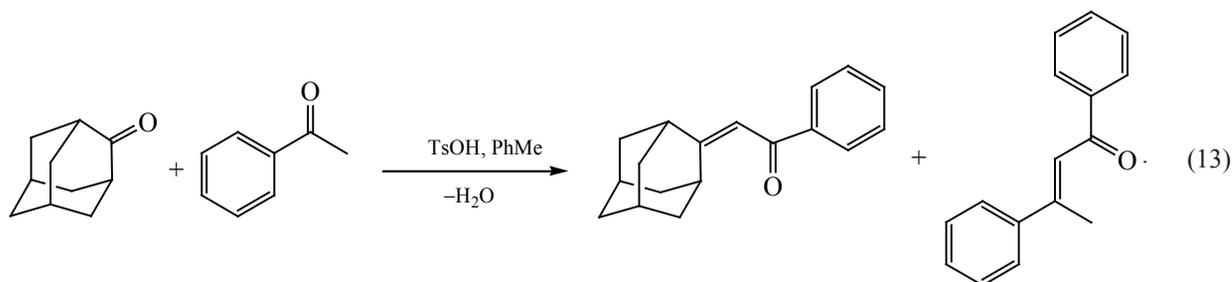


В результате кислотного гидролиза поли-2-метил-2-адамантиловый эфир разлагается с образованием 2-метиленадамантана (реакция (12)): [16]



Изучена реакция адамантанона с ацетофеноном в растворе толуола при кислотном катализе и мольном соотношении адамантанона к ацетофенону 1:1 при температуре 110°C. Продолжительность реакции составила 16–18 ч. В ходе реакции выделяется

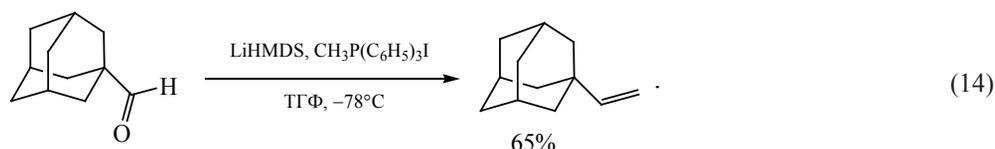
эквивалентное количество воды. Выход 2-адамантилиденацетофенона составил 45%. Катализ гидроксидом калия приводит к таким же продуктам реакции [17], и выход конечного продукта не превышает 50% (реакция (13)):



В ходе анализа литературных данных было отмечено, что большое внимание исследователей, занимающихся химией адамантана, уделяется вопросам синтеза производных, содержащих двойную связь в боковой цепи. Среди углеводородов этого типа особый интерес представляют виниладамантаны [18]. За последние 15 лет было разработано

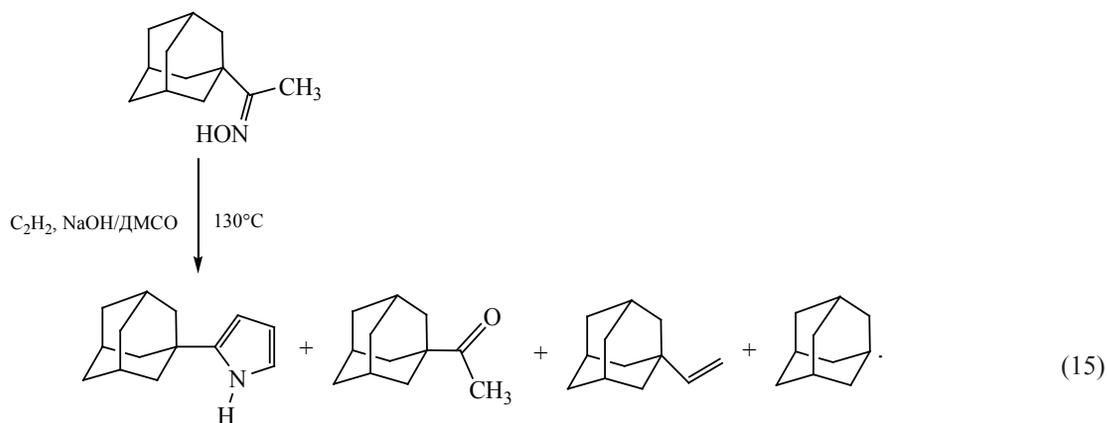
несколько методов получения 1-виниладамантана и его производных.

Так, например, виниладамантан может быть синтезирован с выходом 65% из адамантан-1-карбальдегида в среде тетрагидрофурана путем взаимодействия со смесью иодида метилтрифенилфосфония и бис(триметилсилил)амида лития LiHMDS (реакция (14)) [19]:



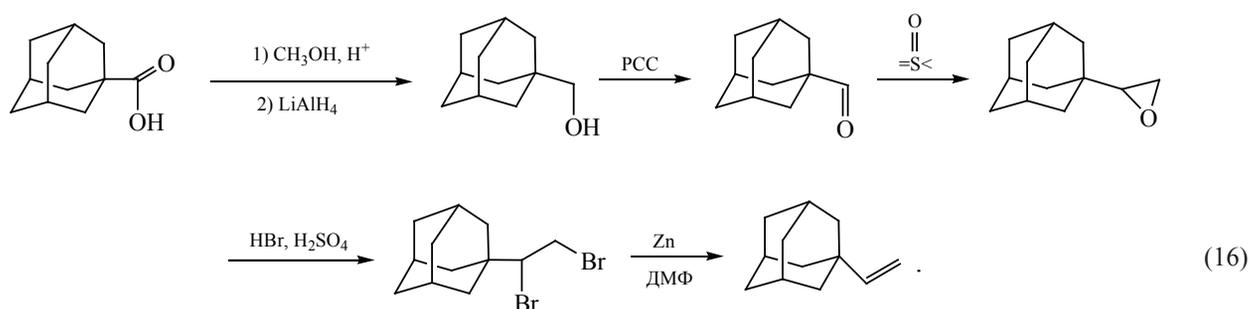
Целевой продукт может быть также получен в среде NaOH/диметилсульфоксид (ДМСО) из оксима 1-ацетиладамантана при добавлении к нему ацетилена. Реакцию проводили в течение 4 ч при давлении 0.1 МПа и температуре реакционной сме-

си 130°C (реакция 15) [20]. В ходе анализа среди продуктов реакции были обнаружены виниладамантан, 1-ацетиладамантан, адамантан и 2-(1-адамантил)пиррол в соотношении 3:7:1:6 (газо-жидкостная хроматография):



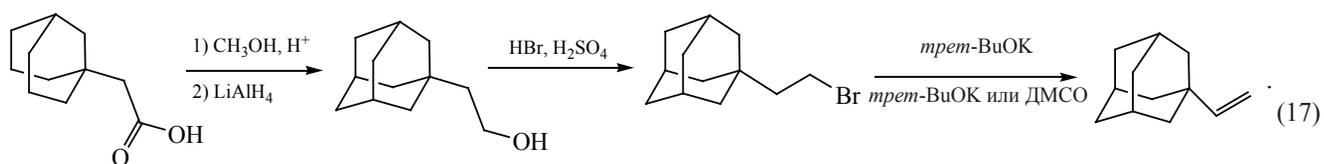
Виниладамантан также может быть боновой или адамантилуксусной кислоты [21] получен в несколько стадий из адамантанкар-

(реакция (16)).



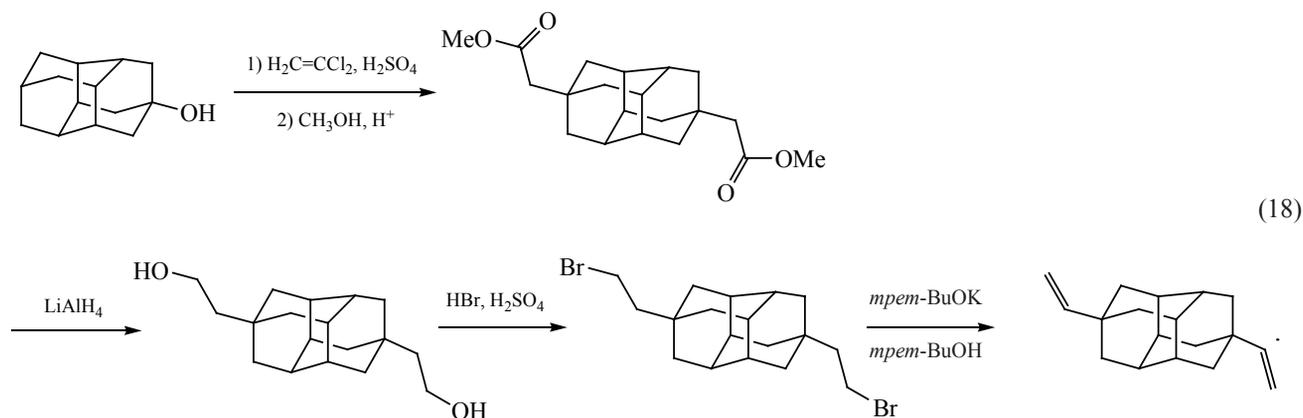
Согласно первой методике, получение целевого продукта проводят восстановлением карбоновой кислоты до соответствующего спирта, который затем превращается в альдегид. Из альдегида, в свою очередь, получают оксиран, из которого в условиях избытка  $\text{HBr}$  образуется дибромид. Дебромированием последнего порошком  $\text{Zn}$  в диметилформамиде ( $\text{DMF}$ ) получают 1-виниладамантан с выходом 54 % (относительно карбоновой кислоты). Недостатком метода являются нестабильность альдегида, а также необходимость проведения последней реакции при повышенной температуре [21].

Согласно второй методике, адамантилуксусную кислоту восстанавливают до спирта, взаимодействие которого с 45%  $\text{HBr}$  в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в качестве катализатора приводит к образованию соответствующего бромид. На всех указанных выше стадиях продукты образуются почти с количественными выходами. Целевой продукт получают дегидробромированием калиевого алкоголята *трет*-бутилового спирта в  $\text{DMSO}$  или же *трет*-бутиловым спиртом с выходом соответственно 90% [21] (реакция (17)).



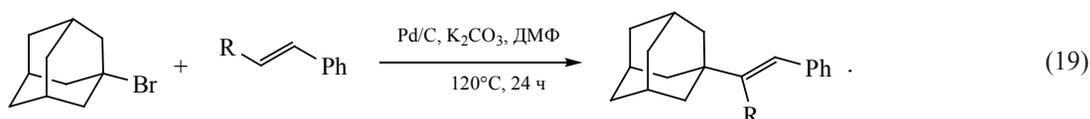
Аналогичным образом можно получать адамантаны с двумя винильными заместителями, которые могут

использоваться в качестве нанопроволок для связывания контактных поверхностей полупроводников (18).



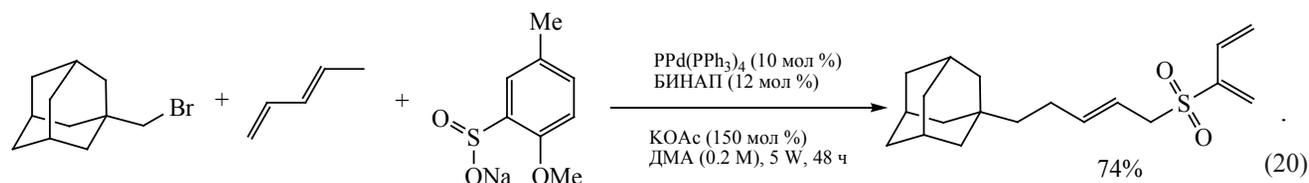
Для этих целей, например, применялся диметилэфир 4,9-адамантандиуксусной кислоты, образующийся при взаимодействии 4,9-дигидроксиадамантана с  $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$  в сернокислой среде. Эфир восстанавливают до соответствующего спирта и подвергают последовательному гидробромированию и дегидробромированию, что позволяет получить 4,9-дивиниладамантан с выходом 73%

[21]. При использовании палладия в качестве катализатора взаимодействие 1-бромадамантана со стиrolами сопровождается образованием с хорошими выходами непредельных продуктов присоединения [22]. В этой реакции были изучены многие реагенты – олефины, производные бензола, гетероциклопентадиены и другие (схема (19)):



Используя катализаторы на основе палладия [23] и трифенилфосфины, было проведено алкилирование 1-бромметиладамантана по Хеку (1,3-пентадиеном при использовании тетра-

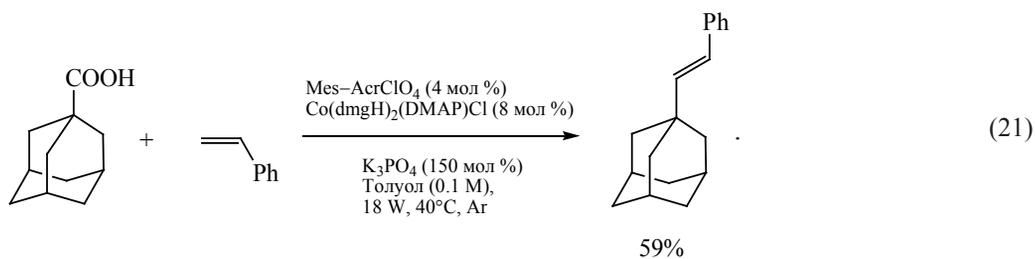
кис(трифенилфосфин)палладия в качестве катализатора с образованием ((E)-5-(2-метокси-5-метилфенил)сульфонил)пент-3-ен-1-ил)адамантана (реакция (20)):



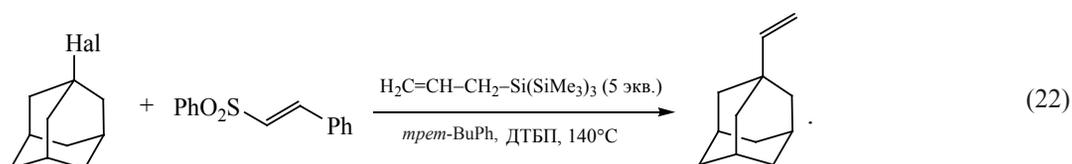
К аналогичным продуктам также приводит взаимодействие со стиrolами в присутствии других, например, кобальтовых катализаторов. В этом качестве можно использовать  $\text{CoCl}_2$  с  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$  в эфире [24]. Выход конечного продукта из 1-бро-

мадамантана при температуре 20°C составляет 87%, а из 1-хлорадамантана при 35°C – 90%.

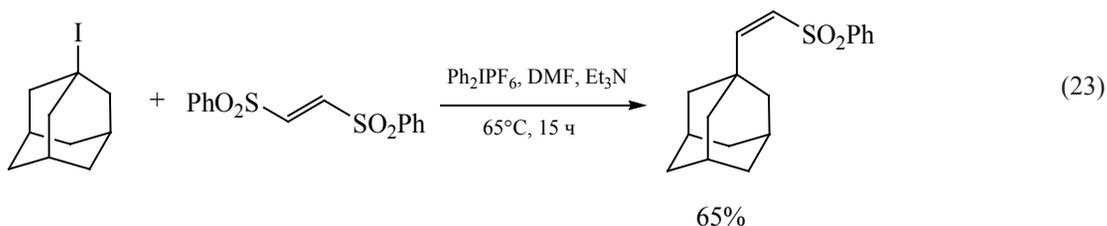
В реакцию Хека также могут вступать и карбоновые кислоты. Таким образом получают 1,2-дизамещенные алкены [25]. В качестве продукта образуется 1-стириладамантан с выходом 59% (реакция (21)):



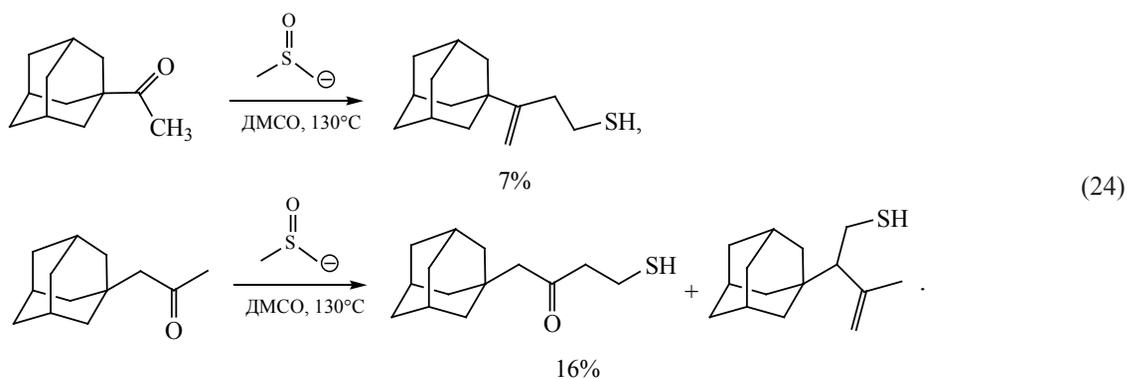
При взаимодействии бром- или иодадамнтана [26] (реакция (22)):  
с винилсульфоном также образуется этот продукт



Алкенилирование (или винилирование) галоген-производных адамантана с винилдисульфонами также, как и в случае моносульфонов [26], позволяет получить продукт – 1-(2-фенилсульфонил)винил адамантан с высоким выходом [27] (реакция (23)):



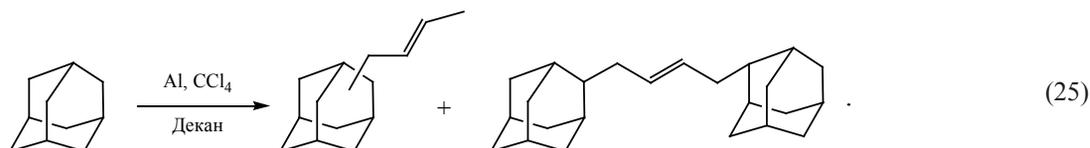
Ненасыщенные тиолы адамантана могут быть получены при взаимодействии кетонов с димсил-натрием [28] (натриевая соль ДМСО) в растворе ДМСО при температуре 125–130°C. Выходы продуктов небольшие из-за влияния стерического фактора (реакция (24)):



Диэтил-1-(1-адамантил)-2-бромэтиленмалонат и диэтил-1-(1-адамантилметил)-2-бромэтиленмалонат получены с выходами в 82% и 66% соответственно из бромкетонов при алкилировании по Коупу в присутствии ацетата аммония и каталитического количества уксусной кислоты [29].

Из работы [30] следует, что непредельные производные адамантана образуются при алкилирова-

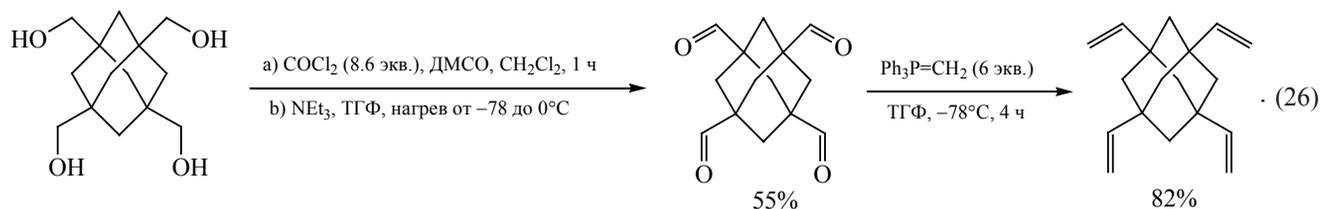
нии адамантана не только олефинами, но и парафиновыми углеводородами. В качестве катализатора, например, может быть использован комплекс алюминия с  $\text{CCl}_4$ . При таком подходе алкилирование адамантана деканом сопровождается образованием непредельных продуктов: 2-(2-бутен)-адамантана с выходом 8% и 3-(2-бутен)-адамантана – с 5.4%, 1,4-ди-(адамантил)-бутена-2 – с 12% (реакция (25)):



В случае использования изооктана или этилена об образовании алкенов не сообщается (были обнаружены только алканы и хлорпроизводные).

В работе [31] описан метод получения 1,3,5,7-тетраэтиниладамантана с выходом 82%. Особенность

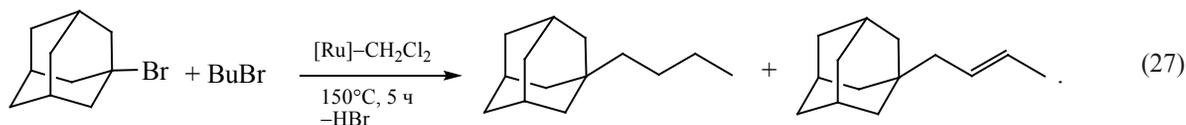
этого соединения в том, что структурные звенья в кристаллической форме обладают симметрией  $\text{C}_2$ . Все четыре винильных группы находятся в заслонной конформации, т.е. значение одного из торсионных углов  $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}$  близко к нулю (схема (26)):



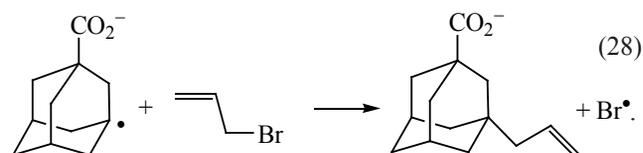
Как следствие, длина связи  $\text{C}-\text{C}$  в ядре адамантана укорачивается по сравнению с незамещенным тетраэдрическим адамантаном (1.531 и 1.541 Å соответственно) [31].

1-Бромадамантан при алкилировании алкилга-

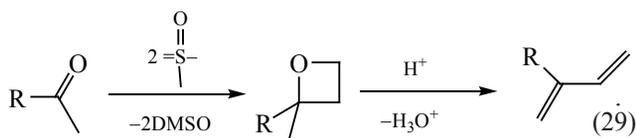
логенидами (например, *n*-бутилбромидом) образует, наряду с 1-*n*-бутиладамантаном, 1-бут-2-ениладамантан (выход 25%). При этом соотношение продуктов составляет 3:1 соответственно (реакция (27)) [32]:



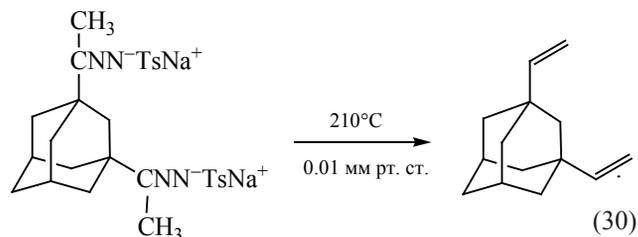
При взаимодействии анион-радикала 3-карбоксилато-1-адамантила с аллилбромидом возможно образование соответствующего непредельного производного [33]. Однако, реакция протекает достаточно медленно (реакция (28)):



Известен способ получения 1,3-диеновых производных (моно- и дизамещенных) адамантанов из соответствующих оксетанов, получаемых из кетонов, при избытке метида диметилсульфония [34]. В качестве исходных соединений были использованы соответствующие производные адамантана, диамантана, триамантана, тетрамантана и даже пентамантана. Выходы соответствующих диенов составили от 68 до 98% (реакция (29), где R = адамантил-, диамантанил-, триамантанил-, тетрамантанил- и пентамантанил-):

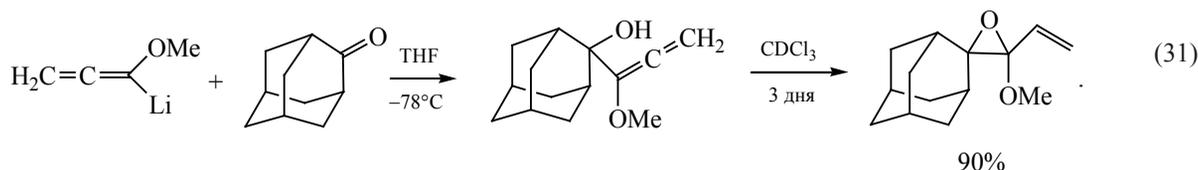


1,3-Дивиниладамантан можно получить в результате пиролиза натриевой соли 1,3-диацетиладамантан дитозилгидразона с выходом 42% [35] (реакция (30)):

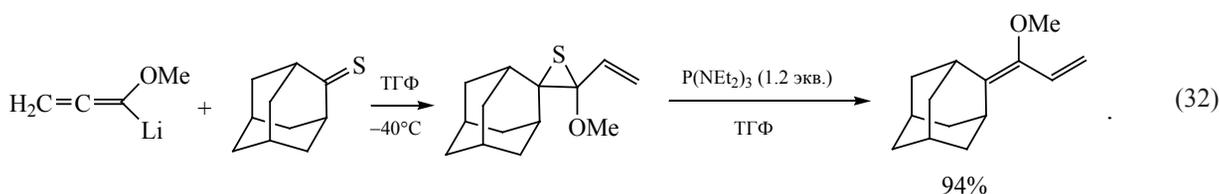


Следует отметить большие затруднения при получении диеновых производных с неопредельными заместителями у одного атома углерода, например, 2,2-дивиниладамантана. Данные синтезы, как правило, являются многостадийными и сопровождаются небольшими выходами целевых продуктов [36].

Взаимодействием адамантанона с метоксиалленом можно синтезировать неопредельный продукт с выходом 95%. Реакцию проводят в тетрагидрофуране при  $-78^{\circ}\text{C}$ . Полученный интермедиат может циклизоваться даже в дейтерированном растворе ацетона [37] (реакция (31)):

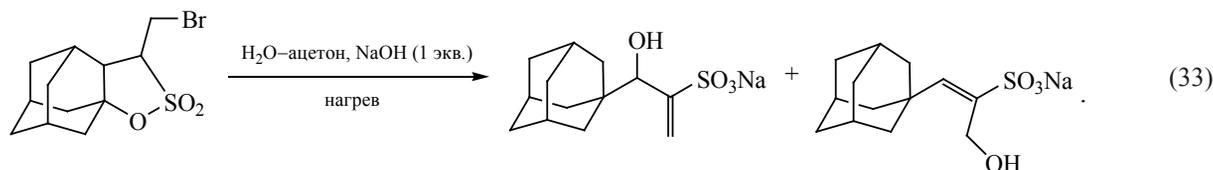


Из тиокетона можно получить метоксизамещенное неопредельное производное [37] (реакция (32)):



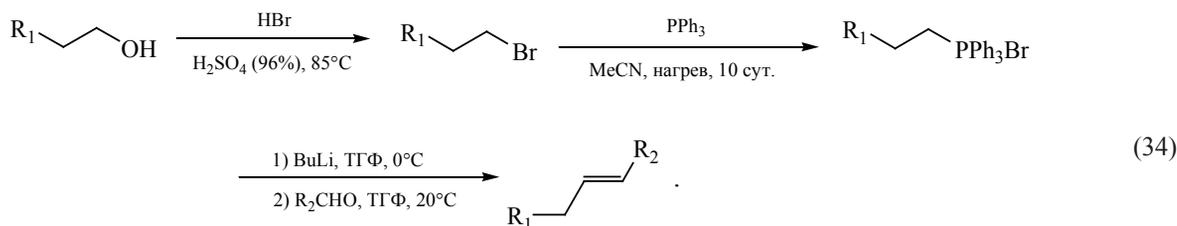
Сульфопроизводные адамантана представляют большой практический интерес. В литературе описан возможный метод получения сульфамидов из

бромсультона в среде водного ацетона при взаимодействии с гидроксидами щелочных металлов [38] (реакция (33)):



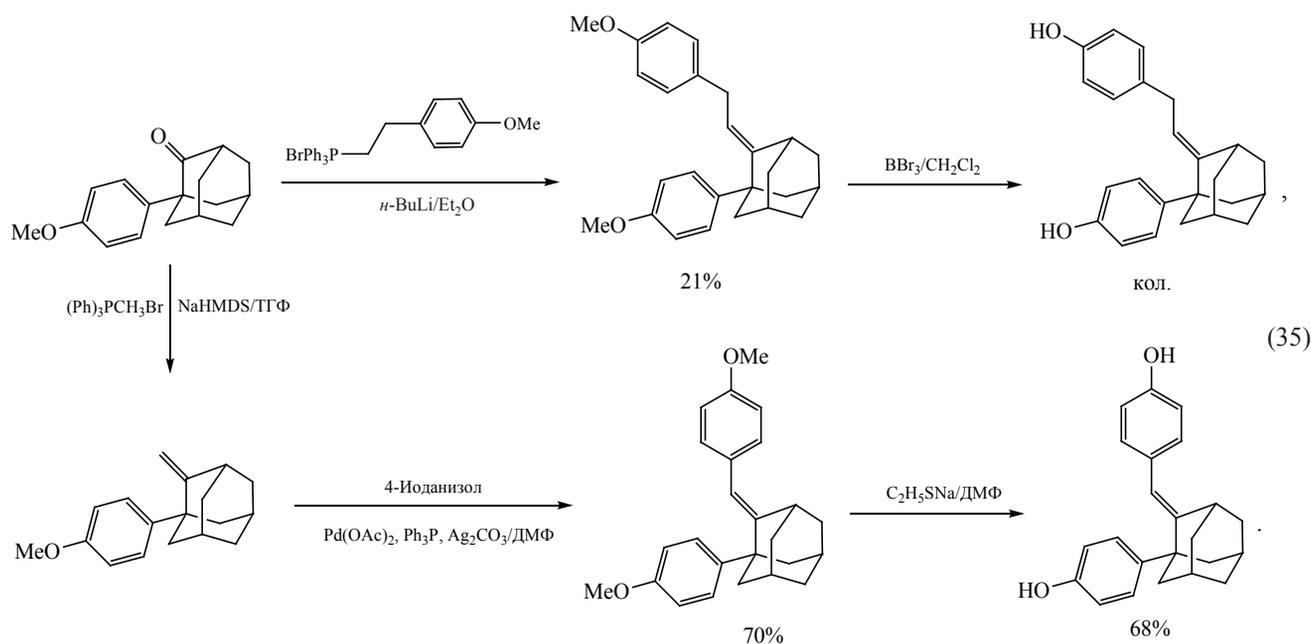
Реакцией Виттига получили 1-[(*Z,E*)-3-фенилпроп-2-ен-1-ил]адамантан и 1-[(*Z*)-3-фенилпроп-1-ен-1-ил]адамантан (реакция (34))

из спирта в 4 стадии с выходами 54 и 36%, соответственно (реакция (34), где R = Ad, Ph) [39]:



Примером получения непредельного производного адамантана по реакции Виттига может служить реакция адамантанона с бромидом 4-метоксифенилтрифенилфосфония. Она приводит к образованию рацемической смеси изомеров 1-(4-метоксифенил)-2-[2-(4-метоксифенил)этил-

иден]адамантана с выходом 21%. При проведении этой же реакции Виттига, но с бромидом метилтрифенилфосфония, образуется с количественным выходом 1-(4-метоксифенил)-2-метиленадамантан (реакция (35)):

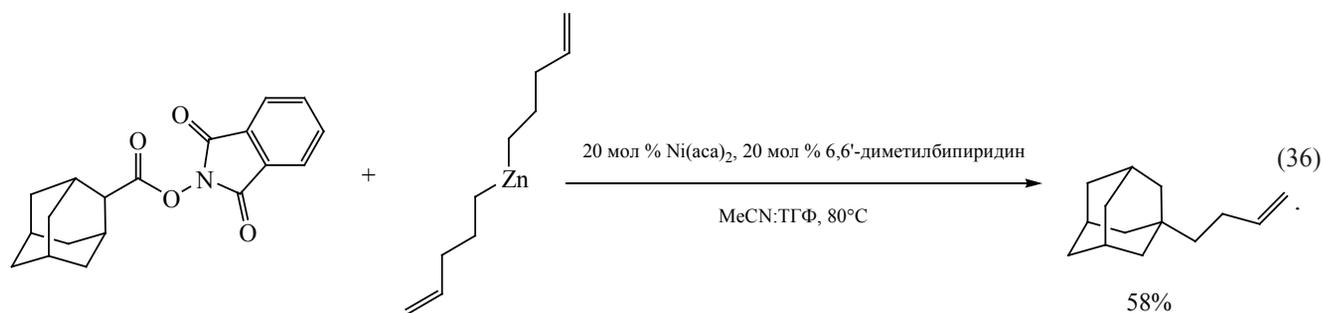


При дальнейшем использовании *E*-изомеров были получены (*E*)-2-(4-гидроксифенилиден)-1-(4-гидроксифенил)- и (*E*)-1-(4-гидроксифенил)-2-[2-(4-гидроксифенил)этилиден]адамантаны [40].

Реакция 2-(адамантан-1-ил)-бромэтана с гетероциклическими основаниями (хинолином и лутидинами) протекает с образованием соответствующих четвертичных солей, но при этом также протекает

конкурирующий процесс элиминирования гидрогалогенида с образованием алкена [41]. В случае 2,6-лутидина не удается получить соль, в реакционной смеси присутствует только алкен (с выходом 90%). Вероятно, этот эффект связан с влиянием стерических факторов, обусловленных наличием двух метильных групп в *орто*-положении к атому азота органического основания.

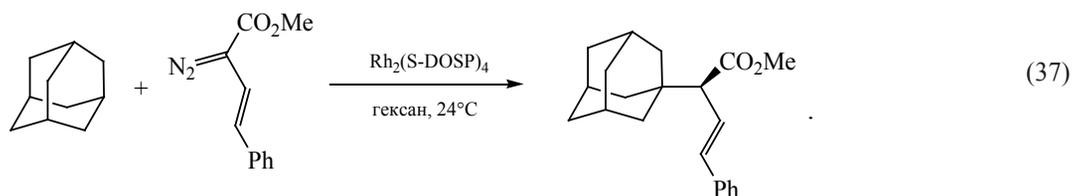
Известен фотохимический метод ввода аллильной группы. Последующим окислением полученных соединений можно получить важные в практическом отношении альдегиды и эпоксиды. Источником аллильной группы может быть 1,2-бис(фенилсульфонил)2-пропен. Согласно приведенным данным, присоединение происходит по радикальному механизму [42].



При проведении реакции кросс-сочетания в среде ацетонитрила с тетрагидрофураном при 80°C с использованием в качестве реагентов 1,3-диоксоизоиндолин-2-ил адамантан-1-карбоксилата, 6,6'-диметилбипиридина и ди(3-бутенил)цинка в качестве катализатора можно получить олефин с выходом 58% [43] (реакция (36)).

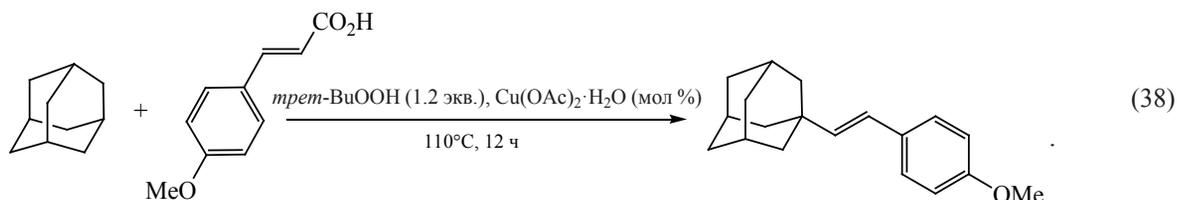
Для функционализации адамантана применяют комплексы родия, а именно тетракис[(S)-(N-додецилбензолсульфонил)пролинат]диродия  $Rh_2((S)-DOSP)_4$ , обеспечивающий разложение ме-

тиларилдизоацетата до карбена с дальнейшим их внедрением по третичной связи  $-CH$  в адамантане. Данная реакция служит примером стереоселективного синтеза [15] (реакция (37)).



Реакция адамантана с 4-метоксикоричной кислотой в присутствии медьсодержащих катализаторов сопровождается декарбоксили-

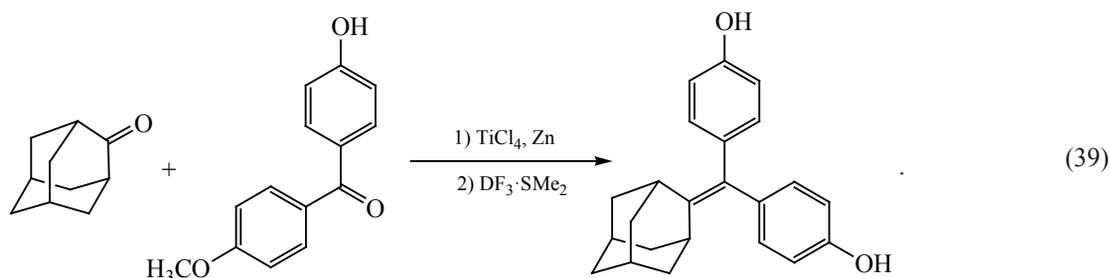
рованием с последующим алкенилированием с образованием (*E*)- $\beta$ -адамантилстирола [15] (реакция (38)):



Для получения непределных производных можно использовать реакцию галогенидаадамантанов с  $\beta$ -нитростиренами в присутствии триэтилборанов [44].

В статье [45] представлен метод получения

2-[бис(4-гидроксифенил)метилена]адаммантана из адамантанона (выход 54%), который может быть использован в качестве лиганда для эстрогенов ввиду достаточно высокой аффинности (степени сродства) лиганда к рецептору. Продукт образуется в виде рацемической смеси (реакция (39)):

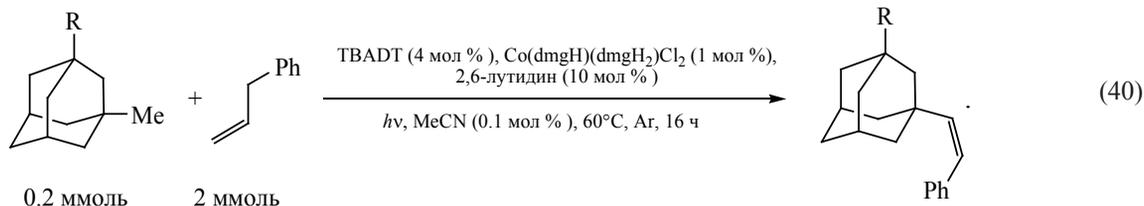


Биологическую активность также проявляют и соединения, в которых одна из гидроксильных групп заменена на эфирную, и соединения с экзотической двойной связью [46, 47].

Получение аллиладамантана из  $\alpha$ -амингалогенида в результате фотоактивации с использованием в качестве катализатора 2,4,5,6-тетракис(9H-карбазол-9-ил)изофталонитрила (4CzIPN) описано в работе [48].

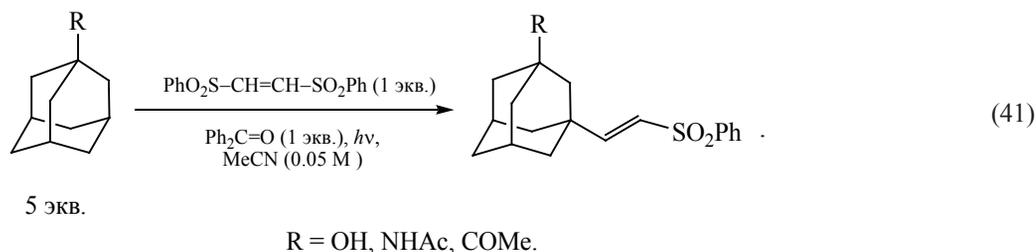
Непределённые производные адамантана возможно получить при помощи реакции непосредственного фотокаталитического алкилирования с высокой степенью селективности. Стратегия

синтеза состоит из прямого переноса водорода с алкана на фотокатализатор. Образовавшийся углеводородный радикал присоединяет алкен, а образовавшийся интермедиат связывается с комплексом кобальта. Фотовосстановлением последнего получают алкен. Непосредственное алкилирование 2-метиладамантана приводит к выходу двух региоизомеров с выходом 82% в соотношении 1.3:1. При использовании в качестве реагентов производных адамантана с группами-донорами электронов предпочтительно происходит синтез продуктов замещения третичного атома углерода, вероятнее всего из-за наличия стерического эффекта [49] (реакция (40)):



Фотохимическое алкилирование адамантана можно производить, используя в качестве реагентов бензофенон и 1,2-бис(фенилсульфонил)этилен

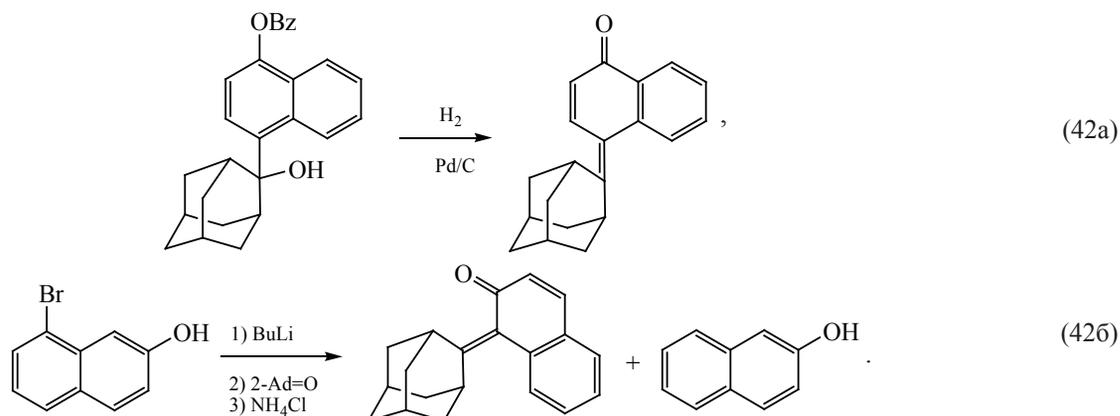
[50]. В отличие от [49], данный подход позволяет избавиться от металлических катализаторов. Выходы продуктов составили от 43 до 90% (реакция (41)):



Описаны методы синтеза непределённых производных (2-адамантил)нафталя с двойной связью по вторичному, а не третичному, атому углерода адамантана. Этот процесс осуществляется либо

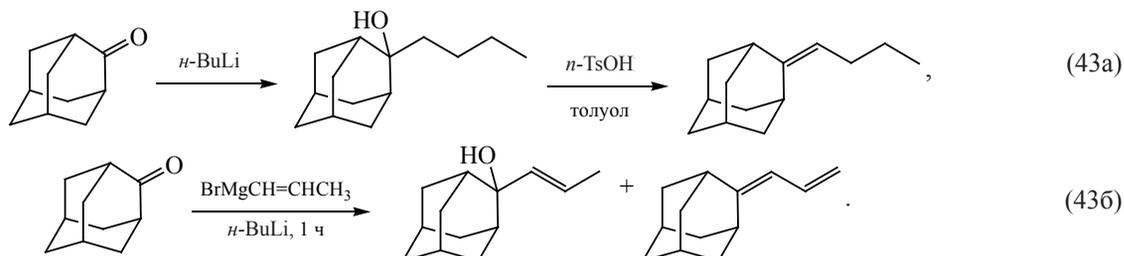
восстановлением 1-бензилокси-4-(2-гидрокси-2-адамантил)нафталина (продукт 4-(2-адамантиден)нафтален-1(4H)-он, выход 83%), либо из кетона при добавлении 1-бром-2-гидрокси-нафталина [51]

(продукт – 1-(2-адамантилиден)нафтален-2(1H)-он, выход 48%) (реакции (42a) и (42b)):



Взаимодействием с *n*-бутиллитием и дальнейшей реакцией образовавшегося спирта с *n*-толуолсульфокислотой с выходом 97% образуется 2-бутилиденадамантан [52] (реакция (43a)). С другой стороны, взаимодействие адамантанона с ре-

активом Гриньяра приводит к образованию трудно разделяемой смеси 2-пропенил-2-адамantanола и 2-аллилиденадамантана, которая не подвергалась разделению (реакция (43б)):

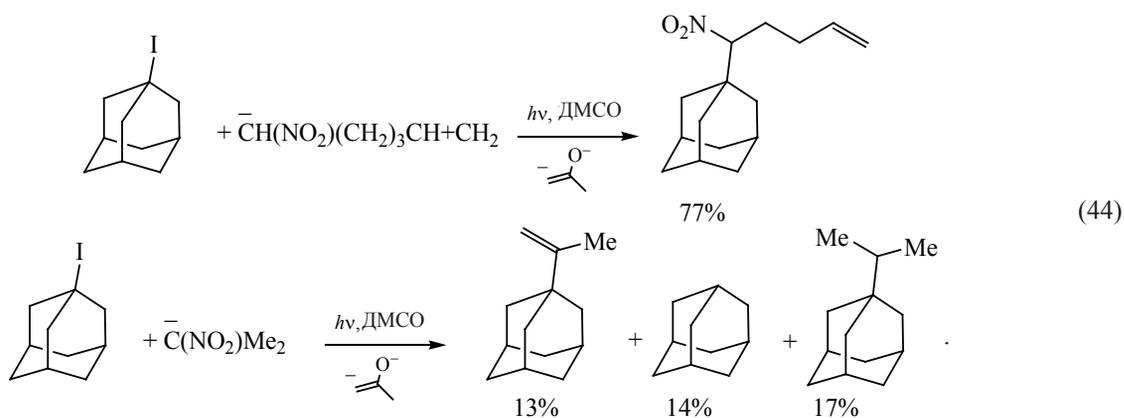


Дальнейшим дегидрированием смеси *n*-толуолсульфокислотой можно добиться олигомеризации 2-аллилиденадамантана.

1-Адамантилуксусная кислота способна подвергаться автоацилированию в трифторуксусном ангидриде при использовании в качестве катализатора трифторметансульфокислоты. Подобным образом можно получить с количественным выходом

стерически затрудненный 1-адамантил(1-адамантилацетил)кетен [53].

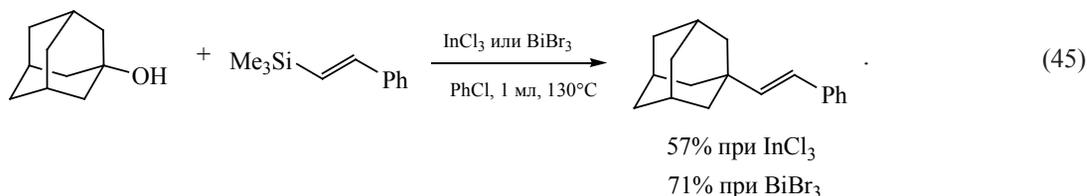
Непредельные нитропроизводные адамантана получают фотохимической реакцией 1-иодадамантанов с анионами соответствующих первичных или вторичных углеводов, содержащих нитрогруппу в присутствии анионов ацетона в енольной форме [54] (реакция (44)):



В темноте иодадамантан взаимодействует с 2-нитропропаном и ионом ацетона в енольной форме также с образованием олефина, а не спирта.

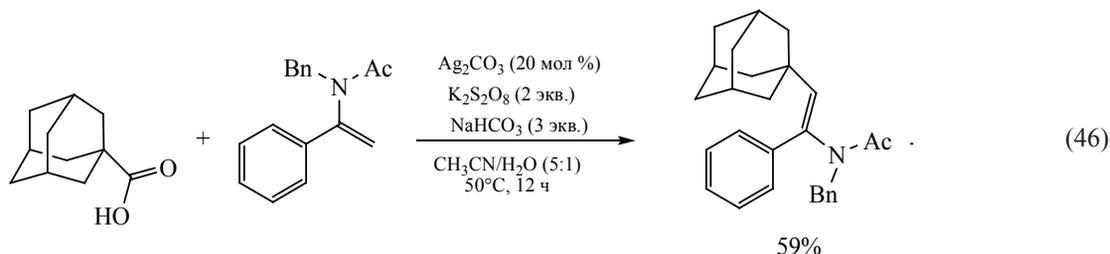
Галогениды индия или висмута могут выступать в качестве катализаторов в реакциях присое-

динения алкенилсиланов к спиртам с образованием соответствующих алкенов, при этом отсутствует необходимость в использовании каких-либо других активаторов [55] (реакция (45)):



В работе [56] описан метод получения N-((E)-2-((1S,3S)-адамантан-1-ил)-1-фенилвинил)-N-бензилацетамида при взаимодействии ада-

мантанкарбоновой кислоты с енамидами. Производное карбоновой кислоты выступает в качестве алкилирующего агента (реакция (46)):



Фотоокислительное взаимодействие N-ацилосифталимидов, которые предварительно получают из карбоновых кислот, с винилгалогенидами (с α-бромметилстиролом), позволяет получить с выходом 71% непредельное соединение 1-(2-фенилаллил)адамантан [57].

Недавно был представлен метод синтеза непредельных производных адамантана из эфиров борной кислоты по реакции Цвайфеля [58]. Благодаря этому подходу удается получать продукты с высокими выходами без использования соединений переходных металлов в качестве катализаторов.

#### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА

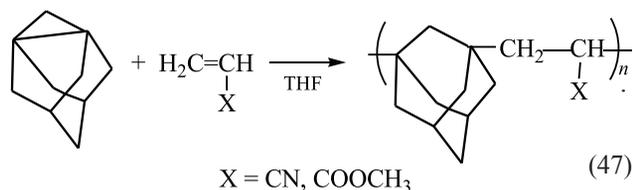
Реакции полимеризации непредельных производных адамантана, приводящие к получению высокомолекулярных соединений, весьма часто используются для получения практически важных продуктов. Действительно, полимеры на ос-

нове производных адамантана характеризуются повышенной термостойкостью, устойчивостью к окислению, гидролизу, к воздействию света, растворителей и рядом других полезных свойств. По этой тематике опубликован цитируемый ранее обзор [16], в котором подробно изложены современные методы синтеза и направления практического применения разнообразных полимеров на основе адамантана. Поэтому мы рассмотрим лишь некоторые основные положения проблемы и результаты новых исследований, которые показывают важную роль этих соединений в развитии различных направлений науки и техники.

Реакции полимеризации, приводящие к получению высокомолекулярных соединений, являются самым очевидным продолжением в последующих химических превращениях непредельных производных адамантана. При этом основные закономерности этих превращений являются общими для большинства известных мономеров и описаны в научно-технической литературе, посвященной

химической технологии полимерных материалов. Поэтому важным достижением в этой области химии непределенных соединений адамантанов является материаловедческое направление, в основе которого лежит получение новых материалов с уникальными свойствами.

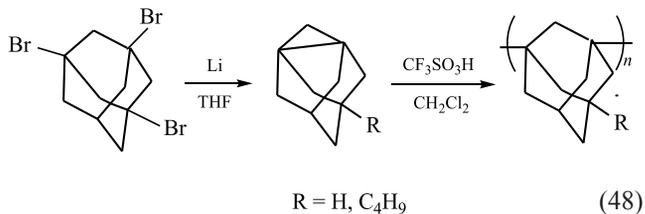
Так, например, 1,3-дегидроадамантан без инициатора или катализатора сополимеризуется с электронодефицитными винильными мономерами, такими как акрилонитрил и метилакрилат. В результате образуются полимеры, содержащие в главной цепи адамантан-1,3-диильные фрагменты. Данные вещества обладают повышенной термической стабильностью по сравнению с полиакрилонитрилом и полиметилакрилатом. В зависимости от условий проведения реакции и строения реагентов полимеры образуются с выходами 28–88% [16, 59] (схема 47):



При этом реакция взаимодействия 1,3-дегидроадамантана с изобутилвинильным эфиром или стиролом в таких же условиях не проходит

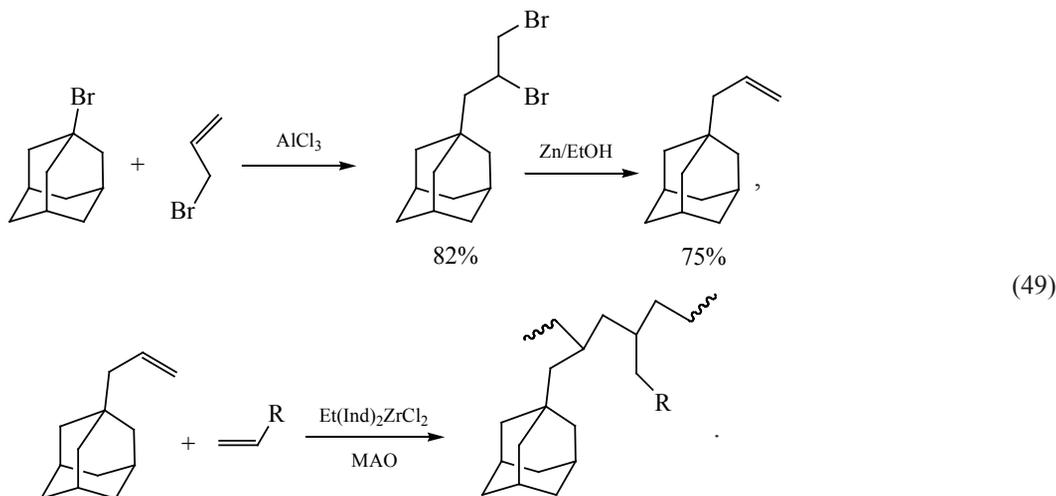
Осуществлены синтезы гомополимеров на основе 1,3-дегидроадамантана и его бутильного про-

изводного в условиях катионной полимеризации (реакция (48)):



Исходный дегидроадамантан синтезировали по реакции 1,3-дибромадамантана, 5-бутил-1,3-дибромадамантана, 5,7-дибутил-1,3-дибромадамантана с литием в тетрагидрофуране при комнатной температуре. В случае синтеза поли-1,3-адамантана выход конечного продукта составил 95%, однако полученное соединение не растворимо в органических растворителях. При этом полимер на основе бутильного производного продемонстрировал хорошую растворимость в хлороформе и тетрагидрофуране [60]. В зависимости от строения использованного мономера и концентраций реагентов выход бутильных полимеров составил 52–89%.

Значительный практический интерес представляют работы по изучению реакции полимеризации 3-(1-адамантил)пропена с этиленом, пропиленом, 1-пентеном, 4-метил-1-пентеном, 1-гексеном и 1-октеном [61]. Процесс образования сополимеров протекает согласно реакции (49), например:

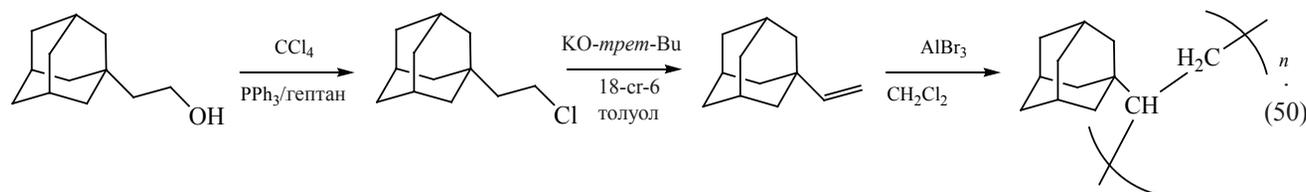


При определенных условиях конечные продукты сополимеризации могут быть получены с выходами от 50 до 88%.

Полимеризация 1-аллиладамантана при использовании в качестве катализатора хлорида этиленбис(1-инденил)циркония в присутствии ме-

тилалюмоксана в толуоле позволяет получить полиаллиладамантан [16]. Влияние адамантильного заместителя на свойства полимера можно проследить на примере изменения температуры стеклования образующегося материала ( $T_{\text{стекл.}}$ ). Например, для полипропилена она составляет  $0^{\circ}\text{C}$ , а для полиаллиладамантана равна  $235^{\circ}\text{C}$  [16].

Анионная сополимеризация 2-(1-адамантил)-1,3-бутадиена и изопрена в циклогексане при  $40^{\circ}\text{C}$  с *втор*-бутиллитием была подробно исследована в работе [62]. Особенностью данного процесса является наличие в исходных мономерях 1,4-диеновых структур. В отличие от гомополимеризации диенов, добавление адамантильных заместителей приводит к увеличению выхода полимеров с присоединениями по положениям 1 и 4, причем это наблюдается даже в таких умеренно полярных растворителях, как тетрагидрофуран.



Полученные материалы могут найти применение в оптике из-за высокой прозрачности и большого значения показателя преломления. Исходный мономер (виниладамантан) синтезировали из 2-гидроксиэтил-1-адамантана. При катионной полимеризации виниладамантана было отмечено, что молекулярная масса образовавшегося полимера зависит от температуры процесса. Так при  $0^{\circ}\text{C}$  среднечисленная молекулярная масса полимера составила  $390$  г/моль (среднемассовая –  $550$  г/моль) при выходе продукта  $55\%$ . В то же время, при температуре  $-78^{\circ}\text{C}$  среднечисленная молекулярная масса конечного продукта была равна  $400$  г/моль (среднемассовая –  $610$  г/моль) при выходе полимера  $78\%$ . В ходе проведенных исследований было отмечено, что поливиниладамантан имеет большее значение коэффициента преломления по сравнению с сополимерами на основе метакрилатов [64]. Близкие по строению мономеры и полимеры могут быть получены при взаимодействии 1-адамантанола с изопропиловым спиртом в присутствии серной кислоты [65].

В работе [63] представлен синтез адамантансодержащих полиенаминитрилов. Введение в структуру конечного продукта адамантильной группы обеспечивает повышение температуры стеклования полимера, повышает растворимость и стабильность по отношению к окислению при нагревании. Введение подобных объемных групп дополнительно позволяет обеспечить снижение мобильности, ингибируя таким образом дальнейшую полимеризацию. Образовавшиеся полимеры продемонстрировали хорошую растворимость в полярных апротонных растворителях (ДМФА, ДМСО, *N,N*-диметилацетамид, *N*-метил-2-пирролидон).

Синтез полимеров адамантана и диамантана на основе метакрилатов и виниладамантанов был изучен в работе [64] (реакция (50)):

В работе [66] проведено исследование полимеризации с раскрытием кольца у 1,3-дегидроадамантана, 5-бутил-1,3-дегидроадамантана и 5,7-дибутил-1,3-дегидроадамантана при различных условиях. Так с количественным выходом получены поли-1,3-адамантаны, например, при термической полимеризации 5-бутил-1,3-дегидроадамантана в отсутствие инициатора. При радикальной полимеризации этого же мономера в *n*-гептане с добавлением в качестве инициатора  $\alpha,\alpha'$ -азобисизобутиронитрила олиго-5-бутил-1,3-полиадамантан образуется с выходом  $20\%$ . При этом полученный олигомер, согласно данным ИК-спектроскопии, содержал CN-группу, характерную для использованного инициатора. В ходе исследований не было найдено подтверждений анионной полимеризации. Например, с *n*-BuLi в *n*-гептане и магнийфенилхлоридом в тетрагидрофуране полимеры из представленных производных 1,3-дегидроадамантана не образовывались. В случае добавления брэнстедовских кислот, например, трифторметансульфокислоты (TfOH), при  $30^{\circ}\text{C}$  катионная полимеризация

протекала достаточно легко и полимеры образовывались с выходом более 70% [66]. Аналогичная картина наблюдалась и при полимеризации дегидроадамантана с другими алкильными заместителями [67].

Получены и исследованы 3,10-бис(2-адамантилиден)диамантан, 3-(2-адамантилиден)диамантан, 1,3-(бис-4-диамантил)проп-1-ен и другие олигомеры адамантана и диамантана, содержащие двойные связи между структурными единицами и полученные на поверхности Si/SiO<sub>2</sub> [68].

Результаты исследования катионной полимеризации 1-виниладамантана в различных условиях с использованием разных катализаторов представлены в работе [69]. Для проведения синтезов использовали раствор виниладамантана в дихлорметане. Опыты проводились как при комнатной температуре, так и при -78°C. В качестве инициаторов полимеризации применяли AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub>, SbF<sub>5</sub>, TiCl<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>. При использовании тетрахлоридов титана и циркония в качестве конечных продуктов получали исключительно олигомеры. При температуре -78°C получали полимеры, растворимые в тетрагидрофуране, что связано с длиной образующейся полимерной цепи. Например, при этой температуре в случае использования 10 мол. % бромида алюминия средняя молекулярная масса образующегося вещества составляла 1500 г/моль, что соответствует 9–10 мономерным звеньям (при комнатной температуре молекулярная масса продукта составляла всего 540 г/моль). В случае использования в качестве катализатора SbF<sub>5</sub> при низкой температуре достигается выход продукта с наибольшей молекулярной массой ок. 2400 г/моль, что согласно данным гель-проникающей хроматографии соответствует 15 мономерным звеньям. Было установлено, что для получения высокого выхода полимера (90%) концентрация мономера должна составлять 0.33 моль/л. После проведения полимеризации адамантановые полимеры использовали для синтеза наноалмазов, который проводили под давлением при температуре 200°C во избежание разложения полимера. Для подавления образования графита применяли тетраметилгидразин. В результате были получены две группы наноалмазов: очень маленькие, менее 10 нм, и средние в 10–20 нм [69].

Недавно было показано, что 2-метиленадмантан подвергается только катионной олигоме-

ризации с образованием димеров. В то же время 2-аллилиденадамантан участвует в радикальной, катионной и анионной полимеризации [70].

В работе [71] проведен синтез мономера и получены олигомеры диенов, содержащих 1,3-адамантиленовый фрагмент из  $\alpha,\omega$ -диена при использовании катализаторов Граббса (выход продуктов от 50 до 74%). Полученные полимеры показали высокую термическую стабильность до температуры 450°C. В рассмотренном ряду при увеличении количества метиленовых фрагментов в цепи полимера увеличивается степень кристалличности продукта. Полимер с количеством метиленовых групп  $n = 10$  представлял собой аморфное вещество. Исходные диены для полимеризации можно также получить из цианопроизводных адамантана [72].

#### ПРИМЕНЕНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА

В химии адамантана в последние годы широко используются квантово-химические расчеты, позволяющие не только определить электронное строение промежуточных и конечных продуктов реакции, но и уточнить механизм их протекания. Такие расчеты наиболее перспективны при изучении превращений высших гомологов адамантана – диамантоидов, труднодоступных соединений, отличающихся высоким уровнем изомерии. В настоящее время важное внимание уделяется выяснению границ применимости современных квантово-химических методов для изучения высших углеводородов алмазоподобного строения.

Химические реакции адамантанов достаточно часто протекают через стадии образования соответствующих ион-радикалов с последующим их взаимодействием с реагентами. Вследствие этого большая часть первоначальных квантово-химических расчетов производных адамантана была посвящена именно изучению геометрического и электронного строения самих адамантанов, катионов и энергий их ионизации из адамантанов.

Так, в работах [73, 74] дано описание геометрического и электронного строения катион-радикалов адамантана, 1-алкиладамантанов (метил-, этил-, изопропил-, бутил-) и дегидроадамантанов в приближениях UBLYP/6-31G\* и UMP2/6-31G\*. В

[75] методом функционала электронной плотности (DFT) в приближении B3LYP/6-31G\* изучено геометрическое и электронное строение аналогичных структур, таких как нейтральные и заряженные алмазноиды более высокого порядка – ди-, три-, тетра-, пента- и гексаадамантаноиды.

Помимо изучения самих структур, в приближениях B3LYP/6-311++G(2d,p) и  $\omega$ B97X-D/6-311++G(2d,p) авторы работы [76] детально исследовали механизм диссоциации алмазана на ионы. Вычисленная адиабатическая энергия ионизации составила 852.9 кДж/моль (B3LYP/6-311++G(2d,p)), что ниже экспериментального значения 896.3 кДж/моль. Тем не менее, авторы отмечают, что вычисленный квантово-химическими методами потенциал ионизации не зависит от используемого приближения. В данной работе также исследовали теоретическими методами термодинамику реакций диссоциативной ионизации алмазана, протекающих через образование катиона  $C_{10}H_{16}^+$ . В некоторых случаях были обнаружены несколько возможных путей протекания химической реакции (например, при отрыве  $C_3H_6$ ).

На примере  $\sigma$ -катион-радикалов алмазана, твистана, норадамантана, кубана, 2,4-дегидроадамантана и протоадамантана показано, что наилучшее соответствие экспериментальных и рассчитанных теоретических адиабатических потенциалов ионизации достигается использованием функционала B3PW91 [77]. Геометрическое и электронное строение катион-радикалов хорошо согласуется при использовании теории возмущений и названных выше методов функционала плотности. Перечисленные методы дают приблизительно одинаковые значения длин связей и углов. Функционал B3LYP дает значение потенциала анодного окисления углеводородов, которое менее согласуется с экспериментом по сравнению с потенциалами, полученными с использованием теории возмущений второго порядка и функционалов B3PW91, M06-2X. При этом были использованы хорошо зарекомендовавшие себя базисы 6-31G(d), 6-311+G(d,p), 6-311+G(3df,2p), cc-PVDZ, cc-PVTZ.

Показано, что при оценке термодинамики простых реакций разрыва связи по Поплу с участием углеводородов (в частности, алмазана) наименьшие ошибки достигаются при использовании

функционала SVWN5 [78]. Например, ошибка в энергиях разрыва связи C–C при расчете с функционалом B3LYP может достигать до 59 кДж/моль в основном из-за неудовлетворительного описания внутримолекулярных взаимодействий, что неприемлемо для разветвленных углеводородов. В частности, при изучении изомеризации алканов функционалы электронной плотности приводят к предпочтительному образованию углеводородов нормального строения, а не разветвленных, что не соответствует экспериментальным данным [78].

Одним из уязвимых мест DFT является и неправильная оценка энергий полимеризации олефинов. Для устранения этого недостатка к функционалам электронной плотности добавляется расчет дисперсионных поправок (DFT-D), учитывающих экспериментальное слагаемое  $CR^{-6}$ . При исследовании поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) реакций полимеризации углеводородов показано, что наиболее популярный функционал B3LYP приводит к результатам, которые лучше по сравнению с другими функционалами согласуются с экспериментальными данными, чем при расчете без них [79].

Непредельные производные алмазана достаточно часто подвергаются оценке их термодинамической стабильности, а также расчету функций состояния с помощью современных методов квантовой химии. В частности, для определения энтальпии образования алмантилиденадамантана как с помощью теории возмущений MP2, так и многоуровневым методом G3 использовали гомодесмические<sup>1</sup> и изодесмические<sup>2</sup> реакции. Вычисленная таким образом энтальпия составила –183.3 кДж/моль (MP2) и –130.1 кДж/моль (G3), в то время как экспериментальное значение составляет –138 кДж/моль. Также в работе [80] в приближении MP2/6-311+G(d,p) получены оценки тепловых эффектов изодесмических реакций с участием нейтрального алмантилиденадамантана, соответствующего радикала и катиона, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными. Стоит отметить, что алмантилидена-

<sup>1</sup> С сохранением количества классических двухцентровых связей и неподеленных пар каждого типа в реагентах и продуктах.

<sup>2</sup> С сохранением количества химических связей каждого типа.

дамантан является примером углеводорода с достаточно большими внутренними межатомными расстояниями. Именно по этой причине авторы [81] изучали энергетические характеристики *E*- и *Z*-изомеров 1-метил-2-(1-метил-2-адамантиден) адамантана в приближении M06-2X/TZVP. Применялся и функционал X3LYP. Также оценивалось изменение энергии Гиббса в реакциях изомеризации. В данном случае M06-2X дает значения, близкие к рассчитанным значениям в приближении MP2/6-31G\*. Значения  $\Delta G$  равновесия в системе двух изомеров  $E \leftrightarrow Z$  составили 27.6 кДж/моль (X3LYP/TZVP), 24.2 кДж/моль (MP2/6-31G(d)) и 22.8 кДж/моль (M062X/TZVP).

Квантово-химические расчеты позволяют исследовать геометрическое и электронное строение веществ, которые не могут быть получены и охарактеризованы экспериментально. Например, в [82] детально изучена структура возможных триплетных 1,2-диенов. Расчеты проводились в приближениях UB3LYP/6-311+G(d,p) и UB97X-D3/6-311G(d) для триплетных состояний. В последнем базисе с использованием функционалов BP86-D3,  $\omega$ B97X-D, B3LYP и B3LYP-D3 так же изучена структура тетразамещенных бисадамантиленов [83] (радикалы – H, Me, *изо*-Pr, Ph, *трет*-Bu).

Помимо самих непредельных производных адамантана, достаточно много внимания в литературе уделено изучению электронного и геометрического строения, а также свойств олигомеров адамантанов, которые могут рассматриваться в качестве приближения для продуктов полимеризации непредельных производных адамантана.

Так, в [84] изучены олигомеры адамантана и диамантана с двойной связью между составляющими его фрагментами. Использовались такие методы расчета, как B3LYP, B3LYP-D3, M06-2X, MP2. В качестве базисов применяли 6-31G(d,p), 6-311+G(d,p), cc-pVDZ, cc-pVTz. Все методы незначительно переоценили длины связи на 0.01–0.02 Å. При определении потенциала ионизации посредством функционала B3LYP с дисперсионными поправками получают результаты, аналогичные полученным в расчете без поправок. Функционал MP2 переоценивает длины связи, а наиболее точные их значения получают с использованием функционала M06-2X. Экспериментальное значение адиабатического потенциала ионизации

2-(2-адамантиден)адамантана составило 704.3 кДж/моль, наиболее близкое к экспериментальному значению получили при использовании приближения M06-2X/6-31G(d,p) – 703.4 эВ. Разброс значений потенциала при использовании различных комбинаций базисов и методов составил от 678.3 кДж/моль (B3LYP-D3(BJ)/6-31G(d,p)) до 746.8 кДж/моль (MP2/cc-pVTZ).

В работе [85] проанализированы рамановские колебания кластеров, которые могут использоваться в качестве моделей наноалмаза. Длина связи углерод–углерод между мономерными звеньями составила в среднем от 1.56 до 1.71 Å. Дисперсионные взаимодействия вызваны межмолекулярными взаимодействиями поверхностных атомов водорода H...H. Расчеты производились в приближении PBE/def2-TZVP.

Известны примеры квантово-химического исследования кинетики и механизма реакций с участием непредельных производных адамантана. Стоит отметить работу по изучению механизма реакции изомеризации 1-[(*E*)-3-тиоцианопрор-1-ен-1-ил]-адамантана в 1-(1-изотиоцианопрор-2-ен-1-ил)адамантан. Расчет проводили в приближении B3LYP/6-311G++(2d,2p). Вычисленная энергия активации (83.9 кДж/моль) близка к ее экспериментальным значениям (88.1 кДж/моль), что подтверждает предложенный авторами механизм реакции [86]. Также в качестве примера можно привести исследование бромирования адамантиленадамантана [87] в приближении B3LYP/6-31G(d). В работе [88] исследовано электрофильное присоединение к алкенам, в частности, к производным 2-метиленадамантана. Оптимизация структур и поиск переходных состояний осуществлялись в приближениях B3LYP/6-31G\* и MP2/6-31G\*. Также методами квантовой химии был исследован механизм превращения норадамантильных производных в адамантены [89]. Оптимизацию геометрии выполняли в приближении B3LYP/6-31G(d), а при исследовании реакций с миграцией водорода – в приближении B3LYP/6-31G(d, p). В данном случае имеет место эффект туннелирования атома водорода, благодаря чему при низких температурах возможно протекание параллельной реакции переноса водорода.

Квантово-химические расчеты детального механизма каталитического деструктивного алкилирования адамантана изооктаном в приближении

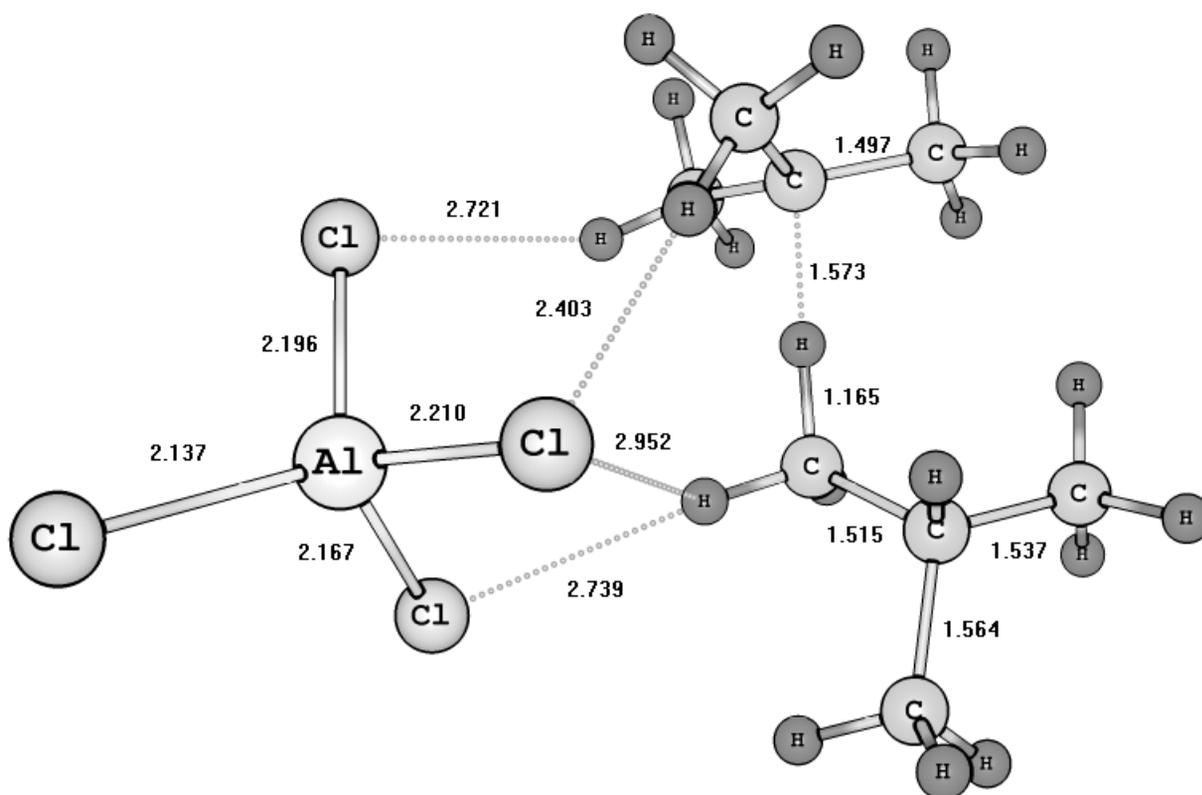


Рис. 2. Образование переходного состояния в результате переноса протона катализатора  $\text{H}^+ \text{AlCl}_4^-$  на молекулу изооктана (начальная стадия) [90].

V3LYP/6-31G(d) с полной оптимизацией геометрии исходных соединений, переходных состояний отдельных стадий, интермедиатов и конечных продуктов реакции были выполнены в работе [90]. Расчетами показано, что начальной стадией превращений является взаимодействие  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$  (как модели катализатора) с изооктаном. На первой стадии происходит перенос протона с катализатора на изооктан (энергия активации равна 103.1 кДж/моль) с образованием интермедиата, показанного на рис. 2, который представляет собой  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$  и  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . На второй стадии происходит перенос протона с карбокатиона  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$  на  $\text{AlCl}_4^-$  с образованием олефина  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ . Вычисленная энергия активации этой стадии равна 328.4 кДж/моль. Этой стадией заканчивается деструкция изооктана с образованием олефина и алкана меньшего размера, по сравнению с исходным. Рассмотрен механизм образования адамантил-катиона, который без энергии актива-

ции присоединяет олефин и при депротонировании анионом катализатора может образовывать непредельный (побочный) продукт – 1-изобутилениладамантан. Изобутилениладамантан может образовываться также при совместном действии на адамантил-катион изобутана и аниона катализатора, при этом энергия активации составляет 112.1 кДж/моль.

Строение одного из продуктов реакции,  $\text{Ad}-\text{CH}=\text{CMe}_2$ , показано на рис. 3.

Посредством квантово-химических расчетов в рамках метода DFT нами была исследована реакция взаимодействия адамантана с пропиленом. Показано, что основными продуктами алкилирования адамантана пропиленом в присутствии кислотных катализаторов являются углеводороды *n*-строения: 1-*n*-пропиладамантан и 1-*n*-пропениладамантан, образующиеся через соответствующий карбокатион (рис. 4) [91]. При использовании в качестве катализатора  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$  тепловой эффект

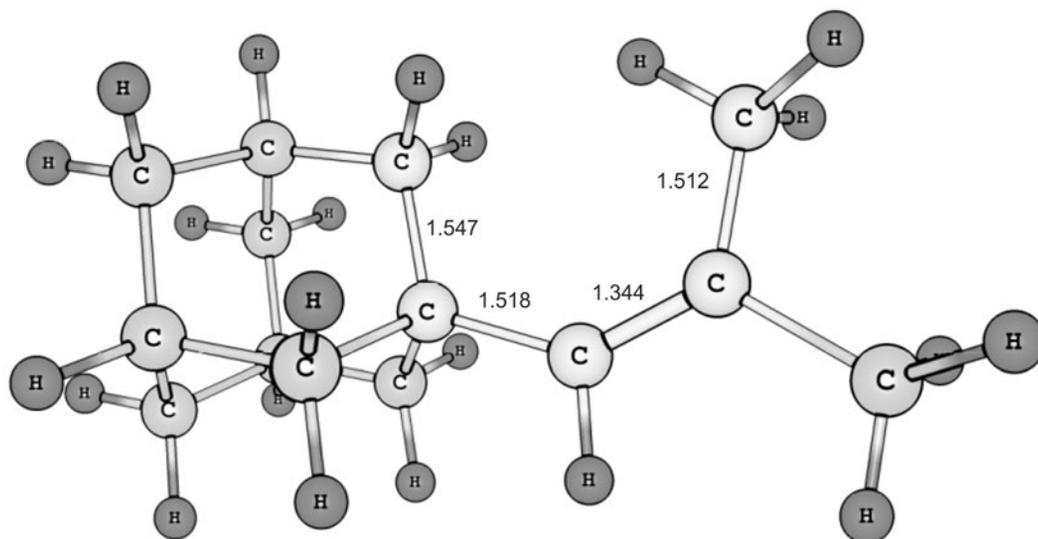


Рис. 3. Геометрическое строение 1-изобутиладамантана [90].

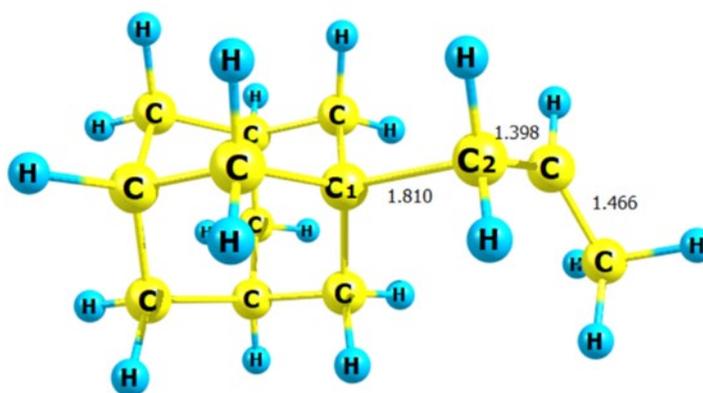


Рис. 4. Структура катиона  $\text{Ad-CH}_2\text{-C}^+\text{H-CH}_3$  [91].

химической реакции образования карбокатиона  $\text{AdH} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl} \rightarrow \text{Ad}^+ + \text{H}_2 + \text{AlCl}_4^-$  составляет  $\Delta H = 355.2$  кДж/моль.

Образование 1-пропилиладамантана происходит при распаде комплекса  $\text{Ad-C}^+\text{H-CH}_2\text{-CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$ . Энергия активации данной стадии 64.4 кДж/моль. При этом образование предельного продукта присоединения пропилена к адамантану – 1-*n*-пропилиладамантана, происходящее при присоединении молекулы адамантана к катиону  $\text{Ad-CH}_2\text{-C}^+\text{H-CH}_3$ , протекает без энергии активации. Выполненные расчеты позволили выявить особенности протекания стадий алкилирования адамантана, геометрическое и электронное строение интер-

медиагов, а также определить термодинамические характеристики соединений и стадии образования адамантил-катиона и дальнейшего присоединения к нему олефина с образованием алкана и алкена [91].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный нами обзор результатов исследований последних лет в области химии непредельных производных адамантана и его гомологов показывает, что работы в этой области ведутся достаточно активно. Синтез и дальнейшее использование непредельных производных адамантана привлекают большое внимание исследователей ввиду

возможности выступать в качестве мономеров для полимеризации, исходных соединений для получения лекарственных препаратов и биологически активных веществ, оптических материалов и т. д. При этом получению алкениладамантанов непосредственно из самого адамантана уделено не так много внимания, возможно, из-за сложности подбора условий реакции и соответствующих катализаторов, обеспечивающих высокий выход непредельных производных.

Следует также отметить, что практически отсутствуют сведения о синтезе высших диаммонидов, которые сегодня можно получить только из некоторых сортов нефти и газоконденсатов, с применением непредельных производных адамантана.

Хочется отметить, что заметная часть работ в рассматриваемой области относится к использованию квантово-химических расчетов для установления механизма реакций и особенностей синтеза непредельных производных адамантана.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор А.Л. Максимов является гл. редактором журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

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

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

Максимов Антон Львович, директор ИНХС РАН, зав. лаб., д.х.н., профессор, член-корр. РАН., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Багрий Е.И.* Адамантаны: получение, свойства, применение. М.: Наука. 1989. 264 с.
2. *Бутов Г.М., Мохов В.М., Паришин Г.Ю., Камнева Е.А.* Мостиковые [3.3.1] пропелланы как эффективные реагенты для построения углерод-углеродных связей (обзор) // Известия Волгоградского гос. техн. ун-та. 2011. Т. 75. № 2. С. 6–26.
3. *Tae Eunju Lee, Zhu Zhendong, Platz Matthew S.* A matrix isolation, laser flash photolysis, and computational study of adamantene // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. № 15. P. 3803–3807. <https://doi.org/10.1021/jp003682l>.
4. *Nekhaev A.I., Bagrii E.I., Kuzmichev A.V., Ageev V.P., Konov V.I., Mikaya A.I., Zaikin V.G.* UV laser activation of alkanes // Mendeleev Communications. 1991. V. 1. № 1. P. 18–19. <https://doi.org/10.1070/MC1991v001n01ABEH000011>.
5. *Hexaev A.I., Bagrii E.I.* Образование дегидропроизводных при окислительном дегидрировании адамантанов // Известия АН. Сер. хим. 2002. № 2. С. 341–342 [*Nekhaev A.I., Bagrii E.I.* Formation of dehydrogenated derivatives upon the oxidative dehydrogenation of adamantanes // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. № 2. P. 364–365. <https://doi.org/10.1023/A:1015488517738>]
6. *Hexaev A.I., Borisov P.S., Zaikin V.G., Bagrii E.I.* Окислительное дегидрирование иодом соединений адамантанового ряда // Нефтехимия. 2002. Т. 42. № 5. С. 344–347 [*Nekhaev A.I., Borisov R.S., Zaikin V.G., Bagrii E.I.* Oxidative dehydrogenation of adamantane compounds with diiodine // Petrol. Chemistry. 2002. V. 42. № 5. P. 310–313].
7. *Мохов В.М.* Процессы адамантирования протонно-подвижных соединений. Автореферат дис. к.х.н. Волгоградский гос. технич. ун-т. Волгоград. 1998. 12 с.
8. *Дьяконов С.В.* Исследование реакций 1,3-дегидроадамантана с галогеналкилами и их производными. Автореферат дис. к.х.н. Волгоградский гос. техн. ун-т. Волгоград. 2009. 11 с.
9. *Мохов В.М., Бутов Г.М., Дьяконов С.В.* Синтез 1-галоген-3-R-адамантанов на основе реакций 1,3-дегидроадамантана с галогенсодержащими субстратами различной природы (обзор) // Известия Волгоградского гос. Технич. Ун-та. 2012. Т. 92. № 5. С. 6–23.
10. *Creary X., Burtch E.A., Jiang Z.* Carbocation-forming reactions in dimethyl sulfoxide // J. Org. Chem. 2003. V. 68. № 3. P. 1117–1127. <https://doi.org/10.1021/jo026468x>
11. *Дворко Г.Ф., Василькевич А.И., Михальчук К.В., Коций И.В.* Кинетика и механизм мономолекулярного гетеролиза каркасных соединений. XX. Сольватационные и стерические эффекты при гетеролизе

- 2-галоген-2-алкиладамантанов в сульфоне и бутаноле // Журн. органической химии. 2007. Т. 43. № 2. С. 196–199 [Dvorko G.F., Vasil'kevich A.I., Mikhail'chuk K.V., Koshcii I.V. Kinetics and mechanism of unimolecular heterolysis of framework compounds: XX. Solvation and steric effects in heterolysis of 2-halo-2-alkyladamantanes in sulfone and butanol // Russ. J. Org. Chem. 2007. V. 43. P. 188–191. <https://doi.org/10.1134/S1070428007020066>].
12. Aïssa Ch. Improved Julia–Kocienski conditions for the methylenation of aldehydes and ketones // J. Org. Chem. 2006. V. 71. № 1. P. 360–363. <https://doi.org/10.1021/jo051693a>.
  13. Попов Ю.В., Мохов В.М., Танкабекян Н.А., Узиков Э.Ю. О реакции конденсации адамантана-2 с некоторыми метиленактивными соединениями // Известия Волгоградского гос. технич. ун-та. 2011. № 2 (75). С. 29–32.
  14. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Савельев Е.Н., Потаенкова Е.А., Плотникова Д.К. Исследование закономерностей синтеза адамантилнитрометилена // Известия Волгоградского гос. технич. ун-та. 2014. № 22 (149). С. 8–10.
  15. Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А. Металлокомплексный катализ в химии низших диамондоидов // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 8. С. 800–836 [Khusnutdinov R.I., Shchadneva N.A. Metal complex catalysis in the chemistry of lower diamondoids. Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 8. P. 800–836. <https://doi.org/10.1070/RCR4881>].
  16. Ishizone T., Goseki R. Synthesis of polymers carrying adamantyl substituents in side chain // Polym. J. 2018. V. 50. P. 805–819. <https://doi.org/10.1038/s41428-018-0081-3>.
  17. Попов Ю.В., Мохов В.М., Дистель А.И. Реакции адамантан-2-она и его производных // Известия Волгоградского гос. технич. ун-та. 2005. № 1. С. 42–45.
  18. Соловьев В.Н., Багрий Е.И., Носакова С.М., Либеров Л.Г., Санин П.И. Способ получения виниладамантанов или его замещенных // А.с. СССР №789472. 1980.
  19. Wright J.A., Gaunt M.J. and Spencer J.B. Novel anti-markovnikov regioselectivity in the Wacker reaction of styrenes // Chemistry – A European Journal. 2006. V. 12. № 3. P. 949–955. <https://doi.org/10.1002/chem.200400644>
  20. Trofimov B.A., Schmidt E.Yu., Zorina N.V., Senotrusova E.Yu., Protsuk N.I., Ushakov I.A., Mikhaleva A.I., Méallet-Renault R., Clavier G. A short-cut from 1-acetyl adamantane to 2-(1-adamantyl)pyrroles // Tetrahedron Lett. 2008. V. 49. № 28. P. 4362–4365. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.05.023>
  21. Fokin A.A., Butova E.D., Barabash A.V., Huu N.N., Tkachenko B.A., Fokina N.A., Schreiner P.R. Preparative synthesis of vinyl diamondoids // Synth. Commun. 2013. V. 43. № 13. P. 1772–1777. <https://doi.org/10.1080/00397911.2012.667491>
  22. Stefan Bräse, Bernard Waegell, Armin de Meijere. Palladium-catalyzed coupling reactions of 1-bromo-adamantane with styrenes and arenes // Synthesis. 1998. № 2. P. 148–152. <https://doi.org/10.1055/s-1998-2013>.
  23. Huang H.-M., Bellotti P., Pflüger P.M., Schwarz J.L., Heidrich B., Glorius F. Three-component, interrupted radical Heck/allylic substitution cascade involving unactivated alkyl bromides // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 22. P. 10173–10183. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c03239>
  24. Ikeda Y., Nakamura T., Yorimitsu H., Oshima K. Cobalt-catalyzed Heck-type reaction of alkyl halides with styrenes // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 23. P. 6514–6515. <https://doi.org/10.1021/ja0262961>
  25. Cao H., Jiang H., Feng H., Kwan J.M.C., Liu X., Wu J. Photo-induced decarboxylative Heck-type coupling of unactivated aliphatic acids and terminal alkenes in the absence of sacrificial hydrogen acceptors // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 47. P. 16360–16367. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b11218>
  26. Rouquet G., Robert F., Méreau R., Castet F., Landais Y. Allylsilanes in “tin-free” oximation, alkenylation, and allylation of alkyl halides // Chem. Eur. J. 2011. V. 17. P. 13904–13911. <https://doi.org/10.1002/chem.201101842>
  27. Chaambi A., Kurtay G., Abderrahim R., Robert F., Landais Y. Aryl radical-mediated alkenylation of alkyl halides // Helv. Chim. Acta. 2019. V. 102. № 8. P. e1900140. <https://doi.org/10.1002/hlca.201900140>
  28. Fokin A.A., Kushko A.O., Kirij A.V., Yurchenko A.G., Schleyer P.v.R. Direct transformations of ketones to  $\gamma$ -unsaturated thiols via [2,3]-sigmatropic rearrangement of allyl sulfinyl carbanions: a combined experimental and computational study // J. Org. Chem. 2000. V. 65. № 10. P. 2984–2995. <https://doi.org/10.1021/jo991672e>
  29. Danilin A.A., Purygin P.P., Makarova N.V., Zemtsova M.N., Moiseev I.K. C- and O-Alkylation with  $\alpha$ -haloketones of the adamantane series // Russ. J. Org. Chem. 2001. V. 37. № 1. P. 56–61. <https://doi.org/10.1023/A:1012321316491>
  30. Самохина М.Г. Скелетные превращения насыщенных углеводородов под действием галогенидов алюминия, полученных *in situ* // Автореферат дис. к.х.н. Ин-т нефтехимии и катализа АН РБ. Уфа. 2003. С. 17–20.
  31. Kozhushkov S.I., Yufit, D.S., Boese, R., Bläser D., Schreiner P.R., de Meijer A. Conformational studies on oligosubstituted adamantane derivatives –

- structural features of tetravinyl-, tetracyclopropyl-, and tetraisopropyladamantane // *Eur. J. Org. Chem.* 2005. № 7. P. 1409–1415. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200400731>.
32. Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., Маликов А.И., Джемилев У.М. Алкилирование адамантана алкилгалогенидами, катализируемое комплексами рутения // *Нефтехимия*. 2006. Т. 46. № 3. P. 181–185 [*Khusnutdinov R.I., Schchadneva N.A., Malikov A.I., Dzhemilev U.M.* Alkylation of adamantane with alkyl halides catalyzed by ruthenium complexes // *Petrol. Chemistry*. 2006. V. 46. № 3. P. 159–163. <https://doi.org/10.1134/S0965544106030030>].
33. Harmana D.G., Blanksby S.J. Investigation of the gas phase reactivity of the 1-adamantyl radical using a distonic radical anion approach // *Org. Biomol. Chem.* 2007. V. 5. № 21. P. 3495–3503. <https://doi.org/10.1039/B711156H>
34. Fokin A.A., Butova E.D., Chernish L.V., Fokina N.A., Dahl J.E.P., Carlson R.M.K., Schreiner P.R. Simple preparation of diamondoid 1,3-dienes via oxetane ring opening // *Org. Lett.* 2007. V. 9. № 13. P. 2541–2544. <https://doi.org/10.1021/ol070920n>
35. Klaić L., Alešković M., Veličković J., Mlinarić-Majerski K. Carbenes in polycyclic systems: generation and fate of potential adamantane-1,3-dicarbenes // *J. Phys. Org. Chem.* 2008. V. 21. P. 299–305. <https://doi.org/10.1002/poc.1319>
36. Luc G., Vroni H., Titus. 2,2-Divinyladamantane: a new substrate for the modification of silicon surfaces // *Tetrahedron*. 1998. V. 54. № 39. P. 11899–11906. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(98\)83047-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(98)83047-0)
37. Jasiński M., Mlostoń G., Stolarski M., Costa W., Domínguez M., Reissig H.-U. Reactions of cycloaliphatic thioketones and their oxo analogues with lithiated methoxyallene: a new approach to vinylthiiranes // *Chem. Asian J.* 2014. V. 9. № 9. P. 2641–2648. <https://doi.org/10.1002/asia.201402547>
38. Леонова М.В., Баймуратов М.Р., Климочкин Ю.Н. Реакции содержащих полициклический фрагмент  $\gamma$ -сультонов // *Журн. органической химии*. Т. 53. № 3. С. 330–337 [*Leonova M.V., Baimuratov M.R., Klimochkin Y.N.* Reactions of  $\gamma$ -sultones containing a polycyclic fragment // *Russ. J. Org. Chem.* 2017. V. 53. P. 326–334. <https://doi.org/10.1134/S1070428017030034>].
39. Савельева С.А., Леонова М.В., Баймуратов М.Р., Климочкин Ю.Н. Синтез и превращения арилзамещенных алкенов адамантанового ряда // *Журн. органической химии*. 2018. Т. 54. № 7. С. 994–1000 [*Savel'eva S.A., Leonova M.V., Baimuratov M.R., Klimochkin Yu.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>].
40. Endo Yasuyuki, Yoshimi Tomohiro, Ohta Kiminori, Suzuki Tomoharu, Ohta Shigeru. Potent estrogen receptor ligands based on bisphenols with a globular hydrophobic core // *J. Med. Chem.* 2005. V. 48. № 12. P. 3941–3944. <https://doi.org/10.1021/jm050195r>
41. Шадрикова В.А., Головин Е.В., Кузнецова Е.А., Ростова М.Ю., Климочкин Ю.Н. Синтез замещенных 1-[2-(адамантан-1-ил)этил]пиперидинов // *Журн. органической химии*. 2016. Т. 52. № 10. С. 1461–1470 [*Shadrikova V.A., Golovin E.V., Kuznetsova E.A., Rostova M.Y., Klimochkin Y.N.* Synthesis of substituted 1-[2-(adamantan-1-yl)ethyl]piperidines // *Russ. J. Org. Chem.* 2016. V. 52. № 10. P. 1452–1462. <https://doi.org/10.1134/S1070428016100146>].
42. Kamijo Shin, Kamijo Kaori, Maruoka Kiyotaka, Murafuji Toshihiro. Aryl ketone catalyzed radical allylation of C(sp<sup>3</sup>)-H bonds under photoirradiation // *Org. Lett.* 2016. V.18. № 24. P. 6516–6519. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.6b03586>
43. Qin T., Cornella J., Li Chao, Malins L.R., Edwards J.T., Kawamura Sh., Maxwell B.D., Eastgate M.D., Baran P.S. A general alkyl-alkyl cross-coupling enabled by redox-active esters and alkylzinc reagents // *Science*. 2016. V. 352. № 6287. P. 801–805. <https://doi.org/10.1126/science.aaf6123>
44. Liu J.-T., Jang Y.-J., Shih Y.-K., Hu S.-R., Chu C.-M., Yao C.-F. Novel synthesis of alkenes via triethylborane-induced free-radical reactions of alkyl iodides and  $\beta$ -nitrostyrenes // *J. Org. Chem.* 2001. V. 66. № 18. P. 6021–6028. <https://doi.org/10.1021/jo010213m>
45. Muthyala R.S., Sheng S., Carlson K.E., Katzenellenbogen B.S., 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>
46. 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>
47. Miyashita K., Minagawa M., Ueda Y., Tada Y., Hoshino N., Imanishi T. Oxiranes having an acridane structure as a novel chemiluminescent precursor: synthesis and chemiluminescent studies // *Tetrahedron*. 2001. V. 57. № 16. P. 3361–3367. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)00216-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)00216-2)

48. *Timothée C., Margherita Z., Alessio R., Nadeem S., Fabio J., Daniele L.* Aminoalkyl radicals as halogen-atom transfer agents for activation of alkyl and aryl halides // *Science*. 2020. V. 367. № 6481. P. 1021–1026. <https://doi.org/10.1126/science.aba2419>
49. *Cao H., Kuang Y., Shi X., Wong K.L., Tan B.B., Kwan J.M.C., Liu X., Wu J.* Photoinduced site-selective alkenylation of alkanes and aldehydes with aryl alkenes // *Nat. Commun.* 2020. № 11. Article № 1956. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15878-6>
50. *Amaoka Yuuki, Nagatomo Masanori, Watanabe Mizuki, Tao Keisuke, Kamijo Shin, Masayuki Inoue.* Photochemically induced radical alkenylation of C(sp<sup>3</sup>)-H bonds // *Chem. Sci.* 2014. V. 5. P. 4339–4345. <https://doi.org/10.1039/C4SC01631A>
51. *Veljковић J., Uzelac L., Molčanov K., Mlinarić-Majerski K., Kralj M., Wan P., Basarić N.* Sterically Congested Adamantyl-naphthalene Quinone Methides // *J. Org. Chem.* 2012. 77. 10. 4596–4610. <https://doi.org/10.1021/jo3002479>
52. *Harvey B.G., Harrison K.W., Davis M.C., Chafin A.P., Baca J., Merriman W.W.* Molecular design and characterization of high-cetane alkyl diamondoid fuels // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. № 12. P. 10171–10178. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01865>
53. *Kovalev V., Shokova E., Shmailov A., Vatsouro I., Tafeenko V.* Self-Acylation of 1-adamantylacetic acid in trifluoroacetic anhydride medium: a route to 2,4-bis(1-adamantyl)acetoacetic acid and its derivatives // *Eur. J. Org. Chem.* 2010. V. 2010. P. 3754–3761. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201000312>
54. *Santiago A.N., Basso S.M., Toledo C.A. Rossi R.A.* Reactions of 1-haloadamantanes and ethylmercury chloride with nitronate anions by the S<sub>RN</sub>1 mechanism // *New J. Chem.* 2005. V. 29. P. 875–880. <https://doi.org/10.1039/B418305C>
55. *Nishimoto Y., Kajioka M., Saito T., Yasuda M., Baba A.* Direct coupling of alcohols with alkenylsilanes catalyzed by indium trichloride or bismuth tribromide // *Chem. Commun.* 2008. № 47. P. 6396–6398. <https://doi.org/10.1039/B816072D>
56. *Guo J.-Yu., Guan T., Tao J.-Yu., Zhao K., Loh T.-P.* Stereoselective C(sp<sup>2</sup>)-H alkylation of enamides with unactivated aliphatic carboxylic acids via decarboxylative cross-coupling reactions // *Org. Lett.* 2019. V. 21. № 20. P. 8395–8399. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b03169>
57. *Pratsch G., Lackner G.L., Overman L.E.* Constructing quaternary carbons from N-(Acyloxy)phthalimide precursors of tertiary radicals using visible-light photocatalysis // *J. Org. Chem.* 2015. V. 80. № 12. P. 6025–6036. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b00795>
58. *Armstrong R.J., Niwetmarin W., Aggarwal V.K.* Synthesis of functionalized alkenes by a transition-metal-free Zweifel coupling // *Org. Lett.* 2017. V. 19. № 10. P. 2762–2765. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b01124>
59. *Matsuoka S.-i., Ogiwara N., Ishizone T.* Formation of alternating copolymers via spontaneous copolymerization of 1,3-dehydroadamantane with electron-deficient vinyl monomers // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 27. P. 8708–8709. <https://doi.org/10.1021/ja062157i>
60. *Ishizone T., Matsuoka S.-i., Sakai S., Harada W., Tajima H.* Synthesis of poly(1,3-adamantane)s by cationic ring-opening polymerization of 1,3-dehydroadamantanes // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 19. P. 7069–7071. <https://doi.org/10.1021/ma048925c>
61. *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>
62. *Kobayashi S., Kataoka H., Ishizone T., Kato Toshinori, Ono T., Kobukata S., Arimoto K., Ogi H.* Synthesis of well-defined random and block copolymers of 2-(1-adamantyl)-1,3-butadiene with isoprene via anionic polymerization // *React. Funct. Polym.* 2009. V. 69. № 7. P. 409–415. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2008.12.010>
63. *Han Dong Wan, Moore J.A.* Synthesis and characterization of adamantane-containing poly(enaminonitriles) // *Polymer*. 2009. V. 50. № 12. P. 2551–2557. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.04.014>
64. *Robello D.R.* Moderately high refractive index, low optical dispersion polymers with pendant Diamondoids // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V. 127. № 1. P. 96–103. <https://doi.org/10.1002/app.37802>
65. *Климочкин Ю.Н., Багрий Е.И., Коржев И.Р., Вологин М.Ф.* Алкенилирование 1-адамантанола изопропиловым спиртом в присутствии серной кислоты // *Нефтехимия*. 2001. Т. 41. № 1. С. 34–35 [Klimochkin Yu.N., Korzhev I.R., Vologin M.F., Bagrii E.I. Alkenylation of 1-adamantanol with isopropyl alcohol in the presence of sulfuric acid // *Petrol. Chemistry*. 2001. V. 41. № 1. P. 30–31].
66. *Inomata S., Matsuoka S.-i., Sakai S., Tajima H., Ishizone T.* Ring-opening polymerizations of 1,3-dehydroadamantanes: synthesis of novel thermally stable poly(1,3-adamantane)s // *Macromolecules*. 2012. V. 45. № 10. P. 4184–4195. <https://doi.org/10.1021/ma300395s>
67. *Inomata S., Harada Y., Nakamura Y., Uehara Y., Ishizone T.* Cationic ring-opening polymerization of novel 1,3-dehydroadamantanes with various alkyl substituents: Synthesis of thermally stable poly(1,3-

- adamantane)s // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2013. V. 51. P. 4111–4124. <https://doi.org/10.1002/pola.26820>.
68. *Tyborski C., Gillen R., Fokin A.A., Koso T.V., Fokina N.A., Hausmann H., Rodionov V.N., Schreiner P.R., Thomsen C., Maultzsch.* Electronic and vibrational properties of diamondoid oligomers // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. № 48. P. 27082–27088. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07666>
69. *Spohn M., Alkahtani M.H.A., Leiter R., Qi H., Kaiser U., Hemmer P., Ziener U.* Poly(1-vinyladamantane) as a template for nanodiamond synthesis // *ACS Appl. Nano Mater.* 2018. V. 1. № 11. P. 6073–6080. <https://doi.org/10.1021/acsnm.8b01238>
70. *Goseki R., Miyai S., Uchida S., Ishizone T.* Polymerizability of exomethylene monomers based on adamantyl frameworks // *Polym. Chem.* 2021. V. 12. № 25. P. 3602–3611. <https://doi.org/10.1039/D1PY00500F>
71. *Friebel J., Ender C.P., Mezger M., Wagner M., Wagener K.B., Weil T.* Synthesis of precision poly(1,3-adamantylene alkylene)s via acyclic diene metathesis polycondensation // *Macromolecules.* 2019. V. 52. № 12. P. 4483–4491. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00294>
72. *Rojas G., Inci B., Wei Y., Wagener K.B.* Precision polyethylene: changes in morphology as a function of alkyl branch size // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 47. P. 17376–17386. <https://doi.org/10.1021/ja907521p>
73. *Shubina T.E., Gunchenko P.A., Yurchenko A.G., Schreiner P.R., Butova E.D., Fokin A.A.* Structure and transformations of 1-alkyladamantane radical-cations // *Theor. Exp. Chem.* 2002. V. 38. № 1. P. 8–14. <https://doi.org/10.1023/A:1015303102214>
74. *Fokin A.A., Schreiner P.R.* Selective alkane transformations via radicals and radical cations: insights into the activation step from experiment and theory // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. № 5. P. 1551–1594. <https://doi.org/10.1021/cr000453m>
75. *Fokin A.A., Tkachenko B.A., Gunchenko P.A., Gusev D.V., Schreiner P.R.* Functionalized nanodiamonds. Part I. An experimental assessment of diamondane and computational predictions for higher diamondoids // *Chemistry – A European J.* 2005. V. 11. № 23. P. 7091–7101. <https://doi.org/10.1002/chem.200500031>
76. *Candian A., Bouwman J., Hemberger P., Bodi A., Tielens A.G.G.M.* Dissociative ionisation of adamantane: a combined theoretical and experimental study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. P. 5399–5406. <https://doi.org/10.1039/C7CP05957D>
77. *Новиковский А.А., Гунченко П.А., Приходченко П.Г., Сергучев Ю.А., Шрайнер П.Р., Фокин А.А.* Сравнительный теоретический и экспериментальный анализ углеводородных  $\sigma$ -катион-радикалов // *Журн. органической химии.* 2011. Т. 47. № 9. С. 1276–1282 [*Novikovskii A.A., Gunchenko P.A., Fokin A.A., Prikhodchenko P.G., Serguchev Yu.A., Schreiner P.R.* Comparative theoretical and experimental analysis of hydrocarbon  $\sigma$ -radical cations. *Russ. J. Org. Chem.* 2011. V. 47. № 9. P. 1293–1299. <https://doi.org/10.1134/S1070428011090053>]
78. *Steinmann S.N., Wodrich M.D., Corminboeuf C.* Overcoming systematic DFT errors for hydrocarbon reaction energies // *Theor. Chem. Acc.* 2010. V. 127. P. 429–442. <https://doi.org/10.1007/s00214-010-0818-3>
79. *Shamov G.A., Budzelaar P.H.M., 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>
80. *Abboud J.-L.M., Alkorta I., Dávalos J.Z., Koppel I.A., Koppel I., Lenoir D., Martínez S., Mishima M.* The thermodynamic stability of adamantylideneadamantane and its proton- and electron-exchanges. comparison with simple alkenes // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2016. V. 89. № 7. P. 762–769. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20160026>
81. *Kekišev O., Kaljurand I., Toom, L., Lenoir D., Burk P., Järv J.* Effect of strain on gas-phase basicity of (*E*)-1-methyl-2-(1-methyl-2-adamantylidene)adamantane // *J. Phys. Org. Chem.* 2015. V. 28. P. 447–451. <https://doi.org/10.1002/poc.3435>
82. *Wu J.I., Hommes N.J.R.v.E., Lenoir D., Bachrach S.M.* The quest for a triplet ground-state alkene: highly twisted C=C double bonds // *J. Phys. Org. Chem.* 2019. V. 32. P. e3965. <https://doi.org/10.1002/poc.3965>
83. *Bachrach S.M.* Tetrasubstituted bisadamantylidenes—highly twisted alkenes // *J. Phys. Org. Chem.* 2018. V. 31. P. e3840. <https://doi.org/10.1002/poc.3840>
84. *Zhuk T.S., Koso T., Pashenko A.E., Hoc N.T., Rodionov V.N., Serafin M., Schreiner P.R., Fokin A.A.* Toward an understanding of diamond  $sp^2$ -defects with unsaturated diamondoid oligomer models // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 20. P. 6577–6586. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b01555>
85. *Tyborski C., Hückstaedt T., Gillen R., Otto T., Fokina N.A., Fokin A.A., Schreiner P.R., Maultzsch J.* Vibrational signatures of diamondoid dimers with large intramolecular London dispersion interactions // *Carbon.* 2020. V. 157. P. 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.014>
86. *Baimuratov M.R., Leonova M.V., Shiryayev V.A., Klimochkin Yu.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>
87. *Islam S.M. and Poirier R.A.* Addition Reaction of adamantylideneadamantane with Br<sub>2</sub> and 2Br<sub>2</sub>: a computational study // *J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 112. № 1. P. 152–159. <https://doi.org/10.1021/jp077306d>
88. *Sen A., Mehta G., Ganguly B.* A computational approach towards predicting  $\pi$ -facial selectivity in sterically unbiased olefins: an evaluation of the relative importance of electrostatic and orbital effects // *Tetrahedron.* V. 67. № 20. P. 3754–3762. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.02.022>
89. *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>
90. *Борисов Ю. А., Багрий Е.И., 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. P. 66–70. <https://doi.org/10.1134/S0965544119010067>].
91. *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. P. 1033–1042. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090042>].