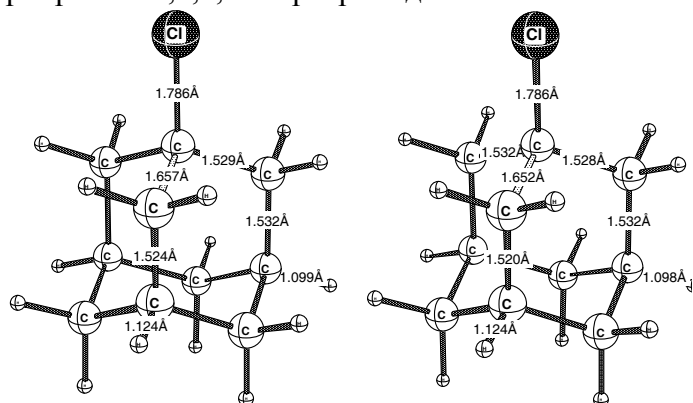


СТРУКТУРА КАТИОН-РАДИКАЛОВ ГАЛОГЕНАДАМАНТАНОВ

Щербакова Ю.Е., Шубина Т.Е.

Киевский политехнический институт
ts@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

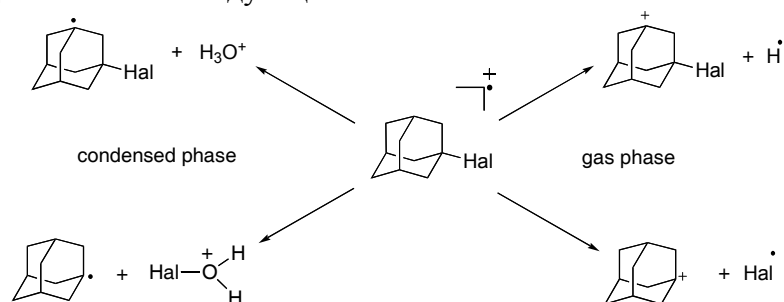
Известно, что адамантан легко реагирует со многими электрофилами. Например, реакция с элементарным бромом протекает при комнатной температуре с образованием исключительно 1-бромадамантана. В то же время, последовательное введение следующих атомов галогена требует повышение температуры и катализатора (кислоты Льюиса). Ранее нами (1) было показано, что галогенирование адамантана (как и другие реакции с электрофилами-окислителями) протекает по механизму (Н-связанного электронного переноса (НСЕТ) через переходные состояния включающие катион-радикальный углеводородный фрагмент. В связи с этим, нами изучено строение галогенадамантановых катион-радикалов и исследованы возможные пути их превращений. В качестве объектов исследования были выбраны катион-радикалы 1-фтор-, 1-хлор-, 1-бром-, 1,3-дибром-, 1,3,5-трибром- и 1,3,5,7-тетрабромадамантана.



Оптимизированные (UB3LYP/AUG-cc-pVDZ) геометрии катион-радикала 1-хлорадамантана (слева – C_s -форма, справа – C_1 -форма).

Расчеты 1-замещенных галоген-адамантановых катион-радикалов в базе 6-31G* с использованием различных DFT-функционалов (BLYP, B3LYP, BH&HLYP и др.) и метода MP2 приводят к образованию C_s -симметричных минимумов с одной удлиненной C–C и C–H связями. Использование расширенного базиса AUG-cc-pVDZ позволяют локализовать еще одну C_1 -симметричную форму катион-радикалов. Эти структуры энергетически отличны только на 0.4 – 0.7 ккал/моль.

Оценка энергетики различных путей фрагментации галогенадамантановых катион-радикалов проведена согласно следующей схеме.



Расчеты указывают на большую вероятность потери атома галогена в газовой фазе и преимущественную C–H фрагментацию в конденсированных средах.

1. Fokin, A.A.; Shubina, T.E.; Gunchenko, P.A.; Isaev, S.D.; Yurchenko, A.G.; Schreiner, P.R. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 10718-10727.