

ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ПРОПИЛ-, ТЕТРАМЕТИЛ-, ДИМЕТИЛЭТИЛ- И БУТИЛАДАМАНТАНОВ И ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПО ДАННЫМ МЕТОДА DFT

А.Т. Сагинаев, Е.И. Багрий

Аманжан Туремуратович Сагинаев *

Лаборатория инженерного профиля «Нефтехимия», Атырауский университет нефти и газа, просп. Азаттык, 1, Атырау, Казахстан, 060002
E-mail: asaginaev@mail.ru *

Евгений Игнатьевич Багрий

Лаборатория химии углеводородов, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, РАН, Ленинский проспект, 29, Москва, Российская Федерация, 119071
E-mail: bagrii@ips.ac.ru

Пропиладамантаны синтезированы алкилированием адамантана изопропиловым спиртом при температуре от 5 до 40 °С в присутствии 96%-ной серной кислоты. Триметил- и диметиладамантаны получены изомеризацией пергидроантрацена в присутствии катализатора оксида алюминия на установке проточного типа. Изомерные бутиладамантаны получены реакцией алкилирования адамантана изооктаном при температуре 20-40 °С в присутствии серной кислоты. Для каждой молекулы проведена оптимизация геометрических параметров атомов с использованием аналитических методов расчета. Путем расчета частот нормальных колебаний с использованием вторых производных было подтверждено, что точки стационарности, определенные при оптимизации геометрии, отвечают минимумам поверхности потенциальной энергии. Методом теории функционала плотности с использованием гибридного функционала Бекке-Ли-Янг-Парра в базе 6-31G изучено строение 1-н-пропиладамантана (I), 1-изопропиладамантана (II), 2-н-пропиладамантана (III), 1,3-ди-н-пропиладамантана (IV), 1,3-диметил-5-этиладамантана (V), 1,3,5,6-тетраметиладамантана (VI), 1,3,5,7-тетраметиладамантана (VII), пергидроантрацена (VIII), 1-н-бутиладамантана (IX), 1-изо-бутиладамантана (X), 1-втор-бутиладамантана (XI). Рассчитаны геометрические и электронные характеристики соединений, полные энергии, частоты нормальных колебаний. Вычисленные значения энергии Гиббса образования продуктов изомеризации пергидроантрацена и алкилирования адамантана изопропиловым спиртом находятся в качественном согласии с экспериментальным составом продуктов. Получено хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных по составу равновесных смесей. Теоретическая геометрия синтезированных алкиладамантанов с Td симметрией очень хорошо сходится с результатами электронной дифракции. Наиболее близка к результатам, полученным экспериментальным путем, геометрия, спрогнозированная по V3LYP, по которой длины связей C-C и C-H близки к 1,544 и 1,100 Å соответственно, а углы C-C_{дв}-C и C-C_{тр}-C составляют 109,7 и 109° соответственно. Результаты расчета методом V3LYP хорошо соотносятся с опытными данными. Не прослеживается определенной зависимости между размерами молекул и сходимостью рассчитанных и опытных данных. Практически важным выводом, вытекающим из результатов данного и предыдущих исследований, является то, что использование метода вычислений приводит к «химически точным» данным.*

Ключевые слова: пропиладамантаны, диметилэтиладамантан, тетраметиладамантаны, бутиладамантаны, DFT расчеты

**GEOMETRICAL AND ELECTRONIC STRUCTURE OF PROPYL-, TETRAMETHYL-,
DIMETHYLETHYL- AND BUTYLADAMANTANES AND THEIR
THERMODYNAMIC CHARACTERISTIC ACCORDING TO DFT**

A.T. Saginaev, E.I. Bagrii

Amanzhan T. Saginaev *

Laboratory of the Engineering Petrochemistry Profile, Atyrau Oil and Gas University, Azattyk ave., 1, Atyrau, 060002, Kazakhstan

E-mail: asaginaev@mail.ru*

Evgenii I. Bagrii

Laboratory of Chemistry of Hydrocarbons, Institute of Petrochemical Synthesis named after A.V. Topchiyev of the RAS, Leninsky ave., 29, Moscow, 119071, Russia

E-mail: bagrii@ips.ac.ru

Propyladamantanes were synthesized by alkylation of adamantane with isopropyl alcohol in the temperature range from 5 to 40 °C in the presence of 96% sulfuric acid. Tetramethyl- and dimethylethyladamantanes were synthesized by isomerization of perhydroanthracene in the presence of aluminium oxide catalyst on the setup of the flow type. Isomers of butyladamantanes were obtained by the reaction of alkylation of the adamantane with isooctane. For each molecule, the optimization of the geometric parameters of atoms was carried out using analytical calculation methods. By calculating the frequencies of normal vibrations using the second derivatives, it was confirmed that the stationary points determined by optimizing the geometry correspond to the minima of the potential energy surface. The structure of 1-n-propyladamantane (I), 1-isopropyladamantane (II), 2-n-propyladamantane (III), 1,2-di-n-propyladamantane (IV), 1,3-dimethyl-5-ethyladamantane (V), 1,3,5,6-tetramethyladamantane (VI), 1,3,5,7-tetramethyladamantane (VII), perhydroanthracene (VIII), 1-n-butyladamantane (IX), 1-isobutyladamantane (X), 1-sec-butyladamantane (XI) has been studied using the DFT method with the Becke–Lee–Yang–Parr hybrid energy functional of electron density with the 6-31G basis set. The geometric and electronic characteristics of the compounds and their total energy, normal vibration frequencies have been calculated. It has been shown that the calculated Gibbs free energies of formation for the perhydroanthracene isomerization products are in qualitative agreement with the experimental product composition of the isomerate and alkylation of adamantane with isopropyl alcohol are in qualitative agreement with the experimental composition of the products. A good agreement of calculated and experimental data on the composition of equilibrium mixtures was obtained. The theoretical geometry of the synthesized alkyladamantanes with Td symmetry very well agrees with the results of electron diffraction. Closest to the results obtained experimentally, the geometry was predicted by B3LYP, in which the lengths of C-C and C-H bonds are close to 1.544 and 1.100 Å, respectively, and the C-C_{sec}-C and C-C_{ter}-C angles are 109°. The results of the calculation using the B3LYP method are in good agreement with the experimental data. There is no definite relationship between the size of the molecules and the convergence of the calculated and experimental data. A practically important conclusion arising from the results of this and previous studies is that the use of the calculation method leads to “chemically accurate” data.*

Key words: propyladamantane, dimethylethyladamantane, tetramethyladamantane, butyladamantane, DFT calculations

Для цитирования:

Сагинаев А.Т., Багрий Е.И. Геометрическое и электронное строение пропил-, тетраметил-, диметилэтил- и бутиладамантанов и их термодинамические характеристики по данным метода DFT. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 12. С. 108–114

For citation:

Saginaev A.T., Bagrii E.I. Geometrical and electronic structure of propyl-, tetramethyl-, dimethylethyl- and butyladamantanes and their thermodynamic characteristic according to DFT. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 12. P. 108–114

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих статьях [1-4] приведены результаты изучения строения пергидроаценафтена, пергидрофлуорена и продуктов их изомеризации – алкиладамантанов состава C₁₂H₂₀ и C₁₃H₂₂, расчеты геометрических и электронных характеристик, полные энергии, энергии превращений, энтропии превращений, частоты нормальных колебаний, константы равновесия изомеризации пергидроаценафтена и пергидрофлуорена в продукты.

В данной статье рассматриваются результаты квантово-химических исследований пропил-адамантанов и алкиладамантанов состава C₁₄H₂₄ и сопоставления вычисленных и экспериментальных составов равновесных смесей.

Пропиладамантаны синтезированы алкилированием адамантана изопропиловым спиртом [5] по схеме 1.

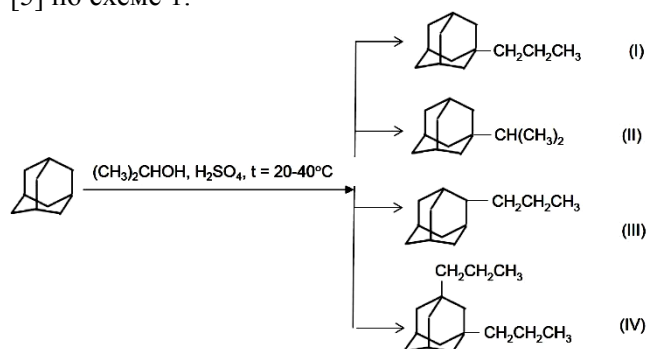


Схема 1. Синтез пропил- и дипропиладамантанов (I-IV)
Scheme 1. The synthesis of propyl - and dipropyladamantanes (I-IV)

Тетраметил- и диметилэтиладамантаны состава C₁₄H₂₄ (V-VII) были изомеризованы из пергидроантрацена [6] согласно схеме 2.

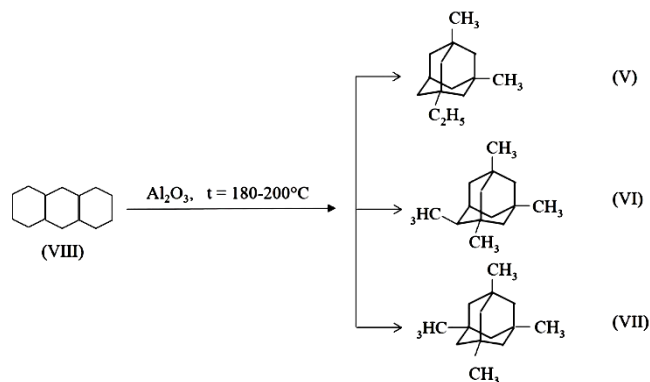


Схема 2. Синтез диметилэтил- и тетраметиладамантанов изомеризацией пергидроантрацена (V-VII)
Scheme 2. The synthesis of dimethylethyl- and tetramethyladamantanes with isomerization of perhydroanthracene (V-VII)

Изомерные бутиладамантаны (IX-XI) были получены реакцией алкилирования адамантана изооктаном [7] (схема 3).

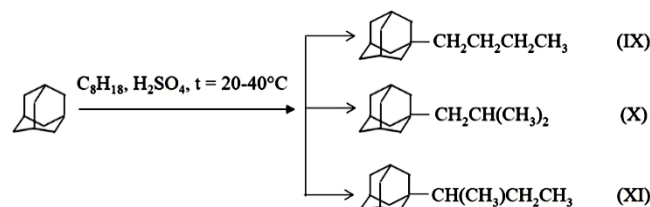


Схема 3. Синтез бутиладамантанов (IX-XI)
Scheme 3. The synthesis of butyladamantanes (IX-XI)

Состав, выход и показатели преломления полученных алкиладамантанов приведены в табл. 1.

Идентификацию продуктов реакций проводили с помощью методов масс-спектрометрии, ИК- и ПМР-спектроскопии [8, 9].

Таблица 1

Состав продуктов алкилирования адамантана изопропиловым спиртом, изооктаном и изомеризации пергидроантрацена
Table 1. The composition of the products the alkylation of the adamantane isopropyl alcohol, isooctane and of isomerization of perhydroanthracene

№	Продукты реакции	Выход, %	Показатель преломления, n _D ²⁰
I	1- <i>n</i> -Пропиладамантан	24	1,4902
II	1- <i>изо</i> -Пропиладамантан	10	1,4890
III	2- <i>n</i> -Пропиладамантан	1	-
IV	1,3-Ди- <i>n</i> -пропиладамантан	18	1,4882
V	1,3-Диметил-5-этиладамантан	35	1,4805
VI	1,3,5,6-Тетраметиладамантан	25	1,4800
VII	1,3,5,7-Тетраметиладамантан	9	1,4811
IX	1- <i>n</i> -Бутиладамантан	28	1,4907
X	1- <i>изо</i> -Бутиладамантан	15	1,4890
XI	1- <i>втор</i> -Бутиладамантан	23	1,4870

Квантово-химические расчеты соединений I-XI выполнялись методом теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP от электронной плотности с

полной оптимизацией энергии и расчетом частот нормальных колебаний и базисного набора 6-31G*. Расчеты выполнены при использовании программы GAUSSIAN-98 [10].

Метод DFT с использованием гибридного функционала B3LYP широко используется при изучении кинетики и механизма реакций [11], расчете и интерпретации колебательных спектров, термодинамики соединений [12-14], молекулярной структуры [15, 16], структурных и электронных характеристик соединений [17, 18] и в других случаях исследований.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены вычисленные электронные характеристики рассчитанных молекул (I-XI). Здесь приведены энергии граничных орбиталей (E_{homo} , E_{lumo}), дипольные моменты (μ), энергии нулевых колебаний (ZPC) и величины энтропий (S).

В табл. 3 показаны основные расчетные энергетические характеристики соединений I-XI. Здесь приведены значения полных энергий E_t , полных энергий с учетом энергий нулевых колебаний E_{zpc} , полных энергий с учетом поправок на энтальпию E_H и полных энергий с учетом попра-

вок на свободную энергию Гиббса E_G в атомных единицах энергии.

Полученные из наших расчетов термодинамические характеристики находятся в качественном соответствии с экспериментальными данными [19, 20] изомеризации пергидроантрацена. Соединение VII как продукт изомеризации обладает наибольшей термодинамической стабильностью из всех остальных (V, VI), т.к. оно имеет самые низкие значения E_t , E_{zpc} , E_H , E_G , что также согласуется с экспериментом. Полученные расчетные данные показывают, что выходы различных алкиладамантанов, имеющих общую формулу $C_{14}H_{24}$, в реакции изомеризации пергидроантрацена обусловлены различием в их термодинамической стабильности. Исходя из этого, можно заключить, что эта реакция является равновесной.

На рис. 1 представлены полученные из расчетов геометрические структуры молекул II, VII, VIII, X. Здесь для каждой структуры указаны ближайшие межатомные расстояния в ангстремах.

Таблица 2

Основные расчетные электронные характеристики соединений
Table 2. Basic calculated electronic characteristics of compounds

Соединение	E_{homo} , эВ	E_{lumo} , эВ	μ , D	ZPC, эВ	S , кал/моль·град
I	-0,24781	0,10188	0,1275	0,334733	108,667
II	-0,25001	0,08986	0,1236	0,331388	107,244
III	-0,24958	0,08836	0,1444	0,330616	107,239
IV	-0,24906	0,06401	0,0772	0,306013	100,098
V	-0,25075	0,06379	0,1090	0,305508	100,056
VI	-0,25047	0,06518	0,1450	0,306382	101,521
VII	-0,24864	0,06577	0,0219	0,306100	99,872
VIII	-0,25324	0,08626	0,0098	0,330032	106,630
IX	-0,25559	0,07514	0,0808	0,307316	103,962
X	-0,25327	0,06330	0,1036	0,304719	100,113
XI	-0,25170	0,06446	0,0945	0,306018	100,965

Таблица 3

Основные расчетные энергетические характеристики соединений I-XI в атомных единицах при температуре 298,15 К

Table 3. Basic calculated energy characteristics of compounds I-XI in atomic units at the temperature of 298.15 K

Соединение	E_t , а.е. (ΔE_t)	E_{zpc} , а.е. (ΔE_{zpc})	E_H , а.е. (ΔE_H)	E_G , а.е. (ΔE_G)
I	-547,8747539	-547,515212	547,501936	-547,553567
II	-547,8886614	-547,532903	-547,519003	-547,569958
III	-547,8883602	-547,533431	-547,519311	-547,570263
IV	-547,8929792	-547,538677	-547,524623	-547,575287
V	-508,6655207	-508,336111	-508,323859	-508,372736
VI	-508,6629781	-508,333033	-508,320840	-508,369816
VII	-508,6612079	-508,331759	-508,319590	-508,367885
VIII	-508,6605242	-508,330749	-508,318633	-508,367042
IX	-547,882752	-547,524897	-547,511158	-547,564131
X	-547,8794548	-547,521779	-547,508283	-547,559734
XI	-547,8773523	-547,519630	-547,505964	-547,557543

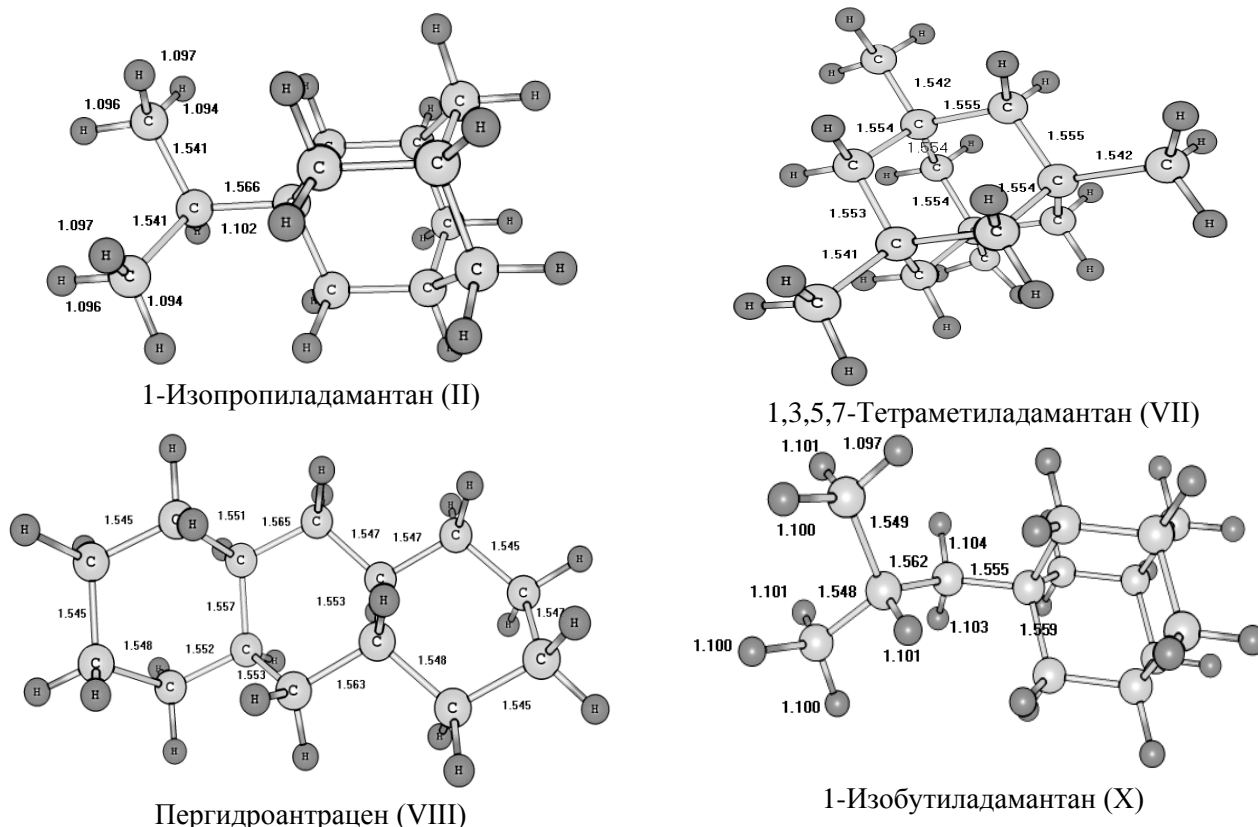


Рис. 1. Геометрическое строение 1-изопропиладамантана, пергидроантрацена, 1,3,5,7-тетраметиладамантана и 1-изобутиладамантана
 Fig. 1. The geometric structure of 1-isopropyladamantane, perhydroanthracene, 1,3,5,7-tetramethyladamantane and 1-isobutyladamantane

ВЫВОДЫ

Методом теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP в базисах 6-31G* рассчитано геометрическое строение, электронные и энергетические характеристики (энергии граничных орбиталей, дипольные моменты, энергии нулевых колебаний, величины энтропии, значения полных энергий) соединений I-XI.

Найдено, что вычисленные значения энергий Гиббса образования продуктов изомеризации пергидроантрацена и алкилирования адамантана

спиртами и углеводородами находятся в качественном согласии с экспериментальным составом продуктов реакций.

Показана применимость используемых расчетных методов для углеводородов алмазоподобного строения и, следовательно, эти методы в дальнейшем могут быть использованы для определения строения, термодинамической устойчивости и составов равновесных смесей изомеров высших алкилдиамантоидов, как содержащихся в нефтях и газоконденсатах, так и получаемых синтетическим путем.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Борисов Ю.А., Сагинаев А.Т.** Расчет геометрического строения, электронных характеристик, частот колебаний и термодинамических свойств алкиладамантанов состава $C_{12}H_{20}$. *Нефтехимия*. 2014. Т. 88. № 4. С. 270-274. DOI: 10.6060/2012.01.01.
2. **Борисов Ю.А., Сагинаев А.Т., Багрий Е.И.** Геометрическое строение, электронная структура и некоторые термодинамические свойства триметил- и метилэтиладамантанов состава $C_{13}H_{22}$. *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 2. С. 186-190. DOI: 10.6060/2012.01.01.
3. **Tian S.X., Kishimoto N., Ohno K.** Geometrical structures and thermodynamic properties of alkyladamantanes of $C_{13}H_{22}$ compound. *J. Phys. Chem. A*. 2002. V. 106. P. 6541.

REFERENCES

1. **Borisov Yu.A., Saginaev A.T.** Calculation of geometric structure, electronic characteristics, vibration frequencies, and thermodynamic properties of $C_{12}H_{20}$ alkyladamantanes. *Neftekhimiya*. 2014. V. 88. N 4. P. 270-274 (in Russian). DOI: 10.6060/2012.01.01.
2. **Borisov Yu.A., Saginaev A.T., Bagrii E.I.** Geometric structure, electronic structure, and some thermodynamic properties of $C_{13}H_{22}$ trimethyl- and ethylmethyladamantanes. *Petrochemistry*. 2016. V. 56. N 2. P. 166-170. DOI: 10.6060/2012.01.01.
3. **Tian S.X., Kishimoto N., Ohno K.** Geometrical structures and thermodynamic properties of alkyladamantanes of $C_{13}H_{22}$ compound. *J. Phys. Chem. A*. 2002. V. 106. P. 6541.

4. **Rienstra-Kiracofe J.C., Tschumper G.S., Schaefer H.F.** Atomic and molecular electron affinities: photoelectron experiments and theoretical computations. *Chem. Rev.* 2002. V. 102. N 1. P. 231.
5. **Сагинаев А.Т.** Изучение реакции алкилирования адамантана со спиртами и ИК-спектры продуктов реакции. *Новости науки Казахстана.* 2004. № 1. С. 23-28. DOI: 10.6060/2012.01.01.
6. **Сагинаев А.Т.** Алкил- и алкениладамантаны: получение, свойства, применение. Алматы: Эверо. 2005. 190 с.
7. **Багрий Е.И., Сагинаев А.Т.** Взаимодействие ди- и триметиладамантанов с изооктаном и их дегидрирование. *Нефтехимия.* 1982. Т. 22. № 6. С. 729-734. DOI: 10.6060/2012.01.01.
8. **Сагинаев А.Т., Багрий Е.И.** ИК- и ЯМР ¹³C-спектроскопия три- и тетразамещенных алкиладамантанов. Сб. тр. Междун. конф. по аналитической химии. Алматы. 2000. С. 78-84.
9. **Жумагалиев С., Сагинаев А.Т., Жумагалиев А.С., Сериков Т.П.** Масс-спектрометрическое исследование некоторых алкиладамантанов. II съезд ВМСО – Всерос. конф. с междун. уч. «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы». Москва. 2005. ОС-1.
10. **Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery Jr.J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Fox D.** Gaussian 98, Revision A.5, Inc. Pittsburgh. PA. 1998.
11. **Борисов Ю.А., Багрий Е.И.** Теоретическое изучение кинетики и механизма реакции изомеризации карбокатионов диметиладамантанов. *Докл. Академии Наук, физич. химия.* 2015. Т. 463. № 1. С. 54-57.
12. **Udhayakala P., Jayanthi A., Rajendiran T.V., Gunasekaran S.** Computation and interpretation of Vibrational spectra, thermodynamical and HOMO-LUMO analysis of 2-chloro-4-nitroaniline. *Internat. J. Chem. Tech. Res. CODEN.* 2011. V. 3. N 4. P. 1851-1862.
13. **Zaitsau D., Paulechka E., Firaha D.S., Blokhin A.V., Kabo G.J., Bazyleva A., Kabo A.G., Varfolomeev A.M., Sevruk V.M.** Comprehensive study of the thermodynamic properties for 2-methyl-3-buten-2-ol. *J. Chem. Thermodynamics.* 2015. 91. P. 459-473.
14. **Saginayev A.T., Kursina M.M., Gilazhov E.G.** Thermodynamic properties Methyl- and Ethyladamantanes. *Internat. J. Petrochem. Res.* 2017. 1(2). P. 101-104.
15. **Karabacak M., Kose E., Atac A., Cipiloglu M.A., Kurt M.** Molecular structure investigation and spectroscopic studies on 2,3-difluorophenylboronic acid: A combined experimental and theoretical analysis. *Spectrochim. Acta Part A: Molec. Biomolec. Spectrosc.* 2012. 97. P. 892-908.
4. **Rienstra-Kiracofe J.C., Tschumper G.S., Schaefer H.F.** Atomic and molecular electron affinities: photoelectron experiments and theoretical computations. *Chem. Rev.* 2002. V. 102. N 1. P. 231.
5. **Saginaev A.T.** The study of the reaction of alkylation of adamantane with alcohols and IR-spectra of the reaction products. *Novosti Nauki Kazakhstana.* 2004. N 1. P. 23-28 (in Russian). DOI: 10.6060/2012.01.01.
6. **Saginaev A.T.** Alkyl- and alkenyladamantane: synthesis, properties and application. Алматы: Evero. 2005. 190 p. (in Russian).
7. **Bagrii E.I., Saginaev A.T.** The interaction of di- and trimethyladamantanes with isooctane and their dehydrogenation. *Neftekhimiya.* 1982. V. 22. N 6. P. 729-734 (in Russian). DOI: 10.6060/2012.01.01.
8. **Saginaev A.T., Bagrii E.I.** IR- and ¹³C NMR spectroscopy of three- and tetrasubstituted of alkyladamantanes. Coll. of works of Int. Conf. on Analytical Chem. Алматы. 2000. P. 78-84 (in Russian). DOI: 10.6060/2012.01.01.
9. **Zhumagaliev S., Saginaev A.T., Zhumagaliev A.S., Serikov T.P.** Mass spectrometry study of some alkyladamantanes. II congress VMSO - All-Russian conference with international participation "Mass spectrometry and its applied problems." Moscow. 2005. ОС-1.
10. **Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery Jr.J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Fox D.** Gaussian 98, Revision A.5, Inc. Pittsburgh. PA. 1998.
11. **Borisov Yu.A., Bagrii E.I.** Theoretical study of the kinetics and reaction mechanism of the isomerization of dimethyladamantanes carboniy ions. *Dokl. Akademii Nauk, Fizich. Khimiya.* 2015. T. 463. N 1. P. 54-57 (in Russian).
12. **Udhayakala P., Jayanthi A., Rajendiran T.V., Gunasekaran S.** Computation and interpretation of Vibrational spectra, thermodynamical and HOMO-LUMO analysis of 2-chloro-4-nitroaniline. *Internat. J. Chem. Tech. Res. CODEN.* 2011. V. 3. N 4. P. 1851-1862.
13. **Zaitsau D., Paulechka E., Firaha D.S., Blokhin A.V., Kabo G.J., Bazyleva A., Kabo A.G., Varfolomeev A.M., Sevruk V.M.** Comprehensive study of the thermodynamic properties for 2-methyl-3-buten-2-ol. *J. Chem. Thermodynamics.* 2015. 91. P. 459-473.
14. **Saginayev A.T., Kursina M.M., Gilazhov E.G.** Thermodynamic properties Methyl- and Ethyladamantanes. *Internat. J. Petrochem. Res.* 2017. 1(2). P. 101-104.
15. **Karabacak M., Kose E., Atac A., Cipiloglu M.A., Kurt M.** Molecular structure investigation and spectroscopic studies on 2,3-difluorophenylboronic acid: A combined experimental and theoretical analysis. *Spectrochim. Acta Part A: Molec. Biomolec. Spectrosc.* 2012. 97. P. 892-908.

16. **Sechadri S., Rasheed M.P., Sangeetha R.** Quantum Mechanical Study of the Structure and Spectroscopic (FTIR, FT-Raman, NMR and UV), First Order Hyperpolarizability and HOMO-LUMO Analysis of 2-[(Methylamino)Methyl] Pyridine. *IOSR J. Appl. Phys.* 2015. V. 7. N 6. P. 56-70.
17. **Dereli O., Erdogdu Y., Gulluoglu M.T., Sundaraganesan N., Turkkan E., Sayin U., Ozmen A.** Molecular Structure and Vibrational Spectra of alpha-Benzoinoxime by density functional method. *Optika i spektroskopiya.* 2014. V. 116. N 2. P. 205-213.
18. **Benia H.M., Myrach P., Nilius N., Freund H.-J.** Structural and electronic characterization of the MgO/Mo interface using STM. *Surf. Sci.* 2010. 604. P. 435-441.
19. **Константинова К.К., Курбатова С.В.** Термодинамическая устойчивость производных адамантана. X Междун. конф. «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии». Москва. 2006. С. 240.
20. **Sarkisova V.S., Pimerzin A.A.** Role of Entropy and Enthalpy in the Equilibria of the omerization of Alkyladaman-tanes. Abstracts of 15 Internat. Conf. on Chemical Ther-modynamics. Portugal. Porto. 1998. P. 6-34.
16. **Sechadri S., Rasheed M.P., Sangeetha R.** Quantum Mechanical Study of the Structure and Spectroscopic (FTIR, FT-Raman, NMR and UV), First Order Hyperpolarizability and HOMO-LUMO Analysis of 2-[(Methylamino)Methyl] Pyridine. *IOSR J. Appl. Phys.* 2015. V. 7. N 6. P. 56-70.
17. **Dereli O., Erdogdu Y., Gulluoglu M.T., Sundaraganesan N., Turkkan E., Sayin U., Ozmen A.** Molecular Structure and Vibrational Spectra of alpha-Benzoinoxime by density functional method. *Optika i spektroskopiya.* 2014. V. 116. N 2. P. 205-213.
18. **Benia H.M., Myrach P., Nilius N., Freund H.-J.** Structural and electronic characterization of the MgO/Mo interface using STM. *Surf. Sci.* 2010. 604. P. 435-441.
19. **Konstantinova K.K., Kurbatova S.V.** Thermodynamic stability of adamantane derivatives. X international conference " Theoretical problems of surface chemistry, adsorption and chromatography». Moscow. 2006. P. 240 (in Russian).
20. **Sarkisova V.S., Pimerzin A.A.** Role of Entropy and Enthalpy in the Equilibria of the omerization of Alkyladaman-tanes. Abstracts of 15 Internat. Conf. on Chemical Ther-modynamics. Portugal. Porto. 1998. P. 6-34.

*Поступила в редакцию 14.11.2017
Принята к опубликованию 19.10.2018*

*Received 14.11.2017
Accepted 19.10.2018*