УДК 544.332.2:547.6

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-18-24

Е. А. Зауэр, А. Б. Ершов

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ КУБАНА: РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: zeal@live.ru

Проведен сравнительный анализ вычисленных методами молекулярной механики и квантовой химии энтальпий образования кубана.

Установлена корреляционная зависимость между экспериментальными и вычисленными AM1-методом значениями теплот образования каркасных углеводородов, позволившая скорректировать результаты расчета теплоты образования кубана и снизить расхождение с экспериментальным значением его энтальпии образования до 10,7 кДж/моль.

Ключевые слова: кубан, энтальпия образования, расчетные методы.

Кубан ([2,4]-призман) – единственный из трех синтезированных к настоящему времени призматов [1] с экспериментально определенной энтальпией образования $\Delta_f H_{\text{экс.}}$. Первоначально это было значение 622.2 ± 4.2 кДж/моль, определенное В. D. Kybett с соавторами из энтальпий сгорания и сублимации кубана [2]. Позже – из-за обнаруженной А. Bashir-Hashemia с соавторами [3] ошибки в определении энтальпии сублимации кубана – значение его энтальпии образования было пересчитано и принято равным 597.1 ± 5.0 кДж/моль. Именно это значение является эта-

лоном при оценке правильности и возможности использования того или иного расчетного метода.

На сегодняшний день накоплено большое количество данных о теплотах образования кубана, вычисленных методами молекулярной механики (ММ), *ab initio*, полуэмпирическими и методами теории функционала плотности (DFT) (табл. 1). Из табл. 1 видно, что вычисленные разными методами энтальпии образования существенно разнятся между собой: диапазон варьирования расчетных значений составляет 415–659 кДж/моль.

Таблица 1

Энтальпии образования [2,4]-призмана, рассчитанные методами ММ, DFT, *ab initio* и полуэмпирически

Метод расчета	Источник	Энтальпия образования, кДж/моль	Метод расчета	Источник	Энтальпия образования, кДж/моль
ММ			<i>ab initio</i>		
MM2	[4]	622.59	CBS-Q//B3	[8]	623.01
		623.01	G4MP2	[8]	603.35
MM3	[5]	626.69	G4	[8]	607.53
	[6]	621.80	6-31*	[9, 10]	593.22
MM4	[7]	621.17			587.4
					586.74
			MP2/6-31*	[9, 10]	658.76
					659.37
					658.52
Полуэмпирические					
MNDO	[14]	414.64	G3(MP2)	[9, 10]	610.9
	Эта статья	414.48	G2	[9, 10]	602.9
AM1	[14]	632.64	6-31G*(RMP2)	[11]	621.3
	Эта статья	632.71	HF/6-31G*	[12]	587.4
PM3	[15]	476.15	MP2/6-31G*	[12]	659.4
	Эта статья	476.04	HF/3-21G	[13]	607.28
PM5	[16]	440.6	HF/4-31G	[13]	612.38
MINDO/3	Эта статья	584.3	HF/6-31G	[13]	615.36
MINDO/2	[17]	83,3	DFT		
MINDO/1	[17]	489,1	B3LYP/6-31G*	[12]	552.7
			W1-F12	[16]	603,4
				[18]	604,1
			W2-F12	[18]	605,8;
					606,23

Абсолютные отклонения рассчитанных разными методами энтальпий образования кубана от экспериментально определенного для него значения в газовой фазе демонстрирует рис. 1, из которого следует, что наименьшие отклонения – 5,8 кДж/моль, 6,2 кДж/моль и 6,3 кДж/моль – дают расчеты, выполненные методами G2, G4(MP2) и W1-F12 соответственно; наибольшие – 513,8, 182,6 кДж/моль и 121,1 кДж/моль – методы MINDO/2, MNDO и PM3 соответственно.

Поскольку среди вычисленных полуэмпирическими методами данных отсутствовали результаты расчетов, выполненных методом MINDO/3, этот расчет был нами выполнен. Как следует из табл. 1, среди полуэмпирических методов расчета наиболее близкое к эксперименту значение энтальпии образования кубана дает метод MINDO/3 (отклонение от экспериментально определенной энтальпии составляет 12,8 кДж/моль).

Рис. 1. Абсолютные отклонения (Δ , кДж/моль) рассчитанных полуэмпирическими, *ab initio*, DFT и MM методами энтальпий образования [2,4]-призмана от экспериментального значения

Ранее для корректировки расчетных данных и приближения их к эксперименту использовался метод корреляционной зависимости между вычисленными полуэмпирическими методами и экспериментально определенными значениями теплот образования для конкретного класса соединений: кислород-, алкил- и нитропроизводных адамантана [19–21], производных тиюфена [22, 23], полициклических ароматических соединений [24], производных фурана [25], шести- и пятичленных гетероциклов [26–28] и циклофанов [29].

В случае кубана авторам также представлялось возможным использовать этот метод и исходить из того, что кубан относится к каркасным углеводородам, среди которых есть соединения с экспериментально определенными энтальпиями образования $\Delta_f H^\circ_{\text{эсп.}}$ в газовой фазе: адамантан,

протоадамантан, диамантан, квадрициклан, норборнан, норборнен и норборнадиен, бульвален и пентацикло[5.4.0.02,6.03,10.05,9]ундекан, гептацикло[6.6.02,6.03,13.04,11.05,9.010,14]тетрадекан. Погрешность определения $\Delta_f H^\circ_{\text{эсп.}}$ для большинства этих соединений не превышает 5 кДж/моль. Исключение составляют лишь норборнен и норборнадиен: погрешность определения их теплот образования 20 кДж/моль и 30 кДж/моль соответственно.

Для всех перечисленных выше соединений нами была выполнена оптимизация геометрии полуэмпирическими методами, входящими в программный пакет МОРАС, и рассчитаны их энтальпии образования $\Delta_f H^\circ_{\text{расч.}}$. Результаты расчетов, экспериментальные данные и абсолютные расхождения между ними приведены в табл. 2.

Таблица 2

Экспериментальные и рассчитанные полуэмпирическими методами значения энтальпий образования некоторых каркасных углеводородов в газовой фазе

№	Соединение, брутто-формула	Энтальпии образования, кДж/моль								Эксперимен- тальные
		Расчетные								
		PM3	Δ	MINDO	Δ	AM1	Δ	MNDO	Δ	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1.	[2,4]-Призман C ₈ H ₈	476.04	121.06	584.32	12.78	632.71	35.61	414.48	182.62	597.1 ± 5.0 [2, 3]
2.	Бульвален C ₁₀ H ₁₀	321.54	12.56	323.36	10.74	315.51	18.59	265.81	68.29	334.1 ± 3.3 [30]
3.	Квадрициклан C ₇ H ₈	361.17	25.17	382.19	46.19	436.60	100.60	330.93	5.07	336. [31] 333 [32] 339.1 ± 2.3 [33] 325. ± 4.2 [34] 253.3 ± 1.1 [35]
4.	Пагодан C ₂₀ H ₂₀	259.07	58,74	910.44	710.11	400.28	199.95	348.48	148.15	200,33 [36]
5.	2,5-Норборнадиен C ₇ H ₈	245.92	5.92	352.24	112.24	283.24	43.24	263.17	23.17	240. ± 20. [37]
6.	2-Норборнен C ₇ H ₁₀	92.07	2.07	188.28	98.28	108.61	18.61	106.26	16.26	90. ± 30. [38]
7.	Норборнан C ₇ H ₁₂	-57.30	2.40	29.95	84.85	-60.42	5.52	-43.64	11.26	-54.9 ± 1.1 [39] -54.7 ± 4.7 [33]
8.	Адамантан C ₁₀ H ₁₆	-144.94	10.54	8.60	143.00	-180.81	46.41	-110.37	24.03	-134.4 ± 2.3 [40] -138.7 [41] -133.6 ± 2.5 [42] -129. ± 4.[43] -137.9 ± 0.79 [44]
9.	Диамантан C ₁₄ H ₂₀	-161.08	15.18	122.08	267.98	-204.01	58.11	-97.91	47.99	-145.9 ± 2.4 [40]
10.	Протоадамантан C ₁₀ H ₁₆	-105.02	19.12	39.44	125.34	-135.91	50.01	-74.27	11.63	-85.9 ± 2.5 [40]
11.	Пентацикло[5.4.0.02, 6.03,10.05,9]-ундекан C ₁₁ H ₁₄	51.24	20.46	313.44	241.74	95.84	24.14	80.07	8.37	71.70± 5.0 [12, 45]
12.	Гептацикло[6.6.02,6.03, 13.04,11.05,9.010,14]-тетрадекан C ₁₄ H ₁₆	11.28	15.91	413.07	385.88	58.87	31.68	57.60	30.41	27.19±3.65 [12, 46]
Среднее абсолютное отклонение (без учета соединений 3, 4, 12), кДж/моль		23.26		121.88		33.36		43.74		До корректировки
		24.80		74.59		22.8		32,96		После корректировки

$$\Delta = |\Delta_f H^\circ_{\text{расч.}} - \Delta_f H^\circ_{\text{эксп.}}|$$

Жирным шрифтом выделены данные, использованные для выведения корреляционной зависимости.

В процессе выявления зависимости между $\Delta_f H^\circ_{\text{расч.}}$ и $\Delta_f H^\circ_{\text{эксп.}}$ три соединения – квадрициклан, пагодан и гептацикло[6.6.02,6.03,13.04, 11.05,9.010,14]тетрадекан – по причине значительного расхождения между расчетными и экспериментальными значениями – были исключены из рассмотрения. Для оставшихся соединений наилучшую корреляцию с экспериментальными данными дают расчеты, выполненные с использованием методов AM1 и PM3: коэффициенты корреляции составляют 0, 9949 и 0,9919 соответственно. Что касается методов MNDO и MINDO, то корреляция по первому хорошая (0,9839), по второму – корреляция не-

удовлетворительная (0,9382). То есть несмотря на то, что ближе к экспериментально определенной энтальпии образования кубана значение, рассчитанное методом MINDO, с полученными экспериментально теплотами образования каркасных соединений лучше коррелируют расчеты, выполненные AM1 и PM3 методами.

Зависимость между $\Delta_f H^\circ_{\text{расч.}}$ и $\Delta_f H^\circ_{\text{эксп.}}$ для PM3 и AM1 методов имеет линейный характер (рис. 2) и описывается следующими уравнениями:

для PM3 метода

$$\Delta_f H^\circ_{\text{расч.}} = 0.8965 \Delta_f H^\circ_{\text{эксп.}} - 11;$$

для AM1 метода

$$\Delta_f H^\circ_{\text{расч.}} = 1.1086 \Delta_f H^\circ_{\text{эксп.}} - 17.345.$$

Рис. 2. Зависимость $\Delta_f H^\circ_{\text{расч.}}$ от $\Delta_f H^\circ_{\text{эксп.}}$ для каркасных углеводородов с использованием методов AM1 (•) и PM3 (Δ)

Поскольку метод AM1 обеспечивает наилучшую корреляцию с экспериментальными данными каркасных соединений, он был выбран для корректировки расчетного значения энтальпии образования кубана: скорректированное значение энтальпии образования кубана (AM1*) составило 586,4 кДж/моль. То есть в результате корректировки абсолютное расхождение между вычисленной полуэмпирическим методом и экспериментально определенной теплотой образования кубана снизилось с 35,61 кДж/моль до 10,7 кДж/моль. В итоге в совокупности расчетных значений, представленных на рис. 1, скорректированное значение энтальпии образования (AM1*) располагается в группе методов G2, G4, G4/MP2, MP2/6-31G*, HF/6-31G*, W1-F12 и MINDO/3, обеспечивающих минимальный диапазон отклонений от эксперимента – от 5,8 кДж/моль и 6,2 кДж/моль до 12,8 кДж/моль. Это позволяет сделать заключение о возможности использования метода AM1 для прогнозирования энтальпии образования кубана и соединений ряда углеродных призматов.

Таким образом, в данной работе проведен сравнительный анализ литературных данных об энтальпиях образования кубана, вычисленных методами молекулярной механики и квантовой химии. Установлена хорошая корреляция между экспериментальными и вычисленными AM1-методом значениями теплот образования каркасных углеводородов; выведено уравнение линейной регрессии, использование которого

применительно к кубану обеспечивает снижение расхождения между экспериментально определенным значением энтальпии образования и вычисленным полуэмпирическим методом до 10,7 кДж/моль. Следовательно, требующий меньшего времени и компьютерных ресурсов полуэмпирический метод AM1 может быть рекомендован для прогнозирования теплот образования кубана и соединений ряда углеродных призматов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Eaton P.E., Cole T.W., Jr. // J. Am. Chem. Soc. 1964. Vol. 86. N 5. P. 962. DOI: 10.1021/ja01059a072.
2. Kybett B.D., Carroll S., Natalis P., Bonnell D.W., Margrave J.L., Franklin J.L. Thermodynamic properties of cubane // J. Am. Chem. Soc. 1966. Vol. 88. P. 626. DOI: 10.1021/ja00955a056.
3. Bashir-Hashemia A., Chickos J.S., Hanshaw W., Zhao H., Farivar B.S., Liebman J.F. The enthalpy of sublimation of cubane // Thermochim. Acta. 2004. Vol. 424. N 1–2. P. 91–97. DOI: 10.1016/j.tca.2004.05.022.
4. Reddy V.P., Jemmis E.D. A D_{4d} structure for [8-prismane] // Tetrahedron Lett. 1986. Vol. 27. P. 3771–3774. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)83876-9
5. Allinger N.L., Tribble M.T., Miller M.A., Wertz D.H. Conformational Analysis. LXIX. An Improved Force Field for the Calculation of the Structures and Energies of Hydrocarbons // J. Am. Chem. Soc. 1971. Vol. 93. N 7. P. 1637–1648. DOI: 10.1021/ja00736a012
6. Rogers D.W., McLafferty F.J., Fang W., Qi Y. Molecular enthalpies 3: ground-state thermodynamic and computed enthalpies of the valence isomers of benzene // Struct. Chem. 1993. Vol. 4. N 3. P. 161–166. DOI: 10.1007/BF00679342.
7. Chen K.-H., Allinger N.L. Molecular mechanics (MM4) study of saturated four-membered ring hydrocarbons //

- J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 2002. Vol. 581. N 1-3. P. 215–237. DOI: 10.1016/S0166-1280(01)00760-6.
8. Rayne S., Forest K. Gas-phase enthalpies of formation, acidities, and strain energies of the [m, n]polyprismanes ($m \geq 2$; $n = 3-8$; $m \times n \leq 16$): a CBS-Q//B3, G4MP2, and G4 theoretical study // *Theor. Chem. Acc.* 2010. Vol. 127. P. 697–709. DOI: 10.1007/s00214-010-0780-0.
9. Дикий В.В., Жура С., Кабо Г.Я. Теоретическое исследование термодинамических свойств полиэдров / Выбранные науковыя працы Беларускага Дзяржаўнага універсітэта: У 7 т. Т. 5: Хімія / Рэдкал.: В. В. Свірыдаў (адказ. рэд.) і інш. – Мінск. 2001. – С. 401–428.
10. Diky V.V., Frenkel M., Karpushenkava L.S. Thermodynamics of sublimation of cubane: natural anomaly or experimental error? // *Thermochim. Acta.* 2003. Vol. 408. N 1-2. P. 115–121. DOI: 10.1016/S0040-6031(03)00318-6.
11. Disch R.L., Schulman J.M. Ab initio heats of formation of medium-sized hydrocarbons. 7. The [n]prismanes // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. Vol. 110. N 7. P. 2102–2105. DOI: 10.1021/ja00215a015.
12. Karpushenkava L.S., Kabo G.J., Bazyleva A.B. Structure, frequencies of normal vibrations, thermodynamic properties, and strain energies of the cage hydrocarbons C_nH_n in the ideal-gas state // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* 2009. Vol. 913. P. 43–49. DOI: 10.1016/j.theochem.2009.07.016.
13. Wiberg K.B. Structures and Energies of the Tricyclo[4.1.0.0^{1,3}]heptanes and the Tetracyclo[4.2.1.0^{2,9}.0^{5,9}]nonanes. Extended Group Equivalents for Converting ab Initio Energies to Heats of Formation // *J. Org. Chem.* 1985. Vol. 50. N 25. P. 5285–5291. DOI: 10.1021/jo00225a057.
14. Miller M.A., Schulman J.M. AM1, MNDO and MM2 studies of concatenated cyclobutanes: Prismanes, ladderanes, and asteranes // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* 1988. Vol. 163. P. 133–141. DOI: 10.1016/0166-1280(88)80385-3.
15. Engelke R. Calculated properties of the 22 carbon/nitrogen cubanoids // *J. Org. Chem.* 1992. Vol. 57. N 18. P. 4841–4846. DOI: 10.1021/jo00044a017.
16. Agapito F., Santos R.C., Borges dos Santos R.M., Martinho Simões J.A. The thermochemistry of cubane 50 years after its synthesis: a high-level theoretical study of cubane and its derivatives // *J. Phys. Chem. A.* 2015. Vol. 119. P. 2998–3007. DOI: 10.1021/jp511756v.
17. Iwamura H., Morio K., Kunii T.L. Heats of Formation and Strain Energies for [CH]₈, Isomers Calculated by All-valence-electron Semi-empirical SCF-MO Theories // *Chem. Comm.* 1971, 1408. DOI: 10.1039/C29710001408
18. Karton A., Schreiner P.R., Martin J.M.L. Heats of Formation of Platonic Hydrocarbon Cages by Means of High-Level Thermochemical Procedures // *J. Comput. Chem.* 2016, 37, 49–58. DOI: 10.1002/jcc.23963.
19. Зауэр, Е. А. Расчет энтальпий образования кислородсодержащих производных адамантана квантово-химическими методами / Е. А. Зауэр, О. А. Зауэр // *ЖФХ.* – 2009. – Т. 83. – № 4. – С. 681–685.
20. Зауэр, Е. А. Энтальпии образования нитро-, нитрокси- и нитрозоадамантанов / Е. А. Зауэр, О. А. Зауэр // *ЖОХ.* – 2010. – Т. 80. – № 10. – С. 1663–1665.
21. Зауэр, Е. А. Энтальпии образования алкилпроизводных адамантана / Е. А. Зауэр, О. А. Зауэр // *ЖОХ.* – 2010. – Т. 80. – № 8. – С. 1365–1369.
22. Зауэр, Е. А. Энтальпии образования производных тиафена / Е. А. Зауэр // *ХГС.* – 2010. – Т. 501. – № 11. – С. 1638–1643.
23. Zauer E.A. Enthalpies of formation of alkylthiophene derivatives // *J. Energy Chem. Eng.* 2013. Vol. 1. N 1. P. 10–14.
24. Зауэр, Е. А. Энтальпии образования полициклических ароматических углеводородов / Е. А. Зауэр // *ЖОХ.* – 2012. – Т. 82. – № 6. – С. 988–998.
25. Зауэр, Е. А. Энтальпии образования производных фурана / Е. А. Зауэр // *Матер. междунар. научно-практ. конф. «Актуальные направления фундаментальных и прикладных исследований».* – Москва, 2013. – Т. 1. – С. 220.
26. Зауэр, Е. А. Энтальпии образования шестичленных азотсодержащих ароматических гетероциклических соединений / Е. А. Зауэр // *ЖОХ.* – 2015. – Т. 85. – № 1. – С. 43–50.
27. Зауэр, Е. А. Энтальпии образования пятичленных азотсодержащих ароматических гетероциклов / Е. А. Зауэр // *ЖОХ.* – 2015. – Т. 85. – № 10. – С. 1637–1644.
28. Zauer E.A. Enthalpies of formation of five-membered nitrogen-containing heterocycles in the condensed state // *Recent Innovations in Chemical Engineering.* 2017. Vol. 10. N 2. P. 106–118. DOI: 10.2174/2405520410666170815153454.
29. Зауэр, Е. А. Циклофаны: расчет энтальпий образования квантовохимическими методами / Е. А. Зауэр // *ЖОХ.* – 2017. – Т. 87. – № 5. – С. 724–729.
30. Mansson M., Sunner S. Enthalpy of formation and strain energy of bullvalene (tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]deca-2,7,9-triene); a calorimetric study // *J. Chem. Thermodyn.* 1981. Vol. 13. N 7. P. 671–675. DOI: 10.1016/0021-9614(81)90039-2.
31. Roth W.R., Adamczak O., Breuckmann R., Lennartz H.-W., Boese R. Die Berechnung von Resonanzenergien; das MM2ERW-Kraftfeld // *Chem. Ber.* 1991. Vol. 124. P. 2499–2521. DOI: 10.1002/cber.19911241121.
32. Rogers D.W., Choi L.S., Girellini R.S., Holmes T.J., Allinger N.L. Heats of hydrogenation and formation of quadricyclene, norbornadiene, norbornene, and nortricyclene // *J. Phys. Chem.* 1980. Vol. 84. P. 1810–1814.
33. Steele W.V. The standard enthalpies of formation of a series of C₇, bridged-ring hydrocarbons: norbornane, norbornene, nortricyclene, norbornadiene, and quadricyclene // *J. Chem. Thermodyn.* 1978. Vol. 10. N 10. P. 919–927. DOI: 10.1016/0021-9614(78)90052-6.
34. Kabakoff D.S., Bunzli J.-C.G., Oth J.F.M., Hammond W.B., Berson J.A. Enthalpy and kinetics of isomerization of quadricyclene to norbornadiene. Strain energy of quadricyclene // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. Vol. 97. P. 1510–1511. DOI: 10.1021/ja00839a039.
35. Hall H.K. Jr., Smith C.D., Baldt J.H. Enthalpies of formation of nortricyclene, norbornene, norbornadiene, and quadricyclene // *J. Am. Chem. Soc.* 1973. Vol. 95. P. 3197–3201. DOI: 10.1021/ja00791a022.
36. Beckhaus H.-D., Rüchardt C., Wahl F., Prinzbach H., Lagerwall D.R., Paquette L.A. Experimental Enthalpies of Formation and Strain Energies for the Caged C₂₀H₂₀ Pagodane and Dodecahedrane Frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. Vol. 116. P. 11775–11778. DOI: 10.1021/ja00105a018.
37. Walsh R., Wells J.M. The enthalpy of formation of bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene. Thermodynamic functions of bicyclo[2.2.1]heptane and bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene // *J. Chem. Thermodyn.* 1975. Vol. 7. N 2. P. 149–154. DOI: 10.1016/0021-9614(75)90262-1.
38. Walsh R., Wells J.M. The enthalpy of formation and thermodynamic functions of bicyclo[2.2.1]hept-2-ene // *J. Chem. Thermodyn.* 1976. Vol. 8. N 1. P. 55–60. DOI: 10.1016/0021-9614(76)90150-6.
39. Xu-Wu A., Hui-Ping Z., Ri-Heng H. Heats of combustion and formation of norbornane // *Thermochim. Acta.* 1987. Vol. 121. N 20. P. 473–477. DOI: 10.1016/0040-6031(87)80194-6.
40. Clark T., Knox T.M.O., McKervey M.A., Mackle H., Rooney J.J. Thermochemistry of bridged-ring substances. En-

thalpies of formation of some diamondoid hydrocarbons and of perhydroquinacene. Comparisons with data from empirical force field calculations // *J. Am. Chem. Soc.* 1979. Vol. 101. N 9. P. 2404–2410. DOI: 10.1021/ja00503a028.

41. Baroody E.E., Carpenter G.A. Heats of formation of propellant compounds (U), Rpt. Naval Ordnance Systems Command Task No. 331-003/067-1/UR2402-001 for Naval Ordnance Station. Indian Head. MD. 1972. P. 1–9.

42. Boyd R.H., Sanwal S.N., Shary-Tehrany S., McNally D. The thermochemistry, thermodynamic functions, and molecular structures of some cyclic hydrocarbons // *J. Phys. Chem.* 1971. Vol. 75. N 9. P. 1264–1271. DOI: 10.1021/j100679a017.

43. Butler R.S., Carson A.S., Laye P.G., Steele W.V. The enthalpy of formation of adamantane // *J. Chem. Thermodyn.* 1971. Vol. 3. N 2. P. 277–280. DOI: 10.1016/S0021-9614(71)80113-1.

44. Mansson M., Rapport N., Westrum E.F., Jr. Enthalpies of formation of globular molecules. I. Adamantane and hexamethylenetetramine // *J. Am. Chem. Soc.* 1970. Vol. 92. N 25. P. 7296–7299. DOI: 10.1021/ja00728a011.

45. Kabo G.J., Kozyro A.A., Diky V.V., Simirsky V. V., Ivashkevich L. S., Krasulin A. P., Sevruck V. M., Marchand A.P., Frenkel M. Thermodynamic properties of pentacyclo[5.4.0.0²,6.0.3,10.05,9]undecane, C₁₁H₁₄ // *J. Chem. Thermodyn.* 1995. Vol. 27. N 6. P. 707–720. DOI: 10.1006/jcht.1995.0072.

46. Kabo G.J., Kozyro A.A., Marchand A.P., Diky V.V., Simirsky V.V., Ivashkevich L.S., Krasulin A.P., Sevruck V.M., Frenkel M. Thermodynamic properties of heptacyclotetradecane C₁₄H₁₆ // *J. Chem. Thermodyn.* 1994. Vol. 26. N 2. P. 129–142. DOI: 10.1006/jcht.1994.1029.

REFERENCES

1. Eaton P.E., Cole T.W., Jr. // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. Vol. 86. N 5. P. 962. DOI: 10.1021/ja01059a072.

2. Kybett B.D., Carroll S., Natalis P., Bonnell D.W., Margrave J.L., Franklin J.L. Thermodynamic properties of cubane // *J. Am. Chem. Soc.* 1966. Vol. 88. P. 626. DOI: 10.1021/ja00955a056.

3. Bashir-Hashemia A., Chickos J.S., Hanshaw W., Zhao H., Farivar B.S., Liebman J.F. The enthalpy of sublimation of cubane // *Thermochim. Acta.* 2004. Vol. 424. N 1–2. P. 91–97. DOI: 10.1016/j.tca.2004.05.022.

4. Reddy V.P., Jemmis E.D. A D_{4d} structure for [8-prismane] Tetrahedron Lett. 1986. Vol. 27. P. 3771–3774. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)83876-9

5. Allinger N.L., Tribble M.T., Miller M.A., Wertz D.H. Conformational Analysis. LXIX. An Improved Force Field for the Calculation of the Structures and Energies of Hydrocarbons // *J. Am. Chem. Soc.* 1971. Vol. 93. N 7. P. 1637–1648. DOI: 10.1021/ja00736a012

6. Rogers D.W., McLafferty F.J., Fang W., Qi Y. Molecular enthalpies 3: ground-state thermodynamic and computed enthalpies of the valence isomers of benzene // *Struct. Chem.* 1993. Vol. 4. N 3. P. 161–166. DOI: 10.1007/BF00679342.

7. Chen K.-H., Allinger N.L. Molecular mechanics (MM4) study of saturated four-membered ring hydrocarbons // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* 2002. Vol. 581. N 1–3. P. 215–237. DOI: 10.1016/S0166-1280(01)00760-6.

8. Rayne S., Forest K. Gas-phase enthalpies of formation, acidities, and strain energies of the [m, n]polyprismanes (m ≥ 2; n = 3–8; m x n ≤ 16): a CBS-Q//B3, G4MP2, and G4 theoretical study // *Theor. Chem. Acc.* 2010. Vol. 127. P. 697–709. DOI: 10.1007/s00214-010-0780-0.

9. Dikij V.V., Zhura S., Kabo G.YA. Teoreticheskoe issledovanie termodinamicheskikh svojstv poliedranov /

Vybranyya navukovyia pracy Belaruskaga Dzyarzhajnaga universiteta: U 7 t. T. 5: Himiya / Redkal.: V. V. Svirydaj (adkaz. red.) i insh. – Minsk. 2001. – S. 401–428.

10. Diky V.V., Frenkel M., Karpushenkava L.S. Thermodynamics of sublimation of cubane: natural anomaly or experimental error? // *Thermochim. Acta.* 2003. Vol. 408. N 1–2. P. 115–121. DOI: 10.1016/S0040-6031(03)00318-6.

11. Disch R.L., Schulman J.M. Ab initio heats of formation of medium-sized hydrocarbons. 7. The [n]prismanes // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. Vol. 110. N 7. P. 2102–2105. DOI: 10.1021/ja00215a015.

12. Karpushenkava L.S., Kabo G.J., Bazyleva A.B. Structure, frequencies of normal vibrations, thermodynamic properties, and strain energies of the cage hydrocarbons C_nH_n in the ideal-gas state // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* 2009. Vol. 913. P. 43–49. DOI: 10.1016/j.theochem.2009.07.016.

13. Wiberg K.B. Structures and Energies of the Tricyclo[4.1.0.0^{1,3}]heptaneas and the Tetracyclo[4.2.1.0^{2,7}.0^{5,9}]nonanes. Extended Group Equivalents for Converting ab Initio Energies to Heats of Formation // *J. Org. Chem.* 1985. Vol. 50. N 25. P. 5285–5291. DOI: 10.1021/jo00225a057.

14. Miller M.A., Schulman J.M. AM1, MNDO and MM2 studies of concatenated cyclobutanes: Prismanes, ladderanes, and asteranes // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* 1988. Vol. 163. P. 133–141. DOI: 10.1016/0166-1280(88)80385-3.

15. Engelke R. Calculated properties of the 22 carbon/nitrogen cubanoids // *J. Org. Chem.* 1992. Vol. 57. N 18. P. 4841–4846. DOI: 10.1021/jo00044a017.

16. Agapito F., Santos R.C., Borges dos Santos R.M., Martinho Simões J.A. The thermochemistry of cubane 50 years after its synthesis: a high-level theoretical study of cubane and its derivatives // *J. Phys. Chem. A.* 2015. Vol. 119. P. 2998–3007. DOI: 10.1021/jp511756v.

17. Iwamura H., Morio K., Kunii T.L. Heats of Formation and Strain Energies for [CH]₈, Isomers Calculated by All-valence-electron Semi-empirical SCF-MO Theories /*Chem. Comm.* 1971, 1408, DOI: 10.1039/C29710001408

18. Karton A., Schreiner P.R., Martin J.M.L. Heats of Formation of Platonic Hydrocarbon Cages by Means of High-Level Thermochemical Procedures // *J. Comput. Chem.* 2016, 37, 49–58. DOI: 10.1002/jcc.23963.

19. Zauer E.A., Zauer O.A. Calculations of the enthalpies of formation of oxygen-containing adamantane derivatives by quantum-chemical methods // *Russ. J. Phys. Chem. (A).* 2009. Vol. 83. N 4. P. 582–586. DOI: 10.1134/S0036024409040128.

20. Zauer E.A., Zauer O.A. Enthalpies of formation of nitro-, nitroxy-, and nitrosoadamantanes // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. Vol. 80. N 10. P. 1974–1976. DOI: 10.1134/S1070363210100166.

21. Zauer E.A., Zauer O.A. Enthalpy of formation of adamantane alkyl derivatives // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. Vol. 80. N 8. P. 1677–1681. DOI: 10.1134/S1070363210080189.

22. Zauer E.A. Enthalpy of formation of thiophene derivatives // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2011. Vol. 46. N 11. P. 1325–1329. DOI: 10.1007/s10593-011-0668-5.

23. Zauer E.A. Enthalpies of formation of alkylthiophene derivatives // *J. Energy Chem. Eng.* 2013. Vol. 1. N 1. P. 10–14.

24. Zauer E.A. Enthalpies of formation of polycyclic aromatic hydrocarbons // *Russ. J. Gen. Chem.* 2012. Vol. 82. N 6. P. 1135–1144. DOI: 10.1134/S1070363212060175.

25. Zauer E.A. Ental'pii obrazovaniya proizvodnyh furana // *Mater. mezhdunar. nauchno-prakt. konf. «Aktual'nye napravleniya fundamental'nyh i prikladnyh issledovanij», Moskva.* 2013. T. 1. S. 220.

26. Zauer E.A. Enthalpies of formation of six-membered nitrogen-containing aromatic heterocyclic compounds // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. N 1. P. 38–45. DOI: 10.1134/S1070363215010077.
27. Zauer E.A. Enthalpy of formation of five-membered nitrogen-containing aromatic heterocycles // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. N 10. P. 2268–2276. DOI: 10.1134/S1070363215100084.
28. Zauer E.A. Enthalpies of formation of five-membered nitrogen-containing heterocycles in the condensed state // *Recent Innovations in Chemical Engineering*. 2017. Vol. 10. N 2. P. 106–118. DOI: 10.2174/2405520410666170815153454.
29. Zauer E.A. Cyclophanes: simulation of the formation enthalpy by quantum-chemical methods // *Rus. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. N 5. P. 918–922. DOI: 10.1134/S1070363217050048.
30. Mansson M., Sunner S. Enthalpy of formation and strain energy of bullvalene (tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]deca-2,7,9-triene); a calorimetric study // *J. Chem. Thermodyn.* 1981. Vol. 13. N 7. P. 671–675. DOI: 10.1016/0021-9614(81)90039-2.
31. Roth W.R., Adamczak O., Breuckmann R., Lennartz H.-W., Boese R. Die Berechnung von Resonanzenergien; das MM2ERW-Kraftfeld // *Chem. Ber.* 1991. Vol. 124. P. 2499–2521. DOI: 10.1002/cber.19911241121.
32. Rogers D.W., Choi L.S., Girellini R.S., Holmes T.J., Allinger N.L. Heats of hydrogenation and formation of quadricyclene, norbornadiene, norbornene, and nortricyclene // *J. Phys. Chem.* 1980. Vol. 84. P. 1810–1814.
33. Steele W.V. The standard enthalpies of formation of a series of C₇, bridged-ring hydrocarbons: norbornane, norbornene, nortricyclene, norbornadiene, and quadricyclane // *J. Chem. Thermodyn.* 1978. Vol. 10. N 10. P. 919–927. DOI: 10.1016/0021-9614(78)90052-6.
34. Kabakoff D.S., Bunzli J.-C.G., Oth J.F.M., Hammond W.B., Berson J.A. Enthalpy and kinetics of isomerization of quadricyclane to norbornadiene. Strain energy of quadricyclane // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. Vol. 97. P. 1510–1511. DOI: 10.1021/ja00839a039.
35. Hall H.K. Jr., Smith C.D., Baldt J.H. Enthalpies of formation of nortricyclene, norbornene, norbornadiene, and quadricyclane // *J. Am. Chem. Soc.* 1973. Vol. 95. P. 3197–3201. DOI: 10.1021/ja00791a022.
36. Beckhaus H.-D., Rüchardt C., Wahl F., Prinzbach H., Lagerwall D.R., Paquette L.A. Experimental Enthalpies of Formation and Strain Energies for the Caged C₂₀H₂₀ Pagodane and Dodecahedrane Frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. Vol. 116. P. 11775–11778. DOI: 10.1021/ja00105a018.
37. Walsh R., Wells J.M. The enthalpy of formation of bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene. Thermodynamic functions of bicyclo[2.2.1]heptane and bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene // *J. Chem. Thermodyn.* 1975. Vol. 7. N 2. P. 149–154. DOI: 10.1016/0021-9614(75)90262-1.
38. Walsh R., Wells J.M. The enthalpy of formation and thermodynamic functions of bicyclo[2.2.1]hept-2-ene // *J. Chem. Thermodyn.* 1976. Vol. 8. N 1. P. 55–60. DOI: 10.1016/0021-9614(76)90150-6.
39. Xu-Wu A., Hui-Ping Z., Ri-Heng H. Heats of combustion and formation of norbornane // *Thermochim. Acta.* 1987. Vol. 121. N 20. P. 473–477. DOI: 10.1016/0040-6031(87)80194-6.
40. Clark T., Knox T.M.O., McKervey M.A., Mackle H., Rooney J.J. Thermochemistry of bridged-ring substances. Enthalpies of formation of some diamondoid hydrocarbons and of perhydroquinacene. Comparisons with data from empirical force field calculations // *J. Am. Chem. Soc.* 1979. Vol. 101. N 9. P. 2404–2410. DOI: 10.1021/ja00503a028.
41. Baroody E.E., Carpenter G.A. Heats of formation of propellant compounds (U), Rpt. Naval Ordnance Systems Command Task No. 331-003/067-1/UR2402-001 for Naval Ordnance Station. Indian Head. MD. 1972. P. 1–9.
42. Boyd R.H., Sanwal S.N., Shary-Tehrany S., McNally D. The thermochemistry, thermodynamic functions, and molecular structures of some cyclic hydrocarbons // *J. Phys. Chem.* 1971. Vol. 75. N 9. P. 1264–1271. DOI: 10.1021/j100679a017.
43. Butler R.S., Carson A.S., Laye P.G., Steele W.V. The enthalpy of formation of adamantane // *J. Chem. Thermodyn.* 1971. Vol. 3. N 2. P. 277–280. DOI: 10.1016/S0021-9614(71)80113-1.
44. Mansson M., Rapport N., Westrum E.F., Jr. Enthalpies of formation of globular molecules. I. Adamantane and hexamethylenetetramine // *J. Am. Chem. Soc.* 1970. Vol. 92. N 25. P. 7296–7299. DOI: 10.1021/ja00728a011.
45. Kabo G.J., Kozyro A.A., Diky V.V., Simirsky V. V., Ivashkevich L. S., Krasulin A. P., Sevruck V. M., Marchand A.P., Frenkel M. Thermodynamic properties of pentacyclo[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undecane, C₁₁H₁₄ // *J. Chem. Thermodyn.* 1995. Vol. 27. N 6. P. 707–720. DOI: 10.1006/jcht.1995.0072.
46. Kabo G.J., Kozyro A.A., Marchand A.P., Diky V.V., Simirsky V.V., Ivashkevich L.S., Krasulin A.P., Sevruck V.M., Frenkel M. Thermodynamic properties of heptacyclotetradecane C₁₄H₁₆ // *J. Chem. Thermodyn.* 1994. Vol. 26. N 2. P. 129–142. DOI: 10.1006/jcht.1994.1029.

E. A. Zauer, A. B. Ershov

CUBANE HEAT OF FORMATION: CALCULATION METHODS

Volgograd State Technical University

Abstract. A comparative analysis of the enthalpies of formation of a cubane calculated by the methods of molecular mechanics and quantum chemistry is carried out.

A correlation between the experimental and calculated AM1-method values of the heats of formation of frame hydrocarbons was established, which allowed us to correct the results of calculating the heat of formation of the cubane and reduce the discrepancy with the experimental value of its formation enthalpy to 10.7 kJ / mol.

Keywords: cubane, enthalpy of formation, calculation methods.