

УДК 547.898

ЭФФЕКТИВНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗА АДАМАНТАНЗАМЕЩЕННЫХ α,ω -ДИ(ТЕТРАОКСАЗОКАН-7-ИЛ)АЛКАНОВ

© 2020 г. Н. Н. Махмудиярова^а *, Л. С. Королева^б, Е. С. Мещерякова^а, А. Г. Ибрагимов^а

^а ФГБУН «Институт нефтехимии и катализа РАН»,
450075, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября 141
*e-mail: natali-mnn@mail.ru

^б ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»,
450076, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди 32

Поступила в редакцию 30 августа 2019 г.
После доработки 14 января 2020 г.
Принята к публикации 17 января 2020 г.

Разработан эффективный метод синтеза α,ω -ди{спиро[адамantan[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокан-7'-ил)]}алканов реакцией рециклизации спиро{адамantan[2,3']-(1',2',4',5',7'-пентаоксакана)} с α,ω -алкан-диаминами с участием в качестве катализатора $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Ключевые слова: катализ, рециклизация, α,ω -диаминоалканы, адамantanзамещенный пентаоксаспиро-алкан, адамantanзамещенные α,ω -ди(тетраоксазокан-7-ил)алканы, PCA.

DOI: 10.31857/S0514749220030027

Каталитическая рециклизация пентаоксаканов и гептаоксаканов с помощью первичных аминов является эффективным способом селективного синтеза новых *N*-содержащих циклических пероксидов, а именно тетраоксазаспироалканов и тетраоксазоканов [1,2], ациклических *N,N'*-[циклоалкан-1,1-диил(биспероксиметандиил)данилинов [3], *N*-арилгексаоксазаспироалканов [4] и спироциклоалканзамещенных α,ω -ди(1,2,4,5,7,8-гексаокса-10-азациклоундекан-10-ил)алканов [5], перспективных в качестве биологически активных соединений [3, 5, 6–10], инициаторов радикальной полимеризации [11,12], взрывчатых веществ [13]. Сведения о синтезе α,ω -ди{спиро[адамantan[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокан-7'-ил)]}алканов на момент начала нашего исследования в литературе отсутствовали.

В развитие проводимых исследований в области синтеза азотсодержащих циклических пероксидов, а также с целью разработки метода селективного синтеза неописанных в литературе ди{спиро[адамantan-(1,2,4,5,7-тетраоксазокан-7-ил)]}алканов нами изучена реакция рециклизации Ad-замещенного пентаоксазокана с первичными α,ω -диаминоалканами с участием $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатора. Выбор данного катализатора обус-

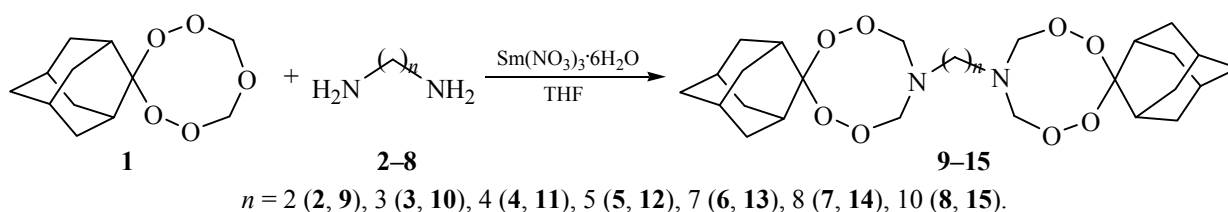
ловлен его высокой активностью в ранее осуществленном нами синтезе *N*-арилтетраоксазаспироалканов [1–5].

На примере реакции спиро{адамantan[2,3']-(1',2',4',5',7'-пентаоксакана)} (1) с 1,2-диаминоэтаном (2) установили, что с участием в качестве катализатора $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5 мол %) при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ за 6 ч в ТГФ образуется 1,2-ди{спиро[адамantan[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокан-7'-ил)]}этан (9) с выходом 95% (схема 1). В найденных условиях (5 мол % $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 20°C , 6 ч, ТГФ) α,ω -диаминоалканы (пропан, бутан, пентан, гептан, октан, декан) 3–8 вступают в реакцию рециклизации со спиро{адамantan[2,3']-(1',2',4',5',7'-пентаоксаканом)} (1) с образованием α,ω -ди{спиро[адамantan[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокан-7'-ил)]}алканов 10–15 с выходами 80–99% (схема 1).

Структуры α,ω -ди{спиро[адамantan[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокан-7'-ил)]}алканов 9–15 надежно установлены методами ЯМР-спектроскопии и PCA.

Кристаллическая решетка соединения 11 относится к ромбическому типу (пространственная группа $P2_12_1$). Молекула состоит из 3 частей: два

Схема 1.



спироадамantan-тетраоксазокановых фрагментов (I, II), связанных между собой алкановой цепочкой (III) (рис. 1). Тетраоксазокановые фрагменты принимают конформацию «*твист-кресло-ванна*». Углеродные атомы алканового фрагмента лежат в одной плоскости, среднеквадратичное отклонение составляет 0.029 Å. Спираадамantan-тетраоксазокановые фрагменты относительно друг друга находятся в *гош*-конформации, о чем свидетельствует величина псевдоторсионного угла $N^5-C^{11}-C^{20}-N^8$, равного $44.5(9)^\circ$. Ранее для подобных соединений нами было показано [14] наличие стереоэлектронных эффектов, проявляющихся в несоответствии длин C–N и C–O связей стандартным значениям. В случае соединения **11** длины C–N и C–O связей также отличаются от среднестатистических [15]. Так, например, в I фрагменте длины связей C(26)–N(5) и C(32)–N(5) меньше в сравнении с литературными данными на 0.111 и 0.056 Å соответственно. Тетраоксазокановые циклы имеют несимметричное строение, что отражается на длинах связей. Так, например, в тетраоксазокановом цикле I разница в длинах связей C(26)–N(5) и C(32)–N(5) равна 0.055 Å, тогда как для связей C(26)–O(2) и C(32)–O(40) она составляет 0.063 Å. Атом азота принимает пирамидальную конформацию (табл. 1). Таким образом, согласно анализу геометрических параметров, можно сделать заключение о наличии в молекуле стереоэлектронных эффектов. На наличие обобщенного аномерного эффекта также указывает антиперипланарная конфигурация фрагмента $Ip-N-C-O$. Также проявления стереоэлектронных эффектов характерны для O–C–O фрагмента.

Для количественной оценки стереоэлектронных эффектов был проведен NBO анализ (рис. 2). В тетраоксазокановых фрагментах наблюдается двойная перекрестная гиперконъюгация, т.е. взаимодействие неподеленной электронной пары атома азота (Ip) с σ^* разрыхляющей орбиталью C–O связи ($Ip_N \rightarrow \sigma^*_{C-O}$), а также Ip атома кислорода с σ^* разрыхляющей орбиталью C–N связи ($Ip_O \rightarrow$

σ^*_{C-N}). Энергия $Ip_N \rightarrow \sigma^*_{C-O}$ взаимодействий на 2 геминальных N–C–O участках как в I, так и во II тетраоксазокановых циклах различна. Так, например, энергия взаимодействий $Ip_{N5} \rightarrow \sigma^*_{C32-O40}$ и $Ip_{N5} \rightarrow \sigma^*_{C26-O2}$ составляет соответственно 18.57 и 25.34 ккал/моль. Следует отметить, что энергия $Ip_O \rightarrow \sigma^*_{C-N}$ взаимодействия меньше в сравнении с энергией $Ip_N \rightarrow \sigma^*_{C-O}$ взаимодействия (рис. 2). Энергия обоих $Ip_O \rightarrow \sigma^*_{C-N}$ взаимодействий в I тетраоксазокановом цикле практически одинакова, тогда как во II сила $Ip_O \rightarrow \sigma^*_{C-N}$ взаимодействия на участке $O^{13}-C^{1AA}-O^{0AA}$ на 4.55 ккал/моль больше, чем на $O^{0AA}-C^{1AA}-O^{13}$ участке.

Было проведено сравнение конформационного строения исходного адамантандипероксида и адамантантетраоксазокановых колец соединения **11**. Согласно рентгеноструктурному исследованию кристаллов исходного дипероксида установлено, что пероксидные группы в кристаллическом состоянии *анти*-ориентированы относительно друг друга (рис. 3). Аналогичная конформация пероксидных групп наблюдается и в тетраоксазокановом цикле, что подтверждается значениями псевдоторсионного угла O–O–O–O, которые составляют $106.1(5)^\circ$ (в I фрагменте) и $106.3(6)^\circ$ (во II фрагменте) против 115.32° в исходном дипероксиде. Как видно, образование тетраоксазоканового цикла происходит с незначительными изменениями геометрии адамантандипероксида.

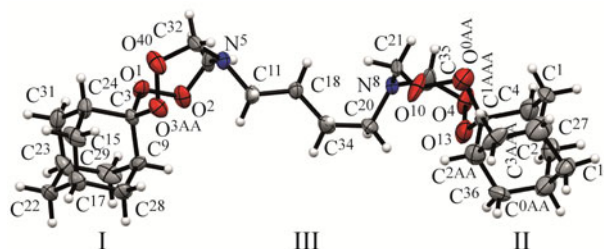


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **11**. Атомы представлены эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 30\%$).

Таблица 1. Некоторые геометрические параметры соединения 11.

Фрагмент молекулы	Длина связи, Å	Фрагмент молекулы	Длина связи, Å
C ²⁶ -N ⁵	1.359(11)	C ²¹ -N ⁸	1.398(12)
C ³² -N ⁵	1.414(12)	C ³⁵ -N ⁸	1.499(12)
C ¹¹ -N ⁵	1.466(10)	C ²⁰ -N ⁵	1.455(10)
C ²⁶ -O ²	1.447(11)	C ²¹ -O ¹⁰	1.337(12)
C ³² -O ⁴⁰	1.384(13)	C ³⁵ -O ⁴	1.381(12)
C ³ -O ^{3AA}	1.398(10)	C ^{1AA} -O ¹³	1.371(11)
C ³ -O ¹	1.431(8)	C ^{1AA} -O ^{0AA}	1.456(10)
O ¹ -O ²	1.406(8)	O ¹⁰ -O ^{1AA}	1.517(12)
O ⁴⁰ -O ^{3AA}	1.441(10)	O ⁴ -O ¹³	1.396(10)
ΣN ⁵ , град ^a	351.8	ΣN ⁸ , град ^a	350.2

^a ΣN – сумма углов при атоме азота.

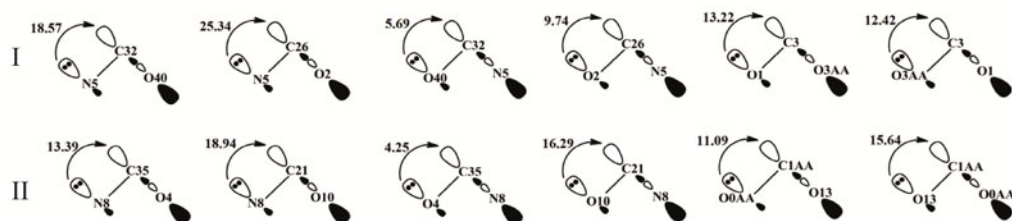


Рис. 2. Стереозлектронные эффекты $lp_N \rightarrow \sigma^*_{C-O}$, $lp_O \rightarrow \sigma^*_{C-N}$ и $lp_O \rightarrow \sigma^*_{C-O}$ во фрагментах I и II соединения 11 согласно NBO анализу. Значения энергий взаимодействий приведены в ккал/моль.

Был проведен анализ внутримолекулярных связей в адмантандипероксиде, который показал наличие внутримолекулярных C–H...O водородных связей. Следует отметить, что данные связи

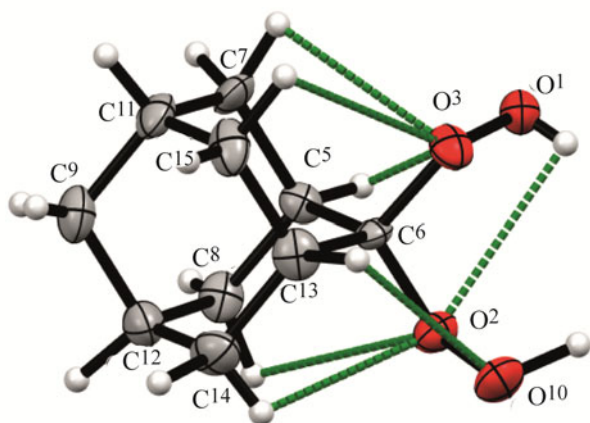


Рис. 3. Молекулярное строение адмантандипероксида с указанием внутримолекулярных водородных C–H...O связей. Атомы представлены эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 30\%$).

имеют длину меньше суммы радиусов Ван-дер-Ваальса и составляют от 2.353 до 2.675 Å. Такой же характер образования водородных связей сохраняется и в тетраоксазокановых циклах соединения 11 (рис. 4а). Длина указанных связей в молекуле 11 варьируется от 2.440 до 2.715 Å и от 2.411 до 2.711 Å соответственно в I и II фрагментах.

В кристаллах молекулы соединения 11 образуют зигзагообразные цепи вдоль оси *c* за счет формирования C²⁶-H^{26B}...O^{0AA} водородных связей (рис. 4b).

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C адамантилзамещенных ди(тетраоксазокан-7-ил)алканов 9–15 близки описанным ранее Ad-замещенным *N*-арилазепероксидам [2]. Установлено, что конформационные состояния «кресло-кресло» и равновесные между собой «твист-кресло» и «твист-ванна» гетероцикла наблюдаются отдельно в растворе, например, хлороформа, что выражается в удвоении сигналов в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C. Подобный эффект был обнаружен также для новых α,ω-ди-

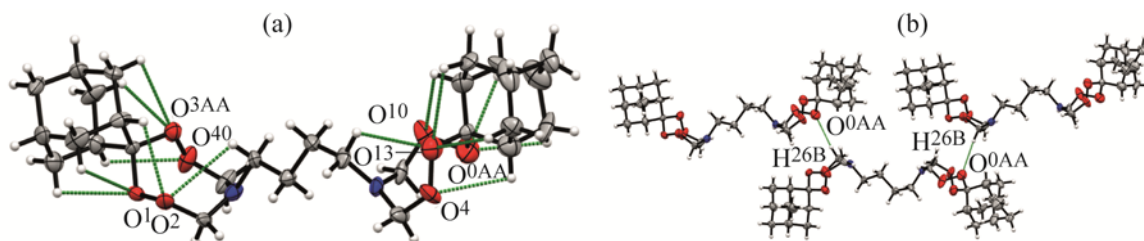


Рис. 4. Молекула соединения **11** с отображением внутримолекулярных С–Н…О водородных связей (а). Зигзагообразная цепь, образованная за счет С–Н…О водородных связей вдоль оси *c* (b).

(тетраоксазокан-7-ил)алканов: например, сигналы с δ_C 90.33 м.д. и δ_C 88.32 м.д. соответствуют углеродному атому О–СН₂–N соединения **13** в конформации А и Б соответственно. Из-за наличия 2 циклических фрагментов в молекуле сигналы в спектрах ЯМР ¹H уширяются и интерпретированы как мультиплеты.

Наряду с α,ω -алкандиаминами в каталитическую реакцию рециклизации со спиро{адамантан[2,3']-(1',2',4',5',7'-пентаоксаканом)} (**2**) были вовлечены аммиак, хлорид аммония и *трет*-бутиламин. В найденных условиях (5 мол % Sm(NO₃)₃·6H₂O, 20°C, 6 ч, ТГФ) спиро{адамантан[2,3']-(1',2',4',5',7'-пентаоксакан)} (**1**) взаимодействует с аммиаком **16** и *трет*-бутиламином **17** с образованием спиро{адамантан[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокана)} **19** и 7'-(*t*-бутил)спиро{адамантан[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокана)} (**20**) с количественным выходом (схема 2). При вовлечении в реакцию хлорида аммония образуется нерастворимый в органических растворителях осадок, идентификация которого была выполнена в дейтерированной воде. Согласно спектрам ЯМР ¹H и ¹³C, структура этого осадка соответствует соли спиро{адамантан[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокан)} хлорида (**21**).

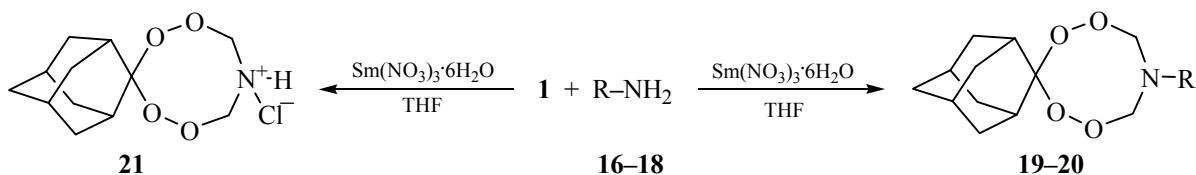
Разработан эффективный метод синтеза α,ω -ди{спиро[адамантан[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокан-7'-ил)]}алканов реакцией рециклизации спиро{адамантан[2,3']-(1',2',4',5',7'-пентаоксакана)} с α,ω -алкандиаминами под действием катализатора Sm(NO₃)₃·6H₂O. Установлено, что α,ω -ди{спиро-

[адамантан[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокан-7'-ил)]-алканы в кристалле находятся в конформации «*твист-кресло*».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Одномерные спектры ЯМР ¹H и ¹³C, а также двумерные гомо- (COSY) и гетероядерные (HSQC, HMBC) спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance 500 (500.17 МГц для ядер ¹H, 125.78 МГц для ядер ¹³C) в CDCl₃ по стандартным методикам фирмы Bruker (Германия), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры MALDI TOF/TOF положительных ионов (матрица – синапиновая кислота) записаны на масс-спектрометре Bruker AutoflexTM III Smartbeam. Подготовка проб для регистрации масс-спектров проведена по методике «сухая капля»: в отдельной пробирке смешивают растворы матричного и анализируемого веществ (50:1–100:1), после этого каплю раствора наносят на мишень и сушат потоком тёплого воздуха. Пробу с мишени переводят в газовую фазу с помощью лазерных импульсов (200 импульсов с частотой 100 Гц). В качестве источника лазерного излучения применяют твёрдотельный УФ лазер с длиной волны излучения 355 нм. Элементный анализ проводили на анализаторе фирмы Carlo Erba 1106. Ход реакций контролировали методом ТСХ на пластинках Sorbfil (ПТСХ-АФ-В), элюент С₆H₁₂–EtOAc, 10:1, проявление парами I₂. Для колоночной хроматографии использовали силикагель КСК (100–200 мкм). Температуры

Схема 2.



R = H (**16**, **19**), *t*-Bu (**17**, **20**), HCl (**18**, **21**).

Таблица 2. Параметры кристалла **11** и условия рентгеноструктурного эксперимента.

Параметр	Соединение
Брутто-формула	C ₂₈ H ₄₄ N ₂ O ₈
Молекулярная масса	536.65
Температура, К	293(2)
Сингония	Ромбическая
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Параметры элементарной ячейки	<i>a</i> 10.6939(8) Å, <i>b</i> 12.7728(9) Å, <i>c</i> 19.735(2) Å; <i>α</i> 90°, <i>β</i> 90°, <i>γ</i> 90°
<i>V</i> , Å ³	2695.6(4)
<i>Z</i>	4
Плотность (выч.), г/см ³	1.322
Коэффициент поглощения, <i>μ</i> , мм ⁻¹	0.096
<i>F</i> (000)	1160.0
Излучение <i>λ</i> , Å	MoK _α , <i>λ</i> = 0.71073
Область 2 <i>θ</i>	5.216–58.028°
Интервал измеренных индексов	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -10 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Измерено отражений	6980
Число наблюдаемых отражений с <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)	4596
Число отражений, используемых при уточнении/число уточняемых параметров	4596/343
Параметр подгонки	0.973
Окончательные значения факторов расходимости для отражений с <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ 0.1033 <i>wR</i> ₂ 0.2340
Окончательные значения факторов расходимости для всех отражений	<i>R</i> ₁ 0.1806 <i>wR</i> ₂ 0.2902
Остаточная электронная плотность, <i>e</i> Å ⁻³	0.62/-0.31

плавления измеряли с использованием столика Кофлера (Германия). Исходные реагенты адамантанон и первичные амины использовали фирмы Acros. Тетрагидрофуран, гексан, EtOAc, петролейный эфир, Et₂O (марки «ч») перегоняли перед использованием. Реагенты I₂, MgSO₄ марки «ч». Сбор дифракционных данных проводили на дифрактометре Xcalibur (Agilent Technologies, Inc., США), оборудованном EOS CCD пространственным детектором и монохроматизированным источником MoK_α-излучения (графитовый монохроматор, MoK_α-излучение, *λ* 0.71073 Å, ω-сканирование, 2*θ*_{max} 62°). Сбор и обработка результатов выполнены с помощью программы CrysAlis^{Pro} Oxford Diffraction Ltd [16]. Структуры расшифро-

ваны прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов [17]. Все атомы водорода были посажены геометрически и включены в расчет с фиксированными позиционными и тепловыми параметрами. Расчеты выполнены по программе SHELX [18]. Рисунки выполнены с использованием программы Mercury [19]. Кристаллографические характеристики и параметры уточнения представлены в табл. 2. Координаты атомов и их температурные параметры для соединения **11** депонированы в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>; номер депонента CCDC 1950439).

Реакция спиро{адамantan[2,3']-(1',2',4',5',7'-пентаоксакана)} с α,ω -алкандиаминами в присутствии катализатора $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В сосуд Шленка, установленный на магнитной мешалке, загружали при $\sim 20^\circ\text{C}$ ТГФ (10 мл), $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05 ммоль), спиро{адамantan[2,3']-(1',2',4',5',7'-пентаоксакан)} (20 ммоль) и соответствующий α,ω -алкандиамин (10.00 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 6 ч при $\sim 20^\circ\text{C}$ и выпаривали ТГФ. Добавляли CH_2Cl_2 (10 мл), смесь промывали водой (4 \times 5 мл), органический слой сушили (MgSO_4) и очищали колоночной хроматографией на SiO_2 , элюент петролейный эфир–диэтиловый эфир, 10:1, выделяя азапероксиды **9–15**, стабильные при хранении при комнатной температуре. Ход реакций контролировали с помощью ТСХ, элюент гексан–этилацетат, 5: 1, проявляли парами I_2 .

Синтез спиро{адамantan[2,3']-(1',2',4',5',7'-пентаоксакана)} (**1**) осуществляли согласно описанной методике [20].

1,2-Ди{спиро[адамantan[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокан-7'-ил)]}этан (9**).** Выход 0.48 г (95%), бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.64–1.67 м (4H, H_2C), 1.81–1.84 м (4H, H_2C), 1.92 уш.с (2H, HC), 1.97–2.00 м (10H, H_2C , CH), 2.06–2.09 м (4H, H_2C), 2.30 уш.с (2H, HC), 2.54 уш.с (2H, HC), 3.05–3.06 м (4H, H_2C), 5.59–5.64 м (8H, H_2C). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 27.0, 27.4, 30.9, 31.4, 33.7, 35.7, 35.8, 36.2, 37.2, 39.9, 46.9, 91.7, 110.8. MALDI TOF/TOF, m/z : 507 [$M - \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 61.38; H 7.90; N 5.49. $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: C 61.40; H 7.93; N 5.51.

1,3-Ди{спиро[адамantan[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокан-7'-ил)]}пропан (10**).** Выход 0.42 г (80 %), бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.34–1.58 м (2H, H_2C), 1.62–1.65 м (4H, H_2C), 1.81–1.83 м (4H, H_2C), 1.96 уш.с (2H, HC), 1.98–2.01 м (10H, H_2C , CH), 2.05–2.08 м (4H, H_2C), 2.33 уш.с (2H, HC), 2.56 уш.с (2H, HC), 3.00–3.02 м (4H, H_2C), 5.45–5.54 м (8H, H_2C). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 25.1, 27.0, 27.3, 30.9, 31.1, 33.6, 35.8, 35.9, 36.2, 37.7, 39.9, 46.8, 91.2, 110.8. MALDI TOF/TOF, m/z : 521 [$M - \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 62.03; H 8.08; N 5.34. $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: C 62.05; H 8.10; N 5.36.

1,4-Ди{спиро[адамantan[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокан-7'-ил)]}бутан (11**).** Выход 0.53 г (80%), бесцветные кристаллы, т.пл. $80\text{--}82^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.38–1.49 м (4H, H_2C), 1.62–1.69 м (4H, H_2C), 1.82–1.86 м (4H, H_2C), 1.94 уш.с

(2H, HC), 1.99–2.04 м (10H, H_2C , CH), 2.08–2.11 м (4H, H_2C), 2.25 уш.с (2H, HC), 2.56 уш.с (2H, HC), 2.97–3.24 м (4H, H_2C), 4.80–5.14 м (8H, H_2C). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 25.8, 27.1, 27.4, 30.9, 32.9, 33.2, 33.8, 34.2, 35.8, 36.3, 37.3, 39.2, 46.9, 88.3, 90.1, 110.4. MALDI TOF/TOF, m/z : 535 [$M - \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 62.65; H 8.24; N 5.20. $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: C 62.67; H 8.26; N 5.22.

1,5-Ди{спиро[адамantan[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокан-7'-ил)]}пентан (12**).** Выход 0.47 г (86%), бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.27–1.30 м (2H, H_2C), 1.50–1.53 м (4H, H_2C), 1.61–1.70 м (4H, H_2C), 1.76–1.80 м (4H, H_2C), 1.95 уш.с (2H, HC), 2.01–2.03 м (10H, H_2C , CH), 2.05–2.12 м (4H, H_2C), 2.26 уш.с (2H, HC), 2.57 уш.с (2H, HC), 2.92–3.20 м (4H, H_2C), 4.83–5.44 м (8H, H_2C). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 23.4, 25.7, 27.2, 27.4, 30.9, 32.7, 33.1, 33.8, 34.5, 35.3, 36.7, 37.3, 39.2, 51.0, 87.6, 90.1, 111.4. MALDI TOF/TOF, m/z : 549 [$M - \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 63.23; H 8.40; N 5.07. $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: C 63.25; H 8.42; N 5.09.

1,7-Ди{спиро[адамantan[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокан-7'-ил)]}гептан (13**).** Выход 0.52 г (91%), бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.30–1.33 м (4H, H_2C), 1.47–1.49 м (6H, H_2C), 1.62–1.73 м (4H, H_2C), 1.86–1.87 м (4H, H_2C), 1.93 уш.с (2H, HC), 1.95–2.03 м (10H, H_2C , CH), 2.06–2.09 м (4H, H_2C), 2.26 уш.с (2H, HC), 2.56 уш.с (2H, HC), 3.00–3.22 м (4H, H_2C), 4.81–5.92 м (8H, H_2C). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 26.9, 27.1, 27.2, 27.4, 27.8, 28.3, 29.3, 33.2, 33.8, 34.2, 34.6, 36.3, 37.3, 37.8, 39.3, 51.4, 88.3, 90.3, 110.4, 112.7. MALDI TOF/TOF, m/z : 578 [$M - \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 64.32; H 8.69; N 4.81. $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: C 64.34; H 8.71; N 4.84.

1,8-Ди{спиро[адамantan[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокан-7'-ил)]}октан (14**).** Выход 0.55 г (93%), бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.30 уш.с (4H, H_2C), 1.47–1.49 м (8H, H_2C), 1.60–1.73 м (4H, H_2C), 1.86–1.87 м (4H, H_2C), 1.93 уш.с (2H, HC), 2.00–2.03 м (10H, H_2C , CH), 2.07–2.11 м (4H, H_2C), 2.26 уш.с (2H, HC), 2.56 уш.с (2H, HC), 3.00–3.23 м (4H, H_2C), 4.81–5.14 м (8H, H_2C). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 26.9, 27.1, 27.2, 27.5, 28.3, 29.4, 30.6, 32.1, 33.2, 33.8, 34.2, 34.6, 37.3, 39.3, 51.4, 88.3, 90.3, 110.4. MALDI TOF/TOF, m/z : 591 [$M - \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 64.82; H 8.81; N 4.70. $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: C 64.84; H 8.84; N 4.73.

1,10-Ди{спиро[адамантан[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокан-7'-ил)]}декан (14). Выход 0.56 г (90%), бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.24 уш.с (12H, H_2C), 1.49–1.57 м (4H, H_2C), 1.60–1.65 м (4H, H_2C), 1.80–1.81 м (4H, H_2C), 1.90 уш.с (2H, HC), 1.95–1.99 м (10H, H_2C , CH), 2.04–2.07 м (4H, H_2C), 2.21 уш.с (2H, HC), 2.51 уш.с (2H, HC), 3.14–3.35 м (4H, H_2C), 4.76–5.09 м (8H, H_2C). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 26.9, 27.4, 28.3, 29.0, 29.1, 29.4, 30.9, 33.2, 33.7, 34.2, 34.6, 35.7, 38.1, 39.2, 46.9, 88.3, 90.3, 110.3. MALDI TOF/TOF, m/z : 619 $[M - \text{H}]^+$. Найдено, %: C 65.76; H 9.07; N 4.49. $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: C 65.78; H 9.09; N 4.51.

Реакция спиро{адамантан[2,3']-(1',2',4',5',7'-пентаоксакана)} с аммиаком, трет-бутиламинном и хлоридом аммония в присутствии катализатора $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. в. В сосуд Шленка, установленный на магнитной мешалке, загружали при $\sim 20^\circ\text{C}$ ТГФ (10 мл), $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05 ммоль), спиро{адамантан[2,3']-(1',2',4',5',7'-пентаоксакан)} (10 ммоль) и соответствующий амин (аммиак, трет-бутиламин или хлорид аммония) (10.00 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 6 ч при $\sim 20^\circ\text{C}$ и выпаривали ТГФ. Добавляли CH_2Cl_2 (10 мл), смесь промывали водой (4 \times 5 мл), органический слой сушили (MgSO_4) и очищали колоночной хроматографией на SiO_2 , элюент петролейный эфир–диэтиловый эфир, 10:1, выделяя азапероксиды **19–21**, стабильные при хранении при комнатной температуре. Ход реакций контролировали с помощью ТСХ, элюент гексан–этилацетат, 5:1, проявляли парами I_2 .

Спиро{адамантан[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокан)} (19). Выход 0.20 г (85%), бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.67–1.73 м (2H, H_2C), 1.77–1.82 м (2H, H_2C), 1.87–1.90 м (3H, H_2C , CH), 1.97–2.04 м (5H, H_2C), 2.07 уш.с (1H, HC), 2.49 уш.с (1H, HC), 4.44–4.45 м (4H, H_2C). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 25.5, 27.4, 30.9, 33.7, 35.7, 36.2, 39.2, 41.2, 83.2, 110.1. MALDI TOF/TOF, m/z : 240 $[M - \text{H}]^+$. Найдено, %: C 59.71; H 7.91; N 5.78. $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 59.73; H 7.94; N 5.81.

7'-(*t*-Бутил)спиро{адамантан[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокан)} (20). Выход 0.25 г (87%), бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.32–1.57 м (9H, H_3C), 1.63–1.72 м (2H, H_2C), 1.83–1.88 м (2H, H_2C), 1.94 м (1H, CH), 2.01–2.06 м (5H, H_2C , HC), 2.09–2.16 м (2H, H_2C), 2.33 уш.с (1H,

HC), 2.58 уш.с (1H, HC), 5.60–5.68 м (4H, H_2C). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 24.8, 25.8, 26.3, 27.1, 27.4, 28.5, 28.9, 30.9, 31.2, 31.5, 31.9, 33.7, 33.8, 35.7, 36.3, 37.2, 39.3, 91.7, 111.9, 129.5, 130.6. MALDI TOF/TOF, m/z : 296 $[M - \text{H}]^+$. Найдено, %: C 64.60; H 9.13; N 4.69. $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 64.62; H 9.15; N 4.71.

Спиро{адамантан[2,3']-(1',2',4',5',7'-тетраоксазокан)}хлорид (21). Выход 0.20 г (76%), белый порошок, т.пл. 45–47 $^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (D_2O), δ , м.д.: 1.67–1.75 м (2H, H_2C), 1.78–1.84 м (2H, H_2C), 1.91–2.00 м (3H, H_2C , CH), 2.06–2.12 м (5H, H_2C), 2.20 уш.с (1H, HC), 2.36 уш.с (1H, HC), 4.99–5.24 м (4H, H_2C). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ , м.д.: 26.9, 27.1, 30.9, 31.6, 33.7, 33.7, 35.7, 37.2, 39.3, 91.7, 111.8. MALDI TOF/TOF, m/z : 275 $[M - \text{H}]^+$. Найдено, %: C 52.06; H 6.90; Cl 12.79; N 5.04. $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{ClNO}_4$. Вычислено, %: C 52.08; H 6.92; Cl 12.81; N 5.06.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект РНФ № 18-73-00014).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Makhmudiyarova N.N., Khatmullina G.M., Rakhimov R.Sh., Meshcheryakova E.S., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *Tetrahedron*. **2016**, *72*, 3277–3281. doi 10.1016/j.tet.2016.04.055
2. Tyumkina T.V., Makhmudiyarova N.N., Kiyamutdinova G.M., Meshcheryakova E.S., Bikmukhametov K.Sh., Abdullin M.F., Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *Tetrahedron*. **2018**, *74*, 1749–1758. doi 10.1016/j.tet.2018.01.045
3. Махмудиярова Н.Н., Рахимов Р.Ш., Тюмкина Т.В., Мещерякова Е.С., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. *ЖОрХ*. 2019, *55*, 713–727. [Makhmudiyarova N.N., Rakhimov R.Sh., Tyumkina T.V., Meshcheryakova E.S., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *5*, 620–632.] doi 10.1134/S1070428019050075
4. Makhmudiyarova N.N., Ishmukhametova I.R., Tyumkina T.V., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 3161–3164. doi 10.1016/j.tetlet.2018.07.010
5. Makhmudiyarova N.N., Ishmukhametova I.R., Dzhemileva L.U., Tyumkina T.V., D'yakonov V.A., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 18923–18929. doi 10.1039/C9RA02950H

- Zheng W., Wojtas L., Antilla J.C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6589–6591. doi 10.1002/anie.201002972
- Blumenthal H., Liebscher J. *Arkivoc.* **2009**, *xi*, 204–220. doi 10.3998/ark.5550190.0010.b18
- Rebek, J., McCready, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5602–5605. doi 10.1021/ja00537a033
- Rebek J. *Heterocycles.* **1981**, *15*, 517–545. doi 10.3987/S-1981-01-0517
- Chung L. W., Hayashi S., Lundberg M., Nakatsu T., Kato H., Morokuma K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12880–12881. doi 10.1021/ja8052464
- Ellis G.L., Amewu R., Sabbani S., Stocks P.A., Shone A., Stanford D., Gibbons P., Davies J., Vivas L., Chamand S., Bongard E., Hall C., Rimmer K., Lozanom S., Jesus M., Gargallo D., Ward S.A., O'Neill P.M. *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 2170–2177. doi 10.1021/jm701435h
- Opsenica I., Opsenica D., Lanteri C.A., Anova L., Milhous W.K., Smith K.S., Solaja B.A. *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 6216–6219. doi 10.1021/jm8006905
- Rode A.B., Chung K., Kim Y.W., Hong I.S. *Energy Fuels.* **2010**, *24*, 1636–1639. doi 10.1021/ef9013899
- Tulyabaev A.R., Bikmukhametov K.S., Mescheryakova E.S., Makhmudiyarova N.N., Rakhimov R.S., Khalilov L.M. *Cryst. Eng. Commun.* **2018**, *20*, 3207–3217. doi 10.1039/c8ce00481a
- Allen F.H., Kennard O., Watson, D.G., Brammer L., Orpen A.G., Taylor R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* **1987**, S1–S19. doi 10.1039/P298700000S1
- CrysAlis PRO*. Agilent Technologies. Yarnton, Oxfordshire, England **2012**.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341. doi 10.1107/S0021889808042726
- Sheldrick G.M. *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122. doi 10.1107/S0108767307043930
- Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., van de Streek J. *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39*, 453–457. doi 10.1107/S002188980600731X
- Makhmudiyarov N.N., Khatmullina G.M., Rakhimov R.Sh., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *Arkivoc.* **2016**, *v*, 427–433. doi 10.24820/ark.5550190.p009.565

Effective Catalytic Method of Synthesis of Ad-Substituted α,ω -Di(tetraoxazocan-7-yl)alkanes

N. N. Makhmudiyarova^{a,*}, L. S. Koroleva^b, E. S. Meshcheryakova^a, and A. G. Ibragimov^a

^a Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences,
450075, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, pr. Oktyabrya 141
*e-mail: natali-mnn@mail.ru

^b Bashkir State University, 450076, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, ul. Zaki Validi 32

Received August 30, 2019; revised January 14, 2020; accepted January 17, 2020

An efficient method has been developed for the synthesis of α, ω -di{spiro[adamantane-[2,3']-(1',2',4',5',7'-tetraoxazocan-7'-yl)]}alkanes by the reaction of spiro recycling {adamantane[2,3']-(1',2',4',5',7'-pentaoxacane)} with α,ω -alkanediamines with the participation of $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a catalyst.

Keywords: catalysis, recyclization, α,ω -diaminoalkanes, Ad-substituted pentaoxaspirocane, Ad-substituted α,ω -di(tetraoxazocan-7-yl)alkanes, X-Ray