

водные которого успешно используются как в медицине, так и в других областях [10–12]. Не менее интересным объектом исследования представляется следующий член ряда – диамантан, на основе функциональных производных которого получены смазки для биоматериалов, обладающие хорошими трибологическими характеристиками [13], соединения с биологической активностью [14, 15], жидкокристаллические материалы [16], металлоорганические каркасы [17]. Производные диамантана также нашли свое применение в качестве структурных субъединиц в создании наноматериалов [18–22], в супрамолекулярной химии [23–25].

Функционализация диамантоидов, в частности диамантана, отличается невысокой селективностью и сопровождается образованием изомерных продуктов, что связано с наличием в структуре двух типов предмостиковых атомов углерода [3]. Синтез галоген- и гидроксипроизводных диамантана осуществляется с использованием электрофилов и окислителей и может протекать по ионному [26, 27] или радикальному механизмам [28]. Имеются сведения о синтезе ацетиламинопроизводных диамантана в системах $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CBrCl}_3/\text{Mo}(\text{CO})_6$ [29], $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CBr}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{FeHY-mmm}$ [30] и $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [31]. С использованием системы $\text{NHPI}/\text{CAN}/\text{TsCN}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ в дихлорэтаноле проводят введение цианогруппы в молекулу диамантана и 4-метоксикарбонилдиамантана с образованием смесей изомерных цианопроизводных [32]. В реакции диамантана с тетрафторборатом нитрония в среде нитрометана образуется смесь 1- и 4-нитродиамантанов, при этом преобладает замещенный по 1-ому положению изомер [33]. В условиях анодного окисления диамантана в присутствии ацетонитрила доминирует продукт медиального замещения [34].

Для получения остальных функциональных производных диамантана в качестве субстратов используют предварительно синтезированные галоген- или гидроксипроизводные. Таким образом синтезируют карбоновые кислоты [35, 36], азотсодержащие [37] и арилзамещенные производные [38], фосфор- и серосодержащие диамантаны [39, 40].

Поиск эффективных методов функционализации диамантана является важным условием пре-

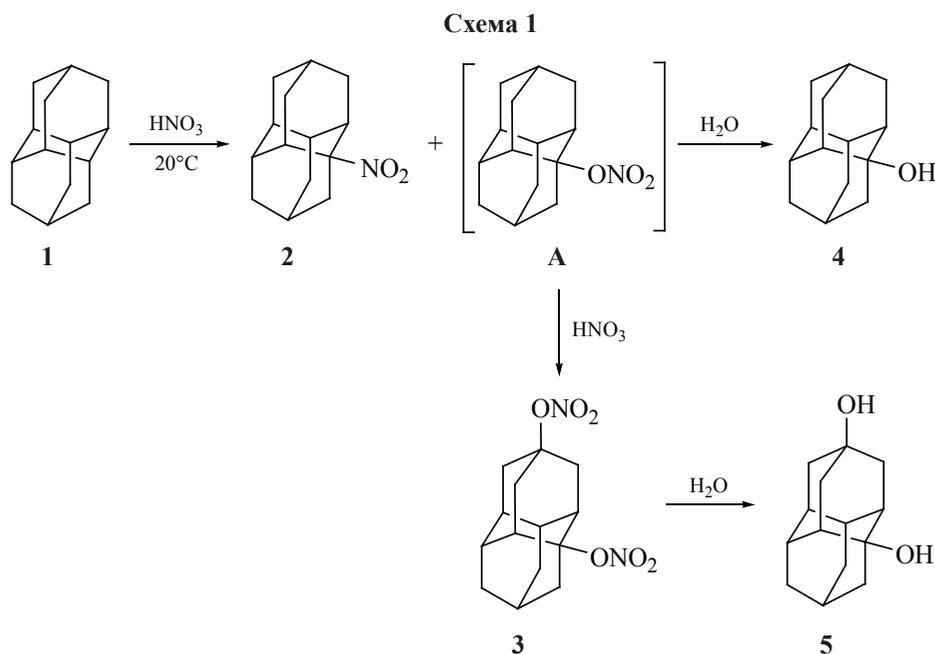
вращения его производных в структурные блоки для синтеза веществ и материалов с комплексом ценных свойств для широкого спектра применения: от биомедицины до нанотехнологий. Поэтому актуальной является задача поиска эффективного метода направленной функционализации диамантана, позволяющая за одну синтетическую операцию получить целевую молекулу. Решением представляется использование дымящей азотной кислоты в качестве реакционной среды, хорошо зарекомендовавшей себя в синтезе широкого ряда функциональных производных адамантана [41–49].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Молекула диамантана (**1**) несколько более напряжена по сравнению с адамантаном и содержит два типа предмостиковых атомов углерода – медиальные ($\text{C}^{1,2,6,7,11,12}$) и апикальные ($\text{C}^{4,9}$) (рис. 1). Реакционная способность апикальных положений заметно ниже [50], что может быть помимо статистических причин объяснено индукционным эффектом, незначительным уплощением конфигурации медиальных атомов углерода и наличием 1,3-несвязанных взаимодействий, обусловленных геометрией каркаса. Относительная скорость реакции диамантана (**1**) с дымящей азотной кислотой оказалась более высокой [51], чем ожидалось из данных по скоростям сольволиза и расчетов методом силового поля [50]. Нитроксилирование диамантана (**1**) протекает в 14.8 раз быстрее, чем адамантана [51].

При взаимодействии с азотной кислотой и ее смесями скорость реакции определяется диффузионными факторами ввиду очень низкой растворимости диамантана (**1**). Особенности нитроксилирования углеводорода **1** являются крайняя гидролитическая неустойчивость 1-нитроксилидиамантана (**A**), а также относительно высокое содержание 1-нитродиамантана (**2**) и дизамещенных продуктов в реакционной смеси. Колоночной хроматографией на силикагеле помимо нитросоединения **2** были выделены 1,4-динитроксилидиамантан (**3**), 1-диамтанол (**4**) и 1,4-диамтандиола (**5**) (схема 1).

Высокая региоселективность нитроксилирования по медиальному положению не противоречит



результатам [50], полученным при бромировании соединения **1**. Характеристики и параметры спектра ЯМР ^{13}C спирта **4** соответствуют литературным данным [52–54]. Спектр ЯМР ^{13}C динитрата **3** содержит 10 сигналов, что характерно для 1,4-дизамещения в каркасе диамантана. Атомы углерода, связанные с ONO_2 -группами, проявляются при 87.0 и 90.4 м.д. [27]. Для введения второй нитроксигруппы на первый взгляд наиболее предпочтительно положение 9 каркаса диамантана, однако образуется 1,4-дизамещенное производное **3**. Подобная избирательность наблюдалась и при бромировании 1-бромдиамантана в условиях кинетического контроля [50]. Высокая селективность 1,4-дизамещения вероятно может быть связана со специфическим для системы диамантана (**1**) механизмом передачи полярных эффектов заместителей через связи, в результате чего усиливается дезактивирующее влияние нитроксигруппы на положение 9 каркаса. Строение образующегося из динитрата **3** диола **5** подтверждено данными ЯМР спектров. В спектре ЯМР ^{13}C четвертичные атомы углерода, связанные с OH -группами, резонируют при 65.1 и 67.5 м.д. [27].

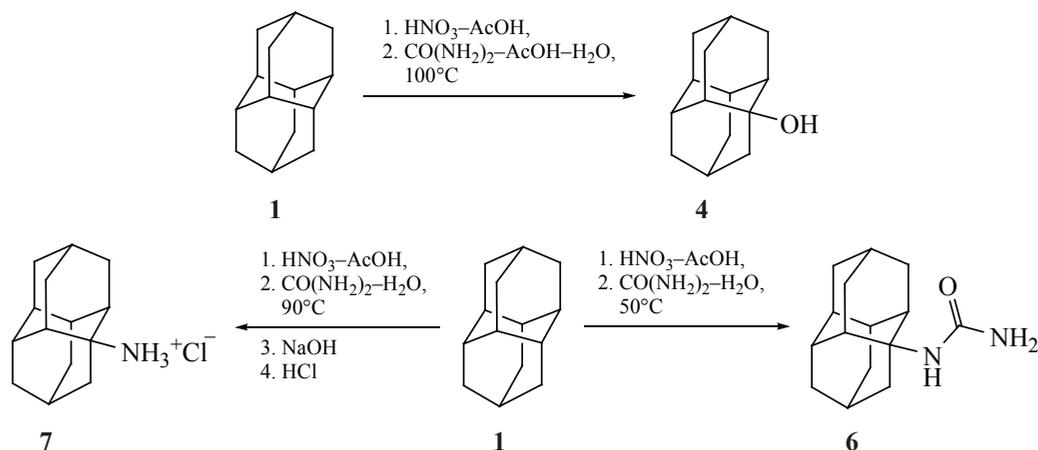
Синтез функциональных производных проводили с добавлением в реакционную смесь нитроксилирования диамантана (**1**) азотсодержащих нуклеофилов: мочевины, ацетонитрила, формамида, этилкарбамата. При этом стадию нитроксилирова-

ния диамантана (**1**) осуществляли непосредственно в дымящей азотной кислоте, либо ее смеси с уксусной кислотой.

Известно, что гидролиз нитроксипроизводных приводит к спиртам [55], однако процесс осложняется побочными реакциями окисления и нитрования. Причиной являются окислы азота, выделяющиеся при нитроксилировании и образующиеся при термическом разложении азотной кислоты. Проведение гидролиза в присутствии мочевины позволяет эффективно связывать окислы азота. Добавлением в реакционную смесь нитроксилирования раствора мочевины в 10%-ной уксусной кислоте был получен 1-диамтанол (**4**) (схема 2) [46]. Нитроксилирование соединения **1** осуществляли в смеси HNO_3 – AcOH .

Молекула мочевины является амбидентным нуклеофилом, так как имеет два реакционных центра при электрофильной атаке. Мономолекулярное замещение в кислых средах приводит к более термодинамически стабильным продуктам *N*-алкилирования в результате устанавливающегося равновесия между *O*- и *N*-алкилмочевинами. Синтез *N*-(1-диамтанол)мочевины (**6**) осуществляли через стадию нитроксилирования диамантана (**1**) в смеси HNO_3 – AcOH с последующим добавлением водного раствора мочевины и нагреванием реакционной смеси при 50°C [56]. Выход продукта

Схема 2



6 составил только 30%. Причиной столь низкого выхода является неустойчивость как самой мочевины, так и *N*-(1-диамантил)мочевины (**6**) в азотнокислой среде. В спектре ЯМР ^1H сигнал протона NH-группы, связанной с каркасом диамантана, проявляется в виде синглета при 7.08 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C сигнал четвертичного атома углерода, связанного с аминокарбамоильным фрагментом, проявляется при 55.3 м.д.

При проведении стадии взаимодействия с мочевиной при температуре 90°C наблюдается сопровождающаяся бурным газовыделением экзотермическая реакция, приводящая к 1-аминодиамантану. Продукт выделяли в виде гидрохлорида (**7**) при последовательном проведении нейтрализации реакционной массы раствором щелочи, экстракции амина в виде свободного основания и насыщением экстракта сухим хлороводородом [44]. Выход продукта **7** составил 84%. Спектр ЯМР ^{13}C

гидрохлорида 1-аминодиамантана **6** содержит 10 характерных для медиального замещения сигналов, из которых резонанс при 55.6 м.д. относится к связанному с аминогруппой атому углерода. Сигналов, отвечающих апиальному аминопроизводному [57], в спектре ЯМР ^{13}C амина **6** не обнаружено.

Нитроксилирование диамантана (**1**) в смеси $\text{HNO}_3\text{-AcOH}$ и последующее добавление ацетонитрила приводит к образованию продукта реакции Риттера – 1-ацетиламинодиамантану (**8**) с выходом 85% (схема 3). Добавление в реакционную смесь концентрированной серной кислоты приводит к увеличению кислотности среды, что позволяет за счет окисления связи C–H каркаса ввести еще одну ацетиламиногруппу в каркас диамантана [58]. В результате была выделена смесь продуктов, состоящая из 1,4- (**9**), 4,9-диацетиламинодиамантанов (**10**) и промежуточного 1-ацетиламиноадаммантана

Схема 3

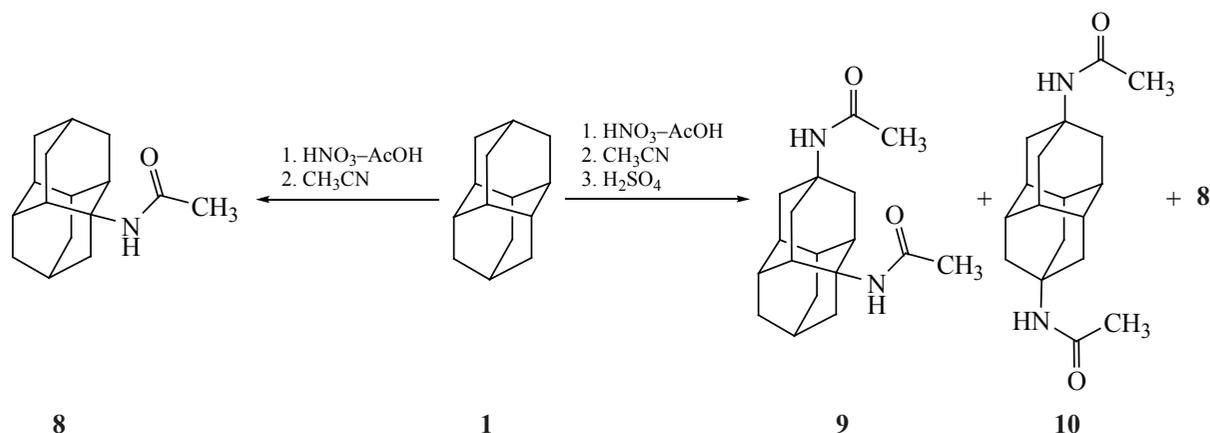
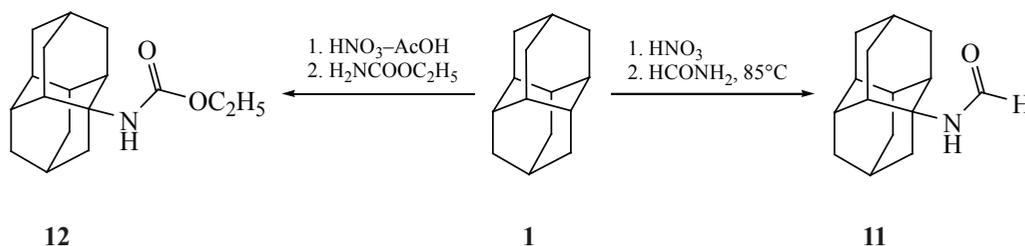


Схема 4



(8) в соотношении 2:2.5:1 (схема 3), о чем свидетельствуют наличие пяти сигналов четвертичных атомов углерода, связанных с NH-группами, в области 49–56 м.д. и пяти сигналов четвертичных атомов углерода ацетиламиногрупп в области 169.0–169.3 м.д. в спектре ЯМР ¹³C. В спектре ЯМР ¹H полученной смеси продуктов также присутствует пять сигналов протонов NH групп в виде синглетов при 7.07–7.26 м.д. Предположительно, в присутствии концентрированной серной кислоты происходит изомеризация 1,4-дизамещенного производного в термодинамически более стабильный 4,9-дизамещенный изомер.

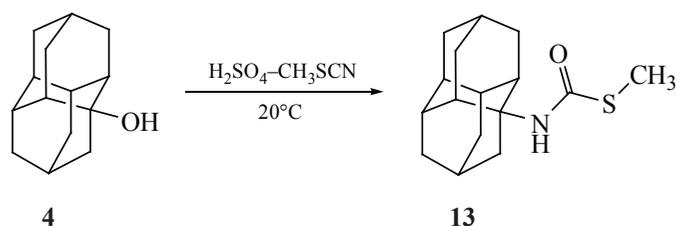
При взаимодействии диамантана (1) с дымящей азотной кислотой, последующем добавлении формамида и нагреванием реакционной смеси при 85°C образуется 1-формиламинодиамтан (11) (схема 4). В реакции необходимо использовать большой избыток формамида, так как значительная его часть нитруется и разлагается. Без нагревания реакция не идет, что можно объяснить низкой нуклеофильностью формамида. Выход продукта 11 составляет 96%. В спектре ЯМР ¹H продукта 11 сигнал протона NH группы резонирует в виде синглета при 7.86 м.д. В спектре ЯМР ¹³C сигнал протона четвертичного атома углерода проявляется при 55.4 м.д.

При использовании этилкарбамата в качестве нуклеофила образуется (1-диамантил)этилкарбамат (12) с выходом 58% (схема 4). В качестве

побочного продукта колоночной хроматографией выделен 1-нитродиамантан (2) с выходом 9%. В спектре ЯМР ¹³C соединения 12 наблюдается 13 сигналов, из которых поглощение при 14.8, 60.0 и 155.5 м.д. соответствует этильным и карбонильному атомам углерода карбаматного фрагмента, а резонанс при 54.8 м.д. отвечает атому C¹ диамтанового каркаса.

Широко используемая в химии каркасных соединений реакция Риттера может быть распространена и на тиоцианаты, электрофильное *N*-алкилирование которых через промежуточный резонансно-стабилизированный тионитрильный ион приводит к *S*-алкилмоноотиокарбаматам. Высокий окислительный потенциал дымящей азотной кислоты ограничивает спектр возможных соединений для использования их в качестве нуклеофилов для функционализации каркасных соединений. К таким реагентам относятся тиоцианаты, которые в азотной кислоте быстро окисляются до сульфокислот. Поэтому синтез 1-метилтиокарбониламиноадамтана (13) проводили из 1-диамтананола (4) и метилтиоцианата в среде 94%-ной H₂SO₄ (схема 5). Во избежание прохождения изомеризации в кислой среде синтез проводили путем добавления 1-диамтананола (4) к предварительно полученному раствору метилтиоцианата в серной кислоте. В спектре ЯМР ¹³C соединения 13 четвертичный атом углерода каркаса проявляется при 56.0 м.д.

Схема 5



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировались на спектрометре Shimadzu IR Affinity-1 (Япония) в таблетках КВг. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре JEOL NMR-ECX400 (Япония) (400, 100 МГц, соответственно) с использованием остаточного сигнала дейтерированного растворителя в качестве внутреннего стандарта. Химические сдвиги сигналов определены в шкале δ м.д. Температуры плавления определены капиллярным методом на приборе SRS OptiMelt MPA 100 (Германия), не корректировались. Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе EuroVector 3000 EA (Италия) с использованием в качестве стандарта L-цистина. Разделение смесей проводили с использованием силикагеля Merck Kieselgel 0.040–0.063 мм. Тонкослойную хроматографию проводили с использованием пластин «Сорбфил ПТСХ-АФ А» (5–17 мкм).

Нитроксилирование диамнтана (1). К 5.6 мл (0.13 моль) 98%-ной азотной кислоты при охлаждении добавляли 0.5 г (0.0027 моль) диамнтана (1). Реакционную смесь выдерживали 24 ч при комнатной температуре и выливали в измельченный лед. Выпавшее масло экстрагировали этилацетатом (5×5 мл), объединенные органические фракции промывали насыщенным раствором гидрокарбоната натрия, затем водой и сушили над хлористым кальцием. Растворитель упаривали, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле.

При элюировании гексаном получили 0.065 г (10%) 1-нитродиамнтан (2) (1 фракция), R_f 0.68 (хлороформ), т.пл. 233–236°C [33]. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1528, 1356, 800.

При элюировании CCl_4 – 0.11 г (13%) 1,4-динитроксидиамнтан (3) (2 фракция), R_f 0.59 (гексан–ацетон, 4:1), т.пл. 89–93°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1645, 1280, 860. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.69–1.87 м (4H, $\text{CH}_{\text{диам}}$), 1.99–2.57 м (14H, $\text{CH}_{\text{диам}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 29.8 (CH), 34.6 (CH_2), 35.5 (CH_2), 38.2 (CH_2), 38.7 (CH), 39.2 (CH), 39.2 (CH_2), 41.8 (CH), 87.0 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 90.4 ($\text{C}_{\text{четв}}$) [27].

При элюировании хлороформом – 0.076 г (14%) 1-диамнтанол (4) (3 фракция), R_f 0.36 (гексан–

ацетон, 4:1), т.пл. 288–291°C [53]. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3260, 1105, 1025. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.29–1.76 м (14H, $\text{CH}_{\text{диам}}$), 1.90–1.99 м (5H, $\text{CH}_{\text{диам}}$), 1.52 с (1H, OH). [54] Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 25.5 (CH), 30.6 (CH), 32.7 (CH_2), 36.9 (CH), 37.7 (CH_2), 38.2 (CH_2), 40.1 (CH), 43.6 (CH), 46.6 (CH_2), 70.9 ($\text{C}_{\text{четв}}$) [52].

При элюировании диэтиловым эфиром – 0.19 г (32%) 1,4-диамнтандиола (5) (4 фракция), R_f 0.24 (гексан–ацетон, 4:1), т.пл. 265–268°C [53]. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3390, 1110. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 1.14–1.63 м (10H, $\text{CH}_{\text{диам}}$), 1.74–2.09 м (8H, $\text{CH}_{\text{диам}}$), 2.54 уш.с (2H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 29.5 (CH), 36.2 (CH_2), 37.7 (CH), 38.0 (CH), 38.2 (CH_2), 45.2 (CH), 45.25 (CH_2), 45.3 (CH_2), 65.1 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 67.5 ($\text{C}_{\text{четв}}$) [27].

1-Диамнтанол (4). К суспензии 1.5 г (0.008 моль) диамнтана (1) в 2.5 мл ледяной уксусной кислоты при 15–20°C при перемешивании добавляли по каплям 3.3 мл (0.08 моль) 98%-ной азотной кислоты. Реакционную массу выдерживали в течение 1 ч при 20°C при перемешивании, а затем при охлаждении добавляли раствор 3.6 г (0.06 моль) карбамида в 10 мл 10%-ой уксусной кислоты. Полученную смесь нагревали до 100°C и выдерживали 1 ч. После охлаждения смесь нейтрализовали 40%-ным раствором гидроксида натрия до нейтральной среды, охлаждали и выпавший осадок отфильтровывали. Выход 0.59 г (36%), т.пл. 289–291°C [46].

N-(1-Диамнтанил)мочевина (6). К суспензии 1.5 г (0.008 моль) диамнтана (1) в 1 мл уксусной кислоты при температуре не выше 20°C добавляли по каплям 3 мл (0.07 моль) 100%-ой азотной кислоты. Реакционную массу выдерживали при перемешивании до полного растворения диамнтана (4.5 ч), затем при эффективном охлаждении добавляли 1.5 г (0.025 моль) карбамида. Реакционную смесь нагревали до 50°C и выдерживали при этой температуре в течение 2 ч. После охлаждения смесь выливали на лед, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Выход 0.59 г (30%), т.пл. 163–164°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3475, 3350, 1626, 1554. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 1.28–1.63 м (10H, $\text{CH}_{\text{диам}}$), 1.74–1.97 м (9H, $\text{CH}_{\text{диам}}$), 2.16 уш.с (2H, NH_2), 7.08

с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 25.1 (CH), 28.6 (CH), 32.9 (CH₂), 37.0 (CH), 37.6 (CH₂), 38.3 (CH₂), 38.5 (CH), 38.6 (CH), 41.9 (CH₂), 55.3 (C_{четв}), 169.0 (C_{четв}). Найдено, %: С 73.20; Н 8.89; N 11.45. C₁₅H₂₂N₂O. Вычислено, %: С 73.13; Н 9.00; N 11.37.

Гидрохлорид 1-аминодиамантана (7). К суспензии 1.5 г (0.008 моль) диамантана (**1**) в 1 мл уксусной кислоты при температуре не выше 20°C добавляли по каплям 3 мл (0.07 моль) 100%-ой азотной кислоты. Реакционную массу выдерживали при перемешивании до полного растворения диамантана (4.5 ч), затем при эффективном охлаждении добавляли 1.5 г (0.025 моль) карбамида. Реакционную смесь нагревали до 90°C и выдерживали при этой температуре в течение 2 ч. После охлаждения смесь выливали в воду и нейтрализовали гидроксидом натрия. Выпавший осадок экстрагировали диэтиловым эфиром (2×50 мл), объединенные эфирные вытяжки насыщали сухим хлористым водородом. Выпавший продукт отфильтровывали, промывали эфиром и сушили. Выход 1.6 г (84%), т.пл. 262–265°C [57]. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2055, 1610, 1500. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 1.22–1.56 м (11H, CH_{диам}), 1.66–2.03 м (8H, CH_{диам}), 7.65 с (3H, NH₃⁺). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 24.5 (CH), 27.6 (CH), 31.2 (CH₂), 36.1 (CH), 36.6 (CH), 37.7 (CH₂), 38.4 (CH₂), 38.7 (CH), 41.2 (CH₂), 55.6 (C_{четв}).

N-(1-Диамантил)ацетамид (8). К суспензии 1 г (0.0053 моль) диамантана (**1**) в 0.6 мл уксусной кислоты при перемешивании по каплям добавляли 3 мл (0.072 моль) 100%-ной азотной кислоты при 20°C. Реакционную смесь перемешивали до полного растворения углеводорода. Затем по каплям прибавляли 0.9 мл (0.017 моль) ацетонитрила, выдерживали 2 ч и выливали на лед. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной среды, сушили и перекристаллизовывали из метанола. Выход 1.1 г (85%), т.пл. 166.0–168.5°C [59].

Синтез диацетиламинопроизводных диамантана 9, 10. К 3.3 мл (0.08 моль) дымящей азотной кислоты при перемешивании порциями добавляли 1.5 г (0.008 моль) диамантана (**1**) при температуре не выше 20°C. Реакционную смесь перемешивали до полного растворения угле-

водорода. Затем по каплям прибавляли 1.3 мл (0.017 моль) ацетонитрила, выдерживали 2 ч и добавляли по каплям 6.4 мл (0.12 моль) 96%-ной серной кислоты. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 12 ч, выливали на измельченный лед и доводили до pH 9 гидрокарбонатом натрия. Выпавший маслообразный продукт отделяли и суспендировали в 20 мл этилацетата. Осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Выход 0.86 г. Смесь состоит из (1-диамантил)ацетамида (**8**), 1,4-диацетиламинодиамантана (**9**) и 4,9-диацетиламинодиамантана (**10**) в соотношении 1:2:2.5. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 1.25–1.31 м (4H, CH_{диам}), 1.48–2.03 м (63H, CH_{диам}), 2.29 с (4H, CH_{диам}), 7.07 с (1H, NH), 7.13 с (1H, NH), 7.16 с (1H, NH), 7.21 с (1H, NH), 7.26 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 24.2 (CH₃), 24.27 (CH₃), 24.3 (CH₃), 25.1 (CH₃), 25.7 (CH₃), 27.8 (CH), 28.4 (CH), 28.6 (CH), 32.2 (CH₂), 32.9 (CH₂), 36.8 (CH₂), 36.9 (CH₂), 37.0 (CH), 37.4 (CH), 37.6 (CH), 37.7 (CH), 38.1 (CH), 38.2 (CH₂), 38.5 (CH), 38.6 (CH), 41.3 (CH₂), 41.7 (CH₂), 41.9 (CH₂), 42.0 (CH₂), 49.4 (C_{четв}), 49.6 (C_{четв}), 54.5 (C_{четв}), 54.9 (C_{четв}), 55.3 (C_{четв}), 169.0 (C_{четв}), 169.07 (C_{четв}), 169.1 (C_{четв}), 169.18 (C_{четв}), 169.2 (C_{четв}).

N-(1-Диамантил)формаимид (11). К 3.3 мл (0.08 моль) дымящей азотной кислоты при перемешивании порциями добавляли 1.5 г (0.008 моль) диамантана (**1**) при температуре 20°C. Реакционную смесь перемешивали до полного растворения углеводорода. Затем по каплям добавляли 2.9 мл (0.072 моль) формаимида при температуре 20–25°C. Полученную смесь медленно нагревали до 85°C, выдерживали в течение 2 ч, затем охлаждали до 10°C и выливали в измельченный лед. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Выход 1.77 г (96%), т.пл. 133–134°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3310, 1687. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 1.42–1.73 м (12H, CH_{диам}), 1.82–2.14 м (7H, CH_{диам}), 7.86 с (1H, NH), 8.29 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 24.2 (CH), 28.5 (CH), 32.2 (CH₂), 33.5 (CH₂), 36.4 (CH₂), 38.7 (CH), 39.1 (CH), 43.3 (CH), 44.4 (CH₂), 55.4 (C_{четв}), 162.1 (C_{четв}). Найдено, %: С 77.97; Н 9.07; N 6.14. C₁₅H₂₁NO. Вычислено, %: С 77.88; Н 9.15; N 6.05.

N-(1-Диамантил)этилкарбамат (12). К суспензии 1 г (0.0053 моль) диамантана (**1**) в 1.5 мл уксусной кислоты при перемешивании при 20°C добавляли 3.5 мл (0.083 моль) 98%-ой азотной кислоты. Реакционную смесь перемешивали в течение 1.5 ч при 20°C, а затем добавляли 3 г (0.036 моль) этилкарбамата. Реакционную смесь выдерживали в течение 2 ч при перемешивании и выливали на измельченный лед. Продукт экстрагировали CCl₄ (3×10 мл), объединенные органические экстракты промывали насыщенным раствором гидрокарбоната натрия, затем водой и сушили сульфатом натрия. Продукт очищали колоночной хроматографией. Получено 0.11 г (9%) 1-нитродиамантана (**2**) (1 фракция, элюент – гексан). При дальнейшем элюировании выделили 2 фракцию – продукт **12**. Выход 0.82 г (58%), т.пл. 98–100°C (гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3320, 1695, 1530, 1285, 1235, 1080. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.14 т (3H, CH₃, *J* 7.3 Гц), 1.30–2.15 м (19H, CH_{диам}), 3.94 с (2H, CH₂), 6.26 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 14.8 (CH₃), 25.3 (CH), 29.0 (CH), 32.8 (CH₂), 37.2 (CH), 37.5 (CH₂), 38.3 (CH₂), 39.0 (CH), 39.6 (CH), 42.3 (CH₂), 54.8 (C¹), 60.0 (CH₂), 155.5 (C_{четв}). Найдено, %: С 74.50; Н 8.97; N 5.22. C₁₇H₂₅NO₂. Вычислено, %: С 74.18; Н 9.09; N 5.09.

S-Метил-(1-диамантил)карбамотиоат (13). К 8 мл 94%-ной серной кислоты при 20°C добавляли 2 г (0.027 моль) метилтиоцианата, а затем 1 г (0.005 моль) 1-диамананола (**4**). Реакционную массу выдерживали 0.5 ч при 20°C при перемешивании, выливали на измельченный лед. Продукт экстрагировали диэтиловым эфиром (3×20 мл), эфирные вытяжки промывали раствором гидрокарбоната натрия, водой и сушили сульфатом натрия. Растворитель упаривали, остаток перекристаллизовывали из метанола. Выход 0.39 г (29%), т.пл. 130–132°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3378, 3322, 1677, 1495, 1185. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.26–1.67 м (9H, CH_{диам}), 1.73–2.09 м (10H, CH_{диам}), 2.45 с (2H, CH₂), 6.28 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 20.8 (CH₃), 27.3 (CH), 29.0 (CH), 30.5 (CH₂), 34.2 (CH₂), 35.8 (CH), 37.3 (CH₂), 38.4 (CH), 40.6 (CH), 41.6 (CH₂), 56.0 (C_{четв}), 168.1 (C_{четв}). Найдено, %: С 69.28; Н 8.51; N 5.14; S 11.48. C₁₆H₂₃NOS. Вычислено, %: С 69.21; Н 8.30; N 5.05; S 11.56.

ВЫВОДЫ

Предложен метод направленной функционализации связей С–Н диамантана, заключающийся в предварительном нитроксилировании углеводорода в дымящей азотной кислоте или ее смеси с уксусной кислотой и последующим добавлением азотсодержащих нуклеофилов. Полученные 1-моно- и 1,4-дифункциональные производные могут найти применение в качестве молекулярной платформы при получении новых материалов и биологически активных веществ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием научного оборудования центра коллективного пользования СамГТУ «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов». Диамантан (**1**) был предоставлен И. Янку (Высшая школа химической технологии, Прага).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Schwertfeger H., Fokin A.A., Schreiner P.R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1022–1036. doi 10.1002/anie.200701684
- Нехаев А.И., Багрий Е.И., Максимов А.Л. *Нефтехимия.* **2011**, *51*, 97–106. [Nekhaev A.I., Bagrii E.I., Maximov A.L. *Petroleum Chem.* **2011**, *51*, 86–95.] doi 10.1134/S0965544111020095
- Gunawan M.A., Hierso J.-C., Poinot D., Fokin A.A., Fokina N.A., Tkachenko B.A., Schreiner P.R. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 28–41. doi 10.1039/c3nj00535f
- Yeung K.-W., Dong Y., Chen L., Tang C.-Y., Law W.-C., Tsui G.C.-P. *Nanotechnol. Rev.* **2020**, *9*, 650–669. doi 10.1515/ntrev-2020-0051
- de Araujo P.L.B., Mansoori G.A., de Araujo E.S. *Int. J. Oil, Gas Coal Technol.* **2012**, *5*, 316–367. doi 10.1504/IJOGCT.2012.048981
- Marchand A.P. *Science.* **2003**, *299*, 52–53 doi 10.1126/science.1079630
- Dahl J.E.P., Liu S., Carlson R.M.K. *Science.* **2003**, *299*, 96–99. doi 10.1126/science.1078239

8. Dahl J.E.P., Moldowan J.M., Peakman T.M., Clardy, J.C., Lobkovsky E., Olmstead M.M., May P.W., Davis T.J., Steeds J.W., Peters K.E., Pepper A., Ekuan A., Carlson, R.M.K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2040–2044. doi 10.1002/anie.200250794
9. Zhou Y., Brittain A.D., Kong D., Xiao M., Meng Y., Sun L. *J. Mater. Chem. C.* **2015**, *3*, 6947–6961. doi 10.1039/C5TC01377A
10. Wanka L., Iqbal K., Schreiner P.R. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3516–3604. doi 10.1021/cr100264t
11. Stockdale T.P., Williams C.M. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7737–7763. doi 10.1039/C4CS00477A
12. Spilovska K., Zemek F., Korabecny J., Nepovimova E., Soukup O., Windisch M., Kuca K. *Curr. Med. Chem.* **2016**, *23*, 3245–3266. doi 10.2174/0929867323666160525114026
13. Zhou Y., Dahl J., Carlson R., Liang H. *Carbon.* **2015**, *86*, 132–138. doi 10.1016/j.carbon.2015.01.017
14. Codony S., Valverde E., Leiva R., Brea J., Loza M.I., Morisseau C., Hammock B.D., Vázquez S. *Bioorg. Med. Chem.* **2019**, *27*, 115078. doi 10.1016/j.bmc.2019.115078
15. Yang P.-S., Wang J.-J., Wang Y.-H., Jan W.-C., Cheng S.-P., Hsu Y.-C. *Oncology Lett.* **2016**, *11*, 3551–3557. doi 10.3892/ol.2016.4430
16. Gushiken T., Ujii S., Ubukata T., Yokoyama Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 269–282. doi 10.1246/bcsj.20100259
17. Carrington E.J., McAnally C.A., Fletcher A.J., Thompson S.P., Warren M., Brammer L. *Nature Chem.* **2017**, *9*, 882–889. doi 10.1038/NCHEM.2747
18. Nakanishi Y., Omachi H., Fokina N.A., Schreiner P.R., Becker J., Dahl J.E.P., Carlson R.M.K., Shinohara H. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 3823–3826. doi 10.1039/c7cc09832d
19. Gunawan M.A., Moncea O., Poinsot D., Keskes M., Domenichini B., Heintz O., Chassagnon R., Herbst F., Carlson R.M.K., Dahl J.E.P., Fokin A.A., Schreiner P.R., Hierso J.-C. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 1705786. doi 10.1002/adfm.201705786
20. Gao H.-Y., Šekutor M., Liu L., Timmer A., Schreyer H., Mönig H., Amirjalayer S., Fokina N.A., Studer A., Schreiner P.R., Fuchs H. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 315–322. doi 10.1021/jacs.8b10067
21. Moncea O., Casanova-Chafer J., Poinsot D., Ochmann L., Mboyi C.D., Nasrallah H.O., Llobet E., Makni I., El Atrous M., Brandes S., Rousselin Y., Domenichini B., Nuns N., Fokin A.A., Schreiner P.R., Hierso J.-C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 9933–9938. doi 10.1002/anie.201903089
22. Narasimha K.T., Ge C., Fabbri J.D., Clay W., Tkachenko B.A., Fokin A.A., Schreiner P.R., Dahl J.E., Carlson R.M.K., Shen Z.X., Melosh N.A. *Nature Nanotechnol.* **2016**, *11*, 267–273. doi 10.1038/NNANO.2015.277
23. Sigwalt D., Šekutor M., Cao L., Zavalij P. Y., Hostas J., Ajani H., Hobza P., Mlinaric-Majerski K., Glaser R., Isaacs L. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3249–3258. doi 10.1021/jacs.7b00056
24. Šekutor M., Molčanov K., Cao L., Isaacs L., Glaser R., Mlinarić-Majerski K. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 2533–2542. doi 10.1002/ejoc.201301844
25. Lopatina Y.Yu., Vorobyova V.I., Fokin A.A., Schreiner P.R., Marchenko A.A., Zhuk T.S. *J. Phys. Chem. C.* **2019**, *123*, 27477–27482. doi 10.1021/acs.jpcc.9b06625
26. Vodicka L., Isaev S.D., Burkhard J., Janku J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1984**, *491*, 1900–1906. doi 10.1135/cccc19841900
27. Fokina N.A., Tkachenko B.A., Merz A., Serafin M., Dahl J.E.P., Carlson R.M.K., Fokin A.A., Schreiner P.R. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 4738–4745. doi 10.1002/ejoc.200700378
28. Gunchenko P.A., Li J., Liu B., Chen H., Pashenko A.E., Bakhonsky V.V., Zhuk T.S., Fokin A.A. *Mol. Catal.* **2018**, *447*, 72–79. doi 10.1016/j.mcat.2017.12.017
29. Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., Хисямова Л.Ф., Маякова Ю.Ю., Джемилев У.М. *ЖОрХ.* **2011**, *47*, 1861–1862. [Khusnutdinov R.I., Shchadneva N.A., Khisamova L.F., Mayakova Yu.Yu., Dzhemilev U.M. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *47*, 1898–1900.] doi 10.1134/S1070428011120220
30. Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., Маякова Ю.Ю., Юламанова А.А., Хазипова А.Н., Кутепов Б.И. *ЖОХ.* **2018**, *88*, 574–579. [Khusnutdinov R.I., Shchadneva N.A., Mayakova Yu.Yu., Yulamanova A.A., Khazipova A.N., Kutepov B.I. *Russ. J. Gen. Chem.* **2018**, *88*, 658–663.] doi 10.1134/S1070363218040084
31. Fokin A.A., Tkachenko B.A., Gunchenko P.A., Gusev D.V., Schreiner P.R. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 7091–7101. doi 10.1002/chem.200500031
32. Berndt J.-P., Erb F.R., Ochmann L., Beppler J., Schreiner P.R. *Synlett.* **2019**, *30*, 493–498. doi 10.1055/s-0037-1610403
33. Olah G.A., Ramaiah P., Rao C.B., Sandford G., Golam R., Trivedi N.J., Olah J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7246–7249. doi 10.1142/9789812791405_0127
34. Гунченко П.А., Новиковский А.А., Бык М.В., Фокин А.А. *ЖОрХ.* **2014**, *50*, 1768–1773. [Gunchenko P.A., Novikovskii A.A., Byk M.V., Fokin A.A.]

- Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 1749–1754.] doi 10.1134/S1070428014120057
35. Vodicka L., Janku J., Burkhard J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1983**, *48*, 1162–1172. doi 10.1135/cccc19831162
36. Fokina N.A., Tkachenko B.A., Dahl J.E.P., Carlson R.M.K., Fokin A.A., Schreiner P.R. *Synthesis*. **2012**, *44*, 259–264. doi 10.1055/s-0031-1289617
37. Davis M.C., Nissan D.A. *Synth. Commun.* **2006**, *36*, 2113–2119. doi 10.1080/00397910600636600
38. Гунченко П.А., Черниш Л.В., Тихончук Е.Ю., Бэкер Д., Шрайнер П.Р., Фокин А.А. *Журн. орг. фарм. хим.* **2020**, *18*, 16–22. [Gunchenko P.A., Chernish L.V., Tikhonchuk E.Yu., Becker J., Schreiner P.R., Fokin A.A. *J. Org. Pharm. Chem.* **2020**, *18*, 16–22.] doi 10.24959/ophcj.20.199807
39. Fokin A.A., Yurchenko R.I., Tkachenko B.A., Fokina N.A., Gunawan M.A., Poinsot D., Dahl J.E.P., Carlson R.M.K., Serafin M., Cattey H., Hierso J.-C., Schreiner P.R. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5369–5373. doi 10.1021/jo500793m
40. Moncea O., Gunawan M.A., Poinsot D., Cattey H., Becker J., Yurchenko R.I., Butova E.D., Hausmann H., Šekutor M., Fokin A.A., Hierso J.-C., Schreiner P.R. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 8759–8769. doi 10.1021/acs.joc.6b01219
41. Климочкин Ю.Н., Багрий Е.И., Долгополова Т.Н., Моисеев И.К. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1988**, *37*, 878–880. [Klimochkin Yu.N., Bagrii E.I., Dolgopолова Т.Н., Moiseev I.K. *Russ. Chem. Bull.* **1988**, *37*, 757–759.] doi 10.1007/BF01455495
42. Климочкин Ю.Н., Моисеев И.К. *ЖОрХ.* **1988**, *24*, 557–560.
43. Климочкин Ю.Н., Ивлева Е.А., Скоморохов М.Ю. *ЖОрХ.* **2020**, *56*, 1344–1352. [Klimochkin Yu.N., Ivleva E.A., Skomorokhov M.Yu. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 1525–1531.] doi 10.1134/S1070428020090043
44. Леонова М.В., Скоморохов М.Ю., Моисеев И.К., Климочкин Ю.Н. *ЖОрХ.* **2015**, *51*, 1737–1743. [Leonova M.V., Skomorokhov M.Yu., Moiseev I.K., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, *51*, 1703–1709.] doi 10.1134/S1070428015120064
45. Ivleva E.A., Klimochkin Yu.N. *Org. Prep. Proced. Int.* **2017**, *49*, 155–162. doi 10.1080/00304948.2017.1291004
46. Климочкин Ю.Н., Юдашкин А.В., Жилкина Е.О., Ивлева Е.А., Моисеев И.К., Ошис Я.Ф. *ЖОрХ.* **2017**, *53*, 959–964. [Klimochkin Yu.N., Yudashkin A.V., Zhilkina E.O., Ivleva E.A., Moiseev I.K., Oshis Ya.F. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 971–976.] doi 10.1134/S1070428017070028
47. Ивлева Е.А., Погуляйко А.В., Климочкин Ю.Н. *ЖОрХ.* **2018**, *54*, 1283–1289. [Ivleva E.A., Pogulyaikо A.V., Klimochkin Yu. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 1294–1300.] doi 10.1134/S107042801809004X
48. Климочкин Ю.Н., Ивлева Е.А., Моисеев И.К. *ЖОрХ.* **2020**, *56*, 1353–1362. [Klimochkin Yu.N., Ivleva E.A., Moiseev I.K. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 1532–1539.] doi 10.1134/S1070428020090055
49. Моисеев И.К., Климочкин Ю.Н., Земцова М.Н., Трахтенберг П.Л. *ЖОрХ.* **1984**, *20*, 1435–1438. [Moiseev I.K., Klimochkin Yu.N., Zemtsova M.N., Trakhtenberg P.L. *J. Org. Chem. USSR.* **1984**, *20*, 1307–1309.]
50. Gund T.M., Schleyer P.v.R., Unruh G.D., Gleicher G.J. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2995–3003. doi 10.1021/jo00934a011
51. Климочкин Ю.Н., Абрамов О.В., Моисеев И.К., Вологин М.Ф., Леонова М.В., Багрий Е.И. *Нефтехимия.* **2000**, *40*, 454–457.
52. Duddeck H., Hollowood F., Karim A., McKervey A. *J. Chem. Soc. Perkin 2.* **1979**, *3*, 360–365. doi 10.1039/P29790000360
53. Janků J., Burkhard J., Vodička L. *Z. Chem.* **1981**, *21*, 325–326. doi 10.1002/zfch.19810210905
54. Gund T.M., Nomura M., Schleyer P.v.R. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2987–2994. doi 10.1021/jo00934a010
55. Bochan R., Merrow R.T., Dolah R.W. *Chem. Rev.* **1955**, *55*, 485–510. doi 10.1021/cr50003a001
56. Климочкин Ю.Н., Моисеев И.К. *ЖОрХ.* **1987**, *23*, 2025.
57. Cahill P.A. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5417–5420. doi 10.1016/S0040-4039(00)97861-4
58. Климочкин Ю.Н., Ивлева Е.А., Сержантова А.С., Ширяев А.К., Моисеев И.К. *ЖОрХ.* **2017**, *53*, 1156–1161. [Klimochkin Yu.N., Ivleva E.A., Serzhantova A.S., Shiryayev A.K., Moiseev I.K. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 1170–1175.] doi 10.1134/S1070428017080024
59. Gund T.M., Nomura M., Williams V.Z. Schleyer P.v.R. *Tetrahedron Lett.* **1970**, *56*, 4875–4878. doi 10.1016/S0040-4039(00)99732-6

Synthesis of Diamantane Derivatives in Nitric Acid Medias

Yu. N. Klimochkin, E. A. Ivleva*, and M. S. Zaborskaya

Samara State Technical University, Molodogvardeiskaya ul., 244, Samara, 443100 Russia

**e-mail: ivleva.ea@samgtu.ru*

Received November 18, 2020; revised November 29, 2020; accepted November 30, 2020

A number of some 1-mono- and 1,4-difunctional derivatives were synthesized by reactions of diamantane with nitric acid or a mixture of HNO_3 –AcOH and the subsequent addition of nitrogen-containing nucleophiles. 1-Methylthiocarbonylaminiodiamantane was obtained from 1-diamantanol and methylthiocyanate in sulfuric acid.

Keywords: diamantoids, diamantane, fuming nitric acid, nitric acid medias, nitrogen-containing nucleophiles, functionalization