

На правах рукописи

Свирская Надежда Михайловна

РГБ - ОД

14 ДЕК 2000

Адамантилирование пиридинов и фенолов

02.00.03 – органическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Красноярск – 2000

Работа выполнена в институте химии и химической технологии
Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: кандидат химических наук
Соколенко В.А.

Официальные оппоненты: доктор химических наук
М. С. Юсубов
кандидат химических наук, с.н.с.
В.Д. Огородников


Ведущая организация: Сибирский государственный технологический
университет, г. Красноярск.

Защита состоится «_27_» октября 2000 г. в _15_ часов в МХА на заседании
диссертационного совета К 063.80.07- в Томском -политехническом
университете по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 43, ХТФ, ТПУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского
политехнического университета

Автореферат разослан 22 сентября 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

 Краснокутская Е.А.

Г252.411-271.6,0
Г252.0-241.60

Адамантирование пиридинов и фенолов

Актуальность темы. Высокосимметричная компактная структура молекулы адамантана сообщает необычные свойства его производным. Специфику реакционной способности производных адамантана обусловленную уникальным строением этой каркасной структуры определяет высокая реакционная способность третичного "узлового" атома углерода, особенно в реакциях ионного типа. Это связано с легкостью образования и относительно высокой стабильностью третичного 1-адамантил-катиона. Он стабилизируется как электронодонорным эффектом трех соседних метиленовых групп, так и "эффектом клетки", возникающем в результате перекрывания тыльных сторон орбиталей четырех третичных атомов углерода внутри каркаса.

Значительный интерес к производным адамантана обусловлен большой практической ценностью целого ряда его производных. Широкий спектр биологической активности соединений адамантана явился мощным стимулом для поиска новых путей и расширения применения уже известных методов синтеза производных адамантана. В частности, азотсодержащие производные адамантана обладают биологической активностью, некоторые из них используются в качестве противовирусных лекарственных препаратов: "ремантадин", "мидантан" и др. Введение ядра адамантана в состав ароматических и гетероциклических соединений может привести к потенциально биологически активным веществам. Введение объемного адамантильного заместителя в органические аналитические реагенты используется также для повышения их избирательности, такие реагенты проявляют специфичность к тем или другим ионам металлов. Одновременно повышается устойчивость этих органических реагентов и их комплексов с металлами к действию кислорода воздуха и других окислителей, а также улучшаются их экстракционные свойства.

В связи с выше изложенным, представлялась актуальной разработка новых путей синтеза потенциально биологически активных веществ, содержащих адамантильную группу. Кроме того, представлялось интересным использовать адамантилированные соединения в качестве экстрагентов металлов.

Цель работы. Настоящая работа посвящена изучению реакций адамантирования гетероциклических и ароматических соединений с целью разработки методов синтеза адамантилпиридиниевых солей и адамантилированных производных фенолов, потенциально биологически активных веществ, изучению особенностей этих превращений, используя как реагенты 1-галоген- и 1-гидроксиадамантаны, а также 1,3-дегидроадамантан, изучению строения и свойств синтезированных

соединений и возможности использования адамантилированных соединений в экстракции металлов.

Научная новизна. Установлено каталитическое действие воды при кватернизации пиридинов 1-галогенадамантанами. Определены препаративные возможности реакции кватернизации пиридина и его производных. Изучена реакция конденсации N-(1-адамантил)-4-метилпиридиний бромид с ароматическими альдегидами. Впервые проведено адамантирование 8-гидроксихинолина и показано, что состав продуктов реакции зависит от формы исходного 8-гидроксихинолина (соответствующие гидроксипроизводное или его калиевая соль). Обнаружена высокая реакционная способность 1,3-дегидроадамантана к фенолу.

Практическая ценность. Разработан препаративный способ получения адамантильпиридиниевых солей. При адамантировании гетероциклических и ароматических соединений получены адамантилированные аналоги лекарственных препаратов нитроксалина и парацетамола – 5-нитро-7-(адамантил-1)-8-гидроксихинолин и 2-(адамантил-1)-4-ацетаминофенол. Показано, что адамантилированные соединения могут быть использованы в экстракции щелочных, щелочноземельных и платиновых металлов.

Апробация работы. Материалы работы докладывались на конференциях по химии каркасных соединений (Киев, 1986, Волгоград, 1992), на научно-технической конференции «Перспективные материалы, технологии, конструкции» (Красноярск, 1998, 1999), на XI Российской конференции по экстракции (Москва, 1998г).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 4 статьи, 7 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы, включающего 140 наименований. Общий объем 111 страниц машинописного текста, в том числе 9 таблиц, 5 рисунков.

Содержание работы

1.1. Кватернизация пиридинов галогенадамантанами

1-Галогенадамантаны являются сильными алкилирующими агентами, однако легко реакции алкилирования идут при кислотном катализе, либо в ионизирующих растворителях. Эти условия обеспечивают достаточную концентрацию 1-адамантил-катиона, который собственно и является сильным электрофильным агентом. Неожиданно высокая стабильность 1-адамантил-катиона проявляется в некатализируемых S_N1 -реакциях. Так, например, 1-бромадамантан (1-BrAd) весьма легко гидролизуеться в водно-

этанольном растворе с образованием 1-гидроксиадамантана. При повышении содержания воды от 10 до 60% (по объему) скорость гидролиза возрастает в 4900 раз, что служит наглядным примером ускорения S_N1 реакций под влиянием электрофильного эффекта протонных растворителей (воды) или другими словами образования водородных связей с отщепляющимся анионом. Было известно, что в жестких условиях (220-230°C, 16-30час.) 1-бромадамантан реагирует с безводным пиридином, 4-метилпиридином и изохинолином.

Нами найдено, что реакционная способность 1-бромадамантана и 1-иодадамантана по отношению к пиридину и его производным повышается при наличии воды (0,2% от взятого пиридина), электрофильно ускоряющей ионизацию 1-HalAd. Это дало возможность снизить температуру реакции до 180°C и уменьшить время реакции до 4-6 часов, при этом существенно повышаются выходы солей пиридиния. Оказалось, что лучше всего реагируют с пиридином 1-бром- и 1-иодадамантаны, а 1-хлорадамантан не реагирует с пиридином даже при 300°C.

Нами установлено, что реакция кватернизации пиридинов 1-галогенадамантанами чувствительна к стерическим факторам. Так, с производными пиридина, имеющими в положении 2 - заместитель, реакция не происходит, а увеличение содержания воды в таких пиридинах ведет только к гидролизу 1-галогенадамантанов. Так, 2-пиколин, 2,3-лутидин, 2,4,6-коллидин, хинолин не реагируют с 1-галогенадамантанами в аналогичных условиях.

Схема 1.

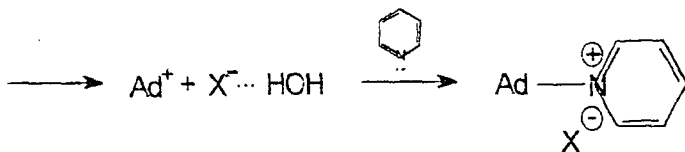
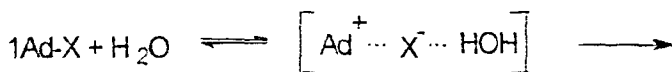
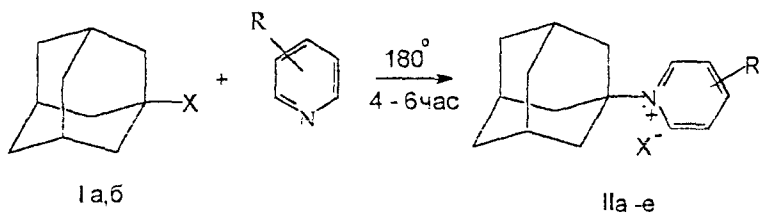


Таблица 1. Адамантилпиридиниевые соли

Соед.	X	R	Выход, %	T пл., °C
II а	Br			
II б	J	H	97	246-248
II в	Br	H	96	250-251
II г	Br	3-Me	62	187-189
II д	Br	4-Me	80	223-224
II е	Br	3-CONEt ₂	70	206-208
		4(4'-пиридил)	98	308-309

Таблица 2. Параметры спектров ПМР адамантилпиридиниевых солей.

Соединение (растворитель)	Спектр ПМР, δ, м.д.							
	Адамantanовый фрагмент		Протоны пиридиниевого ядра					Другие протоны
	6-H, H _σ	9H, H _γ +H _β	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	
II а (DMSO)	1.75	2.32	9.54	8.19	8.65	8.19	9.54	-
III а (CF ₃ COOH)	1.83	2.33	9.00	8.07	8.40	8.07	9.00	-
III б (CF ₃ COOH)	1.83	2.33	9.00	8.07	8.40	8.07	9.00	-
II в (CF ₃ COOH)	1.86	2.33	8.76	-	8.20	7.96	8.83	2.60 (3H.CH ₃)
II г (CF ₃ COOH)	1.86	2.33	8.80	7.80	-	7.80	8.80	2.66 (3H.CH ₃)
II д (D ₂ O)	1.66	2.00	9.10	-	8.46	8.10	9.16	1.0 и 1.1 (6H.CH ₃) 3.13 и 3.43 (4H и CH ₂)
II е (D ₂ O)	1.81	2.30	9.18	8.32	-	8.32	9.18	8.71 (2H.6H) 7.88 (3H.5H)

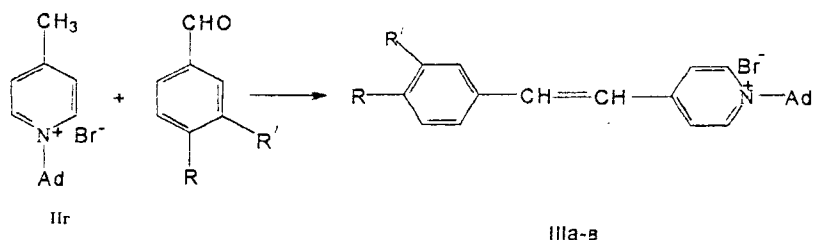
Адамантилпиридиниевые соли представляют собой кристаллические вещества, нерастворимые в эфире, хорошо кристаллизуются из смеси бензол-этанол, что указывает на их солеобразный характер. Это подтверждается высокими температурами плавления. Структуры соединений IIa-e установлены на основании ПМР-спектров. Элементарный состав соответствует брутто-формулам. В ПМР-спектрах (растворы в CF_3COOH , D_2O) имеются сигналы соответствующие пиридиновым протонам, сигналы протонов адамантильного фрагмента и сигналы протонов имеющих заместителей в гетероциклическом кольце.

1.2. Конденсация N-(1-адамантил)-4-метилпиридиний бромида с ароматическими альдегидами.

Продукты конденсации 4-пиколина с ароматическими альдегидами – стирилпиридины – используются для получения физиологически активных веществ и красителей. Метильная группа 4-пиколина мало-реакционноспособна, поэтому для синтеза обычно применяют четвертичные соли. Такая конденсация протекает при нагревании в присутствии основных катализаторов.

Нами найдено, что синтез солей 4-стирилпиридинов можно осуществить нагреванием адамантильной соли 4-пиколина (IIr) с альдегидом не только в присутствии пиперидина в абсолютном этаноле, но и простым нагреванием исходных веществ без растворителя и катализатора при $170^{\circ}C$ в течение 1-2 ч. Активация метильной группы 4-пиколина при образовании адамантильной соли, а также термическая стабильность соли (IIr) приводит к облегчению протекания реакции с ароматическими альдегидами. Наилучшие результаты получаются при синтезе N-(1-адамантил)-4-(4'-диметиламино)стирилпиридиний бромида (IIIa).

Схема 2



где а: $R=N(CH_3)_2$, $R'=H$. б: $R=OCH_3$, $R=H$, в: $R=OH$, $R'=OCH_3$

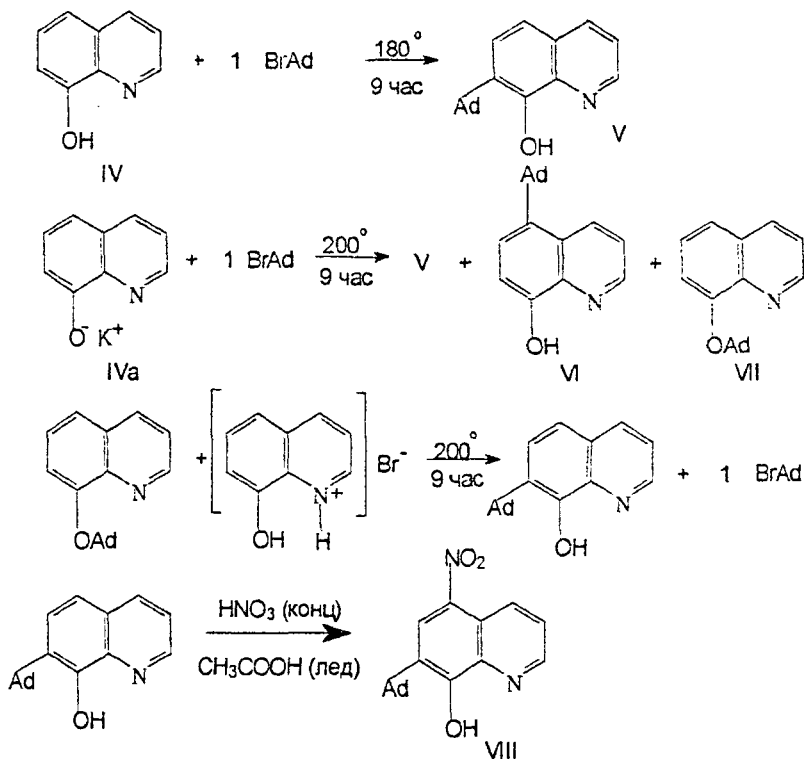
2.1. Взаимодействие 1-BrAd с 8-гидроксихинолином.

Известно, что при реакции 1-галогенадамантанов с избытком фенола основным продуктом является 4-(адамантил-1)-фенол, а в присутствии

адамантилпиридининовые соли представляют собой кристаллические основания (фенолята натрия или Et_3N) главным продуктом будет адамантиловый эфир фенола.

Нами найдено, что при взаимодействии 1-BrAd с 3-х кратным избытком 8-гидроксихинолина (IV) при 180°C образуется единственный продукт 7-(адамантил-1)-8-гидроксихинолин (V), с выходом 46%. При проведении реакции в присутствии основания (хинолин, α -пиколин, Et_3N) также образуется один этот продукт, выход практически тот же (48-50%). При проведении реакции с 1-иодадамантаном время реакции уменьшается с 9 до 2 часов, выход соединения V достигает 53%.

Схема 3



Если реакцию проводить с калиевой солью 8-гидроксихинолина (IVa), то кроме соединения V (20%) образуются еще и эфир - 8-(адамантил-1)оксихинолин (VII), выход 15% и 5-(адамантил-1)-8-гидроксихинолин (VI), выход 5%. На основании данных по адамантилированию фенола в присутствии оснований можно было предположить, что при проведении реакции 1-BrAd с калиевой солью 8-гидроксихинолина (IVa) будет образовываться в основном адамантиловый эфир 8-гидроксихинолина. Оказалось, что эфир хотя и образуется, но он не является главным продуктом. Различие в продуктах реакции 8-гидроксихинолина и его калиевой соли с 1-BrAd можно объяснить тем, что алкилирование аниона (IVa) и соединения (V) идет в соответствии с разным распределением электронной плотности в этих соединениях. В случае реакции с 8-гидроксихинолином выделяется бромистый водород, который может изомеризовать эфир (VI) в соединение (V). В самом деле, при действии на эфир (VII) бромгидрата (IV) образуются соединения (V) и 1-BrAd. Образование 1-BrAd свидетельствует о межмолекулярном характере перегруппировки эфира (VI) в соединение (V).

Известно, что 2-(адамантил-1)фенол с хорошим выходом изомеризуется при нагревании в 4-(адамантил-1)фенол при пропускании в реакционную смесь газообразного HCl. Аналогичная перегруппировка соединения (V) в соединение (VI) не происходит при нагревании соединения (V) с бромгидратом 8-гидроксихинолина при 200°C.

Строение полученных соединений установлено на основании ИК- и ПМР-спектров (таблица 3). Элементный состав соответствует брутто-формула. В ИК-спектрах соединений (V) и (VI) присутствует полоса поглощения в области 3300 см^{-1} , что свидетельствует о наличии OH-группы в этих соединениях. В соединении (VII) отсутствует полоса поглощения в области 3300 см^{-1} , что позволило нам предположить, что соединение (VII) представляет собой адамантиловый эфир 8-гидроксихинолина.

ПМР спектры соединений (V), (VI) и (VII) имеют группы полос в

Таблица 3. Параметры спектров ПМР адамантилированных 8-гидрохинолинов.

Соединение	Спектры ПМР в CD ₂ Cl ₂ , δ, м.д.														
	Адаманта новый фрагмент			Ароматические протоны							Константы спин-спинового взаимодействия				
	6H, Hβ	3H, Hγ	6H, Hδ	H ₂	H ₄	H ₃	H ₅	H ₆	H ₇	OH ^б	J ₂₃	J ₂₄	J ₃₄	J ₅₆	J ₆₇
IV ^а	-	-	-	8,82	8,26	7,50	7,37	7,42	7,17	-	4,14	1,63	8,29	7,95	7,82
V	1,82	2,10	2,25	8,67дд	8,07дд	7,34дд	7,25д	7,47д	-	8,84с	4,2	1,8	8,2	8,8	-
VI	1,88	2,17	2,23	8,65дд	8,93дд	7,38дд	-	7,32д	7,00	8,20с	4,3	1,8	9,0	-	8,3
VII	1,61	2,13	2,00	8,80дд	8,05дд	7,30дд	(7,22-7,57м)			-	4,2	1,8	8,2	в	в
VIII	1,82	2,12	2,22	8,77дд	9,17дд	7,62дд	-	8,57с	-	9,50уш.с	4,2	1,5	8,7	-	-
VIII ^г	-	-	-	8,83	8,97	7,72	-	8,38	7,07	-	4,0	1,4	8,6	-	9,0

Примечания: IV – 8-оксихинолин, VIIа – 5-нитро-8-оксихинолин по литературным данным, б – раствор в CCl₄, в –

сильном поле, по интегральной интенсивности соответствующие 15H, они относятся к протонам адамантанового фрагмента. Сигналы в слабом поле относятся к ароматическим протонам и протонам ОН-группы. Смещение сигнала протона H₄ в соединении VI в слабое поле можно объяснить взаимодействием этого протона с объемной адамантильной группой, стоящей в положении 5, за счет стерического эффекта. Аналогичный эффект наблюдается в ПМР спектре 1-(адамантил-1)-нафталина, в котором имеется слабополюный сигнал, по интегральной интенсивности соответствующий 1H. Этот сигнал относят к протону H₈, т.е. протону, имеющему в пери-положении адамантильную группу. Известно также, что в спектре ПМР 2-(адамантил-1)-нафталина слабополюных сигналов нет.

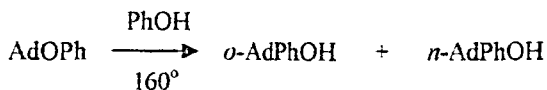
Нитрованием соединения (V) в ледяной уксусной кислоте синтезирован 5-нитро-7-(адамантил-1)-8-гидроксихинолин (VIII) — адамантилированный аналог лекарственного препарата 5-нитро-8-гидроксихинолина (нитроксалина). Можно предположить, что введение адамантильной группы придаст особую биологическую активность полученному соединению, так как обнаружено, что введение адамантильного фрагмента в лекарственные препараты усиливает их действие за счет увеличения растворимости в жирах.

3.1. Превращения адамантилфенилового эфира.

Японские исследователи (Окамото с сотр.) сообщили, что (адамантил-1)фениловый эфир (AdOPh) не претерпевает изменений при нагревании его в смеси фенол-бензол (1:1) при 100°C в течение 20 часов, т.е. в условиях реакции фенола с галогенадамантанами в присутствии оснований. Мы обнаружили, что AdOPh изомеризуется в феноле при 160°C без катализатора в течение 20 часов на 75% в смесь *o*- и *n*-адамантилфенолов в соотношении 4:1. При повышении температуры превращения до 170°C возрастает содержание термодинамически более устойчивого *n*-изомера, эфир фактически полностью перегруппировывается. Изомеризация протекает межмолекулярно, о чем свидетельствует образование 3-метил-6-(адамантил-1)-фенола при нагревании AdOPh в среде *m*-крезола.

Схема 4.

Изомеризация адамантилфенилового эфира:



Реакция адамантилфенилового эфира с *m*-крезолом:

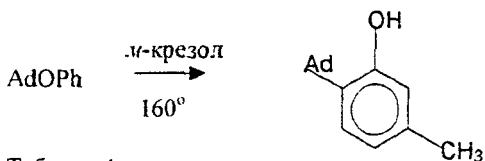


Таблица 4.

AdOPh (г)	PhOH (г)	Время (час)	Тем-ра (°C)	Выход (%)		
				AdOPh	<i>o</i> -AdPhOH	<i>p</i> -AdPhOH
0,120	0,600	20	150	35	65	-
0,120	0,600	20	160	25	60	15
0,120	0,600	20	170	8	58	33
0,120		20	200	91	следы	следы
0,120	<i>m</i> -крезол	20	160	16,6	80	

3-метил-6-(адамантил-)фенол

3.2 Реакция 1,3-дегидроадамантиана с фенолом.

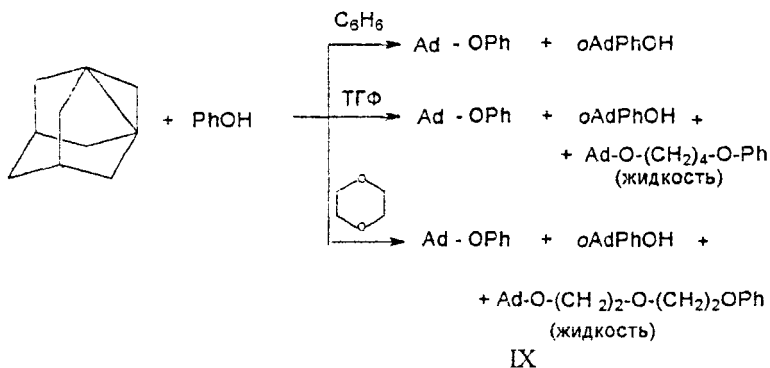
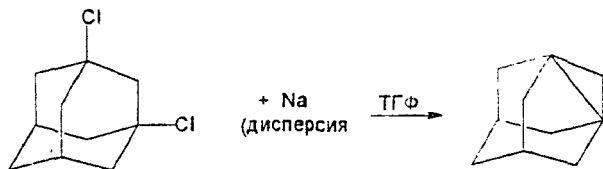
1,3-Дегидроадамантиан (1,3-ДГА) - напряженный пропеллан - характерен тем, что легкое присоединение к нему электрофильной частицы ведет к образованию соответствующего адамантильного катиона, причем в мягких условиях. Учитывая эти факты, мы предприняли попытку провести реакцию 1,3-ДГА с 8-гидроксихинолином, но безуспешно. При 8 часовом кипячении в бензоле этих соединений в присутствии НВг 8-гидроксихинолина мы наблюдали появление лишь следов соединения (V).

Нами найдено, что с фенолом в бензоле 1,3-ДГА очень легко реагирует уже при комнатной температуре, реакция протекает с выделением тепла, что очевидно связано с более высокой подвижностью атома водорода гидроксильной группы фенола по сравнению атомом водорода гидроксильной группы 8-гидроксихинолина, связанной внутримолекулярной водородной связью с азотом. Состав продуктов этой реакции близок составу продуктов адамантирования фенола галогенадамантанами в присутствии оснований, т.е. основным продуктом является адамантиловый эфир фенола и еще образуется 2-(адамантил-1)фенол. Кроме того, при проведении реакции 1,3-ДГА с фенолом в ТГФ или диоксане наблюдается образование продуктов включения растворителя с раскрытием кольца, что сравнимо с продуктами взаимодействия фенолята натрия с 1-адамантилтозилатом в ТГФ при 100°C. Мы наблюдаем включение в продукты реакции растворителя с раскрытием кольца уже при комнатной температуре.

Строение полученных соединений установлено по ПМР-спектрам и соответствует опубликованным данным. Строение соединения включения раскрытого кольца диоксана —1-фенокси-5-адамантилокси-3-оксапентана (IX) установлено по ПМР- и ИК-спектрам. Элементный состав соответствует брутто-формуле.

1,3-ДГА был получен из 1,3-дихлорадамантана по реакции Вюрца с дисперсией Na в ТГФ, что облегчает отделение избытка щелочного металла после реакции из реакционной среды по сравнению с использованием в реакции Вюрца сплава K-Na.

Схема 5



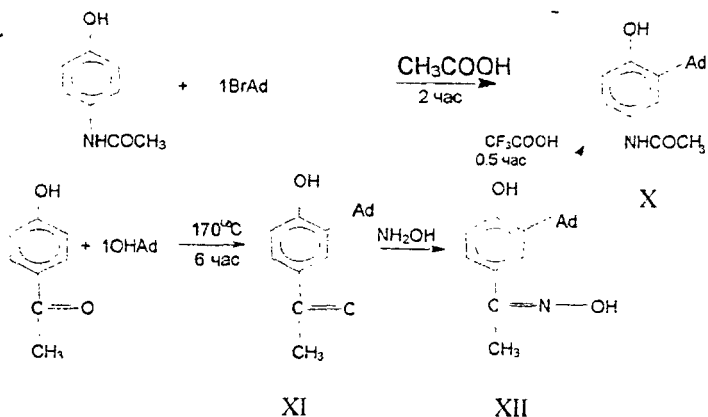
4. Синтез 2(адамантил-1)—4-ацетаминнофенола - адамантилированного аналога парацетамола.

Адамантилзамещенные фенолы являются достаточно эффективными ингибиторами процессов окисления, протекающих в биологических системах, в неживой природе. Замечена также высокая биологическая активность адамантилзамещенных фенолов. Особый интерес среди адамантилзамещенных фенолов представляют соединения, содержащие объемный адамант ильный радикал в орто-положении к окси-группе фенола. Именно такие пространственно-затрудненные фенолы, являясь эффективными антиоксидантами, могут применяться для синтеза ингибиторов коррозии металлов, присадок к топливам и маслам, а так же, как уже отмечалось выше, введение адамантильного фрагмента в

лекарственные препараты усиливает их действие.

Нами разработано два метода получения 2-(адамантил-1)-4-ацетианофенола (X), адамантилированного аналога хорошо известного лекарственного препарата 4-ацетианофенола (парацетамола). В литературе описано адамантирование *m*-аминофенола. По этому методу мы синтезировали из 4-ацетианофенола взаимодействием с 1-BrAd 2-(адамантил-1)-4-ацетианофенол (X), с выходом 30%.

Схема 6.



Второй способ состоит из трех стадий. Взаимодействием 1-гидроксиадамантана с избытком 4-гидроксиацетофенона при 180°C получен 2-(адамантил-1)-4-ацетилфенол (XI). Затем перегруппировкой Бекмана из его оксима (XII) при нагревании в CF₃COOH получено соединение (X), с выходом 90%.

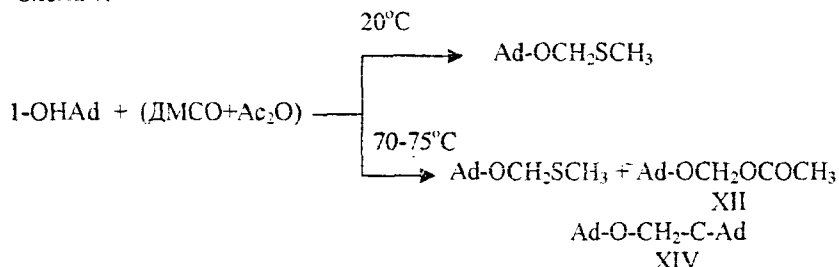
Строение полученных соединений доказано с помощью ИК- и ПМР-спектров. Элементный анализ соответствует брутто-формулам. В ИК-спектре соединения (X) в области 1668см⁻¹ наблюдается полоса поглощения, что близко к значению полосы поглощения валентного колебания карбонильной группы 4-ацетианофенола (1655см⁻¹).

5. Реакция 1-гидроксиадамантана с ДМСО-Ас₂О.

С целью синтеза метиленовых ацеталей нами исследовано взаимодействие третичного спирта-1-гидроксиадамантана с ДМСО-Ас₂О. При взаимодействии 1-гидроксиадамантана с ДМСО-Ас₂О при комнатной температуре в течение двух суток нами получен 1-[(метилтио)метокси]адамантан (жидкость). При проведении реакции при повышенной температуре (70-75°C) нами выделены, кроме этого

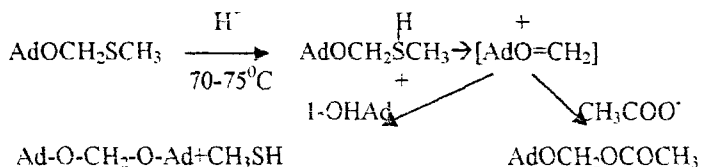
соединения еще два продукта: ацетилксиметоксиадамтан, жидкость (XIII), и ацеталь – ди(адамтил-1-окси)метан, твердое вещество (XIV). Полученные соединения охарактеризованы ИК- и ПМР-спектрами. элементный состав соответствует брутто-формулам.

Схема 7.



Образование продуктов (XIII) и (XIV), возможно, является результатом дальнейшего превращения 1-[(метилтио)метокси]адамтана

Схема 8.



ИК- и ПМР-спектры 1-[(метилтио)метокси]адамтана подобны литературным данным, полученным одновременно с нами японскими химиками.

6. Экстракционная способность адамантилированных соединений*

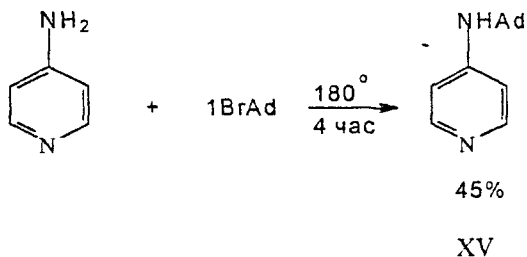
Известно, что производные пиридина представляют большой интерес как экстрагенты платиновых металлов, в частности алкиламинопиридины наиболее избирательны к платиновым металлам. В связи с этим синтез новых экстрагентов, исследование их экстракционных свойств является важной задачей в разработке новых способов извлечения и разделения платиновых металлов.

Была изучена экстракционная способность 4-(адамтил-1)-аминопиридина (XV), полученного нами взаимодействием 4-аминопиридина и 1-BrAd, по отношению к платиновым металлам. в зависимости от кислотности водной фазы на примере экстракции родия (III), иридия (IV), палладия (II) и платины (IV) в смеси толуол-изоамиловый спирт(1:1). Предполагалось, что гидрофобная адамантильная

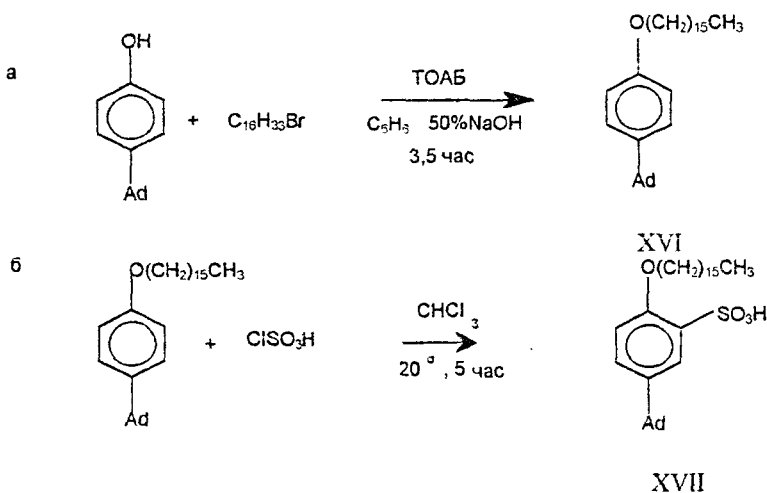
группа будет способствовать более эффективному извлечению хлорокомплексов платиновых металлов из кислых растворов в органическую фазу. Показано, что соединение (XV) количественно извлекает из слабокислых растворов HCl Ir, Pt и Pd. Родий при этих условиях экстрагируется незначительно, что позволяет использовать соединение (XV) для отделения родия от остальных изученных металлов.

Схема 9.

Синтез 4-(адамантил-1)-аминопиридина



Синтез 5-(адамантил-1)-2-гексадецилоксибензолсульфокислоты



Известно, что ароматические алкоксисульфокислоты широко применяются в экстракции. Нами из 4-(адамантил-1)фенола получена 5-(адамантил-1)-2-гексадецилоксибензолсульфокислота (XVII). На первой стадии синтеза межфазным катализом получен цетиловый эфир 4-(адамантил-1)фенола (XVI), катализатор – тетраоктиламмоний бромид. Вторая стадия - сульфирование эфира (XVI) хлорсульфоновой кислотой в растворе хлороформа дает 5-(адамантил-1)-2-гексадецилоксибензол-

сульфокислоту (XVII). Изучена экстракция кислотой (XVII) щелочных и щелочноземельных металлов в сравнении с экстракцией 5-трет-бутил-2-гексадецилбензолсульфокислотой.

Показано, что введение в молекулу алкоксиароматических сульфокислот адамантильного заместителя существенно уменьшает время расслаивания фаз при экстракции катионов металлов из кислых сред. Так, если для расслаивания эмульсии водного раствора и раствора 5-трет-бутил-2-гексадецилоксибензолсульфокислоты в CHCl_3 требуется несколько суток, то для 5-(адамантил-1)-2-гексадецилоксибензолсульфокислоты (XVII) всего 5-10 минут, что возможно, связано со значительным уменьшением поверхностно-активных свойств этой кислоты. Вместе с тем введение адамантильной группы не приводит к ухудшению других экстракционных показателей.

Выводы.

1. С целью изучения реакционной способности монозамещенных адамантанов в ионных реакциях исследовано взаимодействие: 1-бромадамантана и 1-иодадамантана с пиридинами, 8-гидроксихинолином; 1-бромадамантана и 1-гидроксиадамантана с замещенными фенолами; реакция 1,3-дегидроадамантана (предшественника адамантильного катиона) с фенолом.
2. Разработан препаративный способ получения ряда адамантилпиридиниевых солей. Установлено, что при кватернизации пиридина и его производных 1-бромадамантаном и 1-иодадамантаном в присутствии воды (0,2% от количества пиридина), электрофильно ускоряющей ионизацию 1-галогенадамантанов, понижаются время и температура реакции, выходы солей увеличиваются, в случае пиридина выход продукта количественный. Выявлено, что кватернизация производных пиридина 1-галогенадамантанами чувствительна к стерическим факторам.
3. Впервые осуществлена термическая конденсация N-(1-адамантил)-4-метилпиридиний бромид с ароматическими альдегидами без растворителя и основания.
4. Впервые получены адамантильные производные 8-гидроксихинолина. Получен 5-нитро-7-(адамантил-1)-8-гидроксихинолин - адамантилированный аналог лекарственного препарата 5-нитро-8-гидроксихинолина (нитроксалина).
5. Впервые проведена реакция 1,3-дегидроадамантана с фенолом. Показано, что реакция протекает легко при комнатной температуре, состав продуктов близок к составу продуктов адамантилирования фенола галогенадамантанами в присутствии основания.

6. Впервые синтезирован двумя способами адамантилированный аналог парацетамола -2-(адамантил-1)-4-ацетиламинофенол - адамантилированием 4-ацетиламинофенола (парацетамола) и перегруппировкой Бекмана оксима 2-(адамантил-1)-4-ацетилфенола.

7. Выявлена высокая экстракционная способность 4-(адамантил-1)аминопиридина по отношению к платиновым металлам: Ir (IV), Pt (IV), Pd (II). Возможно использование 4-(адамантил-1)аминопиридина для отделения родия (III) от платины (IV), палладия (II) и иридия (IV), т.к. он экстрагируется незначительно. Обнаружено, что введение в молекулу алкоксиароматических сульфокислот адамантильного заместителя значительно уменьшает время расслаивания фаз при экстракции катионов металлов из кислых сред.

*Исследование экстракционной способности адамантилсодержащих соединений проведено совместно с д.х.н. Беловой В.В., к.х.н. Жидковой Т.И., к.х.н. Кузьминым В.И. в лаборатории исследования гетерогенных систем ИХ и ХТ СО РАН.

Основное содержание работы изложено в следующих сообщениях:

1.Соколенко В.А., Свирская Н.М. Кватернизация пиридина 1-бромадамантаном. // Изв. АН СССР, сер. хим. 1984. №7. С.1677.

2.Соколенко В.А., Свирская Н.М. Реакции 1-бромадамантана с производными пиридина /// Перспективы развития химии каркасных соединений и их практического применения в отраслях промышленности. Тез. докл. Киев.-1986- с.42.

3.Соколенко В.А., Свирская Н.М. Реакции 1,3-дегидроадамантана с фенолом./// Перспективы развития химии каркасных соединений и их практического применения в отраслях промышленности. Тез. докл. Киев.-1986-с.59.

4.Полежаева Н.И., Соколенко В.А., Свирская Н.М., Кузьмин В.И., Холькин А.И. Влияние адамантильной группы на экстракционные свойства алкоксиароматических сульфокислот. /// Перспективы развития химии каркасных соединений и их практического применения в отраслях промышленности. Тез. докл. Киев. -1986-с.134.

5.Соколенко В.А., Свирская Н.М. Кватернизация пиридинов галогенадамантанами. // ХГС.-1987-с.817-819.

6.Свирская Н.М., Соколенко В.А., Корниец Е.Д. Реакции 1-гидроксиадамантана в системе DMSO- Ac_2O /// Перспективы развития химии и практического применения каркасных соединений. Тез. докл. Волгоград.-1992-с.83.

7.Соколенко В.А., Свирская Н.М., Корниец Е.Д. Взаимодействие 1-бромадамантана с 8-гидроксинолином. // Рук. деп. в ВИНТИ 1994.; №1753-В94.