

УДК 547.518+542.943

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ АДАМАНТАНОВ (ОБЗОР)

© 2017 г. Е. И. Багрий*, А. И. Нехаев, А. Л. Максимов

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*E-mail: bagrii@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 15.01.2016 г.

Обобщены результаты исследований последних двух десятилетий в области окислительной функционализации углеводородов ряда адамантана, рассмотрены реакции окисления, карбонилирования и карбоксилирования с участием окислителей и катализаторов различного типа, возможные механизмы протекания реакций, свойства и перспективные направления использования получаемых продуктов.

Ключевые слова: активация углеводородов, адамантан, алкиладамантаны, высшие диамондоиды, окисление, карбонилирование, карбоксилирование, адамантанолы, адамантаноны, металлокомплексные катализаторы, иммунотропная активность.

DOI: 10.7868/S0028242117020058

Адамантан, алкиладамантаны и высшие диамондоиды относятся к тем компонентам нефти и газоконденсатов, использование которых в органическом и нефтехимическом синтезе возможно без предварительного их превращения в олефины или синтез-газ. В силу ряда физических и химических свойств этих углеводородов, прежде всего таких, как повышенная, по сравнению с другими насыщенными углеводородами, термическая стабильность, плотность и более высокая реакционная способность, эти соединения относительно легко могут быть выделены из сложных углеводородных смесей и превращены в ценные продукты, что в значительной мере объясняет постоянный интерес исследователей к изучению соединений этого ряда.

Более 80 лет минуло со времени открытия в нефти адамантана Ландой и Махачеком [1]. В изучении химических свойств этого уникального углеводорода приняли участие многие исследователи и научные школы, и сегодня химия адамантана занимает достойное место в теоретической и экспериментальной органической химии. К настоящему времени в нефтях и газоконденсатах выявлено несколько десятков алифатических и циклических гомологов адамантана — алкиладамантанов и диамондоидов (полимантанов). Некоторые газоконденсаты содержат значительные количества диамондоидов — пока это единственный источник высших диамондоидов, реальная основа для дальнейшего развития синтетической и прикладной химии углеводородов алмазоподобного строения. Последние достижения в различных областях химии адамантана и высших диамондоидов нашли отражение в многочисленных

обзорах, опубликованных в последнее время, например [2–13]. В частности, недавно появился обзор по катализаторам, содержащим адамантан [14].

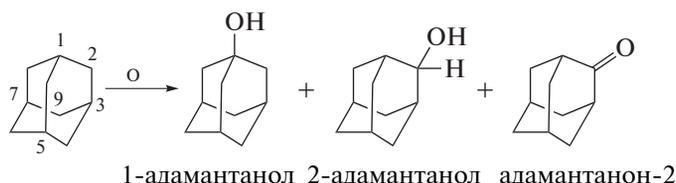
Среди многих производных адамантана важное место занимают кислородсодержащие производные, как в теоретическом, так и в экспериментальном аспектах. В теоретическом отношении — это выяснение механизмов активации sp^3 -гибридизованного атома углерода, C–H- и C–C-связей, что важно для разработки методов функционализации насыщенных углеводородов и создания селективных процессов химической переработки насыщенных углеводородов нефти и газа. В практическом плане — это важнейшие синтоны для получения лекарственных препаратов, в частности, ремантадина, мидантана, кемантана, термостабильных смазочных масел, полимеров и других ценных материалов.

Со времени выхода в свет монографии [15], в которой кислородсодержащим соединениям адамантана посвящен отдельный раздел, прошло более 25 лет. За это время появился большой объем нового теоретического и экспериментального материала в этой области исследований. Полученные результаты позволяют значительно углубить наши представления о механизмах реакций с участием адамантана и других насыщенных углеводородов и расширить возможности синтеза и области практического использования кислородсодержащих производных адамантана и высших диамондоидов. В анализе и систематизации этих достижений и состоит главная задача данного обзора, который является, по сути, продолжением главы по кислородсодержащим производным адамантана монографии [15]. Для обзора исполь-

зованы, в основном, материалы, опубликованные после 1990 г.

Реакции окисления адамантана и его гомологов

Кислородсодержащие функциональные производные адамантана получают, как правило, либо прямой функционализацией углеводородов с использованием эффективных реагентов-окислителей, либо превращением других производных,



Соотношение получаемых продуктов в реакционной смеси колеблется в широком интервале и зависит от природы применяемых окислительных реагентов, катализаторов и условий проведения реакции. Эти факторы в значительной мере влияют и на механизм протекания реакции окисления.

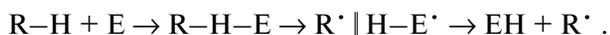
Фокин и Юрченко [16] выделяют следующие ключевые механизмы активации адамантана и других насыщенных углеводородов с использованием электроно-дефицитных реагентов:

1) Радикальный механизм



Этот механизм реализуется при использовании соединений, генерирующих радикалы галогенов (F^{\cdot} , Cl^{\cdot} , Br^{\cdot}), анион-радикал $O^{\cdot-}$, гидроксид-радикал HO^{\cdot} , галогенокси-радикалы FO^{\cdot} , ClO^{\cdot} , BrO^{\cdot} , алкоксильные радикалы RO^{\cdot} и другие. Как правило, свободнорадикальные реакции мало селективны и часто сопровождаются расщеплением связей C-C, особенно в напряженных каркасных соединениях.

2) Молекулярно-индуцированный гомолитический механизм

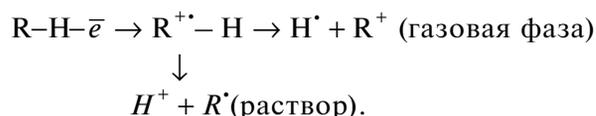


Такой механизм постулируется для реакций насыщенных углеводородов с металл-оксореагентами, цитохромами, пероксидами и диоксиранами. В качестве высоковалентных металл-оксосоединений обычно используются такие окислители, как CrO_3 , H_2CrO_4 , $KMnO_4$, RuO_4 . Наиболее изучен этот механизм в реакциях с участием ковалентных хромил-оксореагентов $Cr_2O_2X_2$ (где $X = Cl, OAc, OSO_2F_3$). Их реакционная способность высока, но селективность окисления низкая.

например, галоидопроизводных. По первому направлению используют обычно электронодефицитные реагенты различной природы и активные каталитические системы, ускоряющие процесс окисления.

Первичными продуктами окислительной функционализации адамантана являются два изомерных спирта и кетон:

3) Окислительный механизм



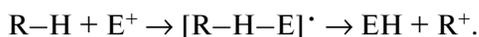
Этот механизм предусматривает удаление электрона по пути внешнесферного электронного переноса, что приводит к образованию углеводородного катион-радикала в паре с восстановленной формой окислителя. Образующиеся катион-радикалы могут, в зависимости от условий проведения реакции, терять протон с образованием радикала, или атом водорода — с возникновением карбокатиона. Вероятно, именно окислительный механизм реализуется, в частности, при применении пероксида водорода и каталитической системы Gif-типа для окисления 1,3-диметиладамантана (1,3-ДМА) [17–19]. Окисление 1,3-ДМА H_2O_2 при $25^{\circ}C$ в присутствии соли $Fe(II)$, пиридина и пиколиновой кислоты приводит к селективному образованию третичного спирта 1-гидрокси-3,5-диметиладамантана. Наблюдение катион-радикала 1,3-ДМА методом ЭПР и сравнение его характеристик с квантово-химическими расчетами различных возможных катион-радикалов 1,3-ДМА позволяют предположить промежуточное образование катион-радикала в изученной системе.

На основе полученных результатов авторами [17–19] была выдвинута рабочая гипотеза об общности начальных этапов механизмов ионных и радикальных реакций окисления алициклических углеводородов. Суть ее в том, что первичными высоко реакционноспособными интермедиатами обоих типов реакций являются катион-радикалы, образующиеся в результате одноэлектронного окисления субстрата, то есть реализуется окислительный механизм протекания реакций. Отметим, что такая вы-

сокая селективность обычно свойственна действию окислительных ферментов.

Более глубокое исследование механизма действия такого рода каталитической системы привело к заключению, что окисление алициклических углеводов в этих условиях контролируется соотношением первых потенциалов ионизации (1ПИ) субстрата 1ПИ (RH) и пиридина 1ПИ (Py). Если 1ПИ субстрата превышает 1ПИ пиридина на 0.4 и более эВ, то такой субстрат не окисляется. Это относится, например, к циклогексану и норборнану, первые потенциалы ионизации которых равны соответственно 9.88 и 9.74 эВ, в то время как 1ПИ (Py) равен 9.26–9.30 эВ. К субстратам, которые окисляются с ожидаемой селективностью по третичному С-атому, относятся адамантан и алкилаадамantan (для адамантана 1ПИ 9.20–9.28 эВ). Необходимо отметить, что на процесс окисления и состав продуктов в каталитических системах такого типа также существенно влияет химическая природа и количественное соотношение компонентов, выполняющих роль лигандов (пиридин, пиколиновая кислота, ацетонитрил, вода).

4) Электрофильный механизм



Один из вариантов такого механизма активации насыщенных углеводов электрофилами был предложен Дж. Ола с сотр. [20]. Механизм предусматривает атаку электрофила на связь С–Н, как начальный этап активации. Образуется так называемый пентакоординированный ион карбония, который после элиминирования молекулы ЕН превращается в карбокатион. Этот механизм активации постулируется, например, при объяснении превращений насыщенных углеводов в условиях гетерогенного кислотного катализа [21]. Образующиеся карбокатионы претерпевают внутримолекулярные перегруппировки, приводящие к образованию термодинамически наиболее устойчивых структур путем 1,2- и 2,4-алкильных сдвигов, как это, например, было показано при активации и изомеризации алкилаадамтанов [15]. В качестве заряженных электрофилов рассматриваются такие катионы, как H^+ , Alk^+ , NO_2^+ , Hal^+ .

Вместе с тем авторы [16], проведя детальное изучение механизма активации ряда каркасных углеводов заряженными электрофилами различной природы, в том числе с использованием расчетных методов, показали, что во всех случаях активации отрыв водорода реализуется через линейное переходное состояние, и не выявлены никакие свидетельства в пользу атаки электрофила на С–Н связь. Оказалось, что исследованные реакции проходят через переходные состояния идентичной природы, то есть их геометрические и стереоэлектронные свойства близки. В случае адамантана для всех исследованных электрофилов переходные состояния содержат линейные С–Н–Х фрагменты, где отклонение от линейно-

сти не превышает 10° . Селективность в реакции с электрофилами определяется величиной Н-связанного электронного переноса. Начиная с величины 0.5 эВ реакции функционализации становятся региоспецифичными (для Vg_n^+ это 0.7 эВ, для фотовозбужденного 1,2,4,5-тетрациано-бензола 1.0 эВ).

Интересный способ предварительного определения реакционной способности первичных, вторичных и третичных связей С–Н в насыщенных углеводородах предложен в [22]. Метод включает определение пикосекундных времен жизни 9-ксантиона в состоянии S_2 из флуоресцентных данных в углеводородах, выбранных в качестве растворителей. На основе величин времен жизни определены константы скорости отщепления водорода для углеводов, имеющих только первичные, первичные и вторичные, а также первичные и третичные связи С–Н. Согласно утверждению авторов, полученные с высокой точностью значения показывают существенное различие констант скорости отщепления водорода для первичных ($1.4 \times 10^{-11} \text{ c}^{-1}$), вторичных ($5 \times 10^{-11} \text{ c}^{-1}$) и третичных связей С–Н ($20 \times 10^{-11} \text{ c}^{-1}$).

Ниже рассмотрены примеры синтеза и методы получения оксипроизводных адамантанов с использованием эффективных реагентов и каталитических систем. В качестве катализаторов реакций окисления адамантана широко используются комплексы переходных металлов [23]. В частности, предложен метод получения адамантанолов реакцией адамантанов с гипохлоритами и рутениевым комплексом в двухфазной системе вода/органический растворитель [24]. После проведения реакции водная фаза отделяется от органической и смешивается с окислительными агентами и органическими растворителями для экстракции соединений рутения в органическую фазу. Так, адамантан был окислен $NaClO$ в H_2O/CH_3COOH в присутствии хлорида рутения с образованием 52% адамантанола-1 и 20% адамантандиола-1,3. Рутениевый катализатор выделяется путем перемешивания водной фазы с этилацетатом и $NaClO$.

Выход адамантандиола-1,3 может быть увеличен до 70% при конверсии адамантана 100% модификацией вышеуказанного метода [25]. Реакция также осуществляется путем контакта адамантанов с соединениями рутения и солями гипохлорита в двухфазной системе вода/органический растворитель. Адамтандиолы экстрагируются спиртами C_4-C_8 . Органические растворители отделяются и направляются на рециркуляцию, содержание спиртов поддерживается на уровне 0.5%. К смеси адамантана, этилацетата, хлорида рутения и воды по каплям добавляют $NaClO$ и H_2SO_4 , pH поддерживается около 5. Реакционная смесь нейтрализуется $NaOH$, смешивается с гексанолом, и выделяются конечные продукты.

Адамтанон-2 получают окислением адамантана молекулярным кислородом и последующим

окислением полученной смеси адамантанолов и адамантана в присутствии катализаторов, содержащие металлы VIII–X групп в качестве активных компонентов [26]. Так, смесь воздуха и водорода вводится в уксуснокислый раствор, содержащий адамантан и $\text{TiO}(\text{асас})_2/\text{PtO}_x/\text{SiO}_2$, при 40°C в течение 5 ч. Затем проводят окисление воздухом в присутствии марганец-железо-рутений-медного катализатора при 60°C в течение 5 ч. Состав конечной смеси: адамантанон – 22.2, адамантанол-1 – 18.0 и адамантан – 52.5 мол. %

Фотоиницируемое окисление 1,3-диметиладамантана кислородом воздуха в присутствии комплексов переходных металлов и без них рассмотрено в работах [27–29]. Анион-радикал адамантана наблюдали при фотоиндуцированном окислении в воде адамантана, инкапсулированного в октаэдрический каркас, содержащий комплекс Pd с 1,3,5-трис(4-пиридил)триазиновыми лигандами [30].

Теоретическое исследование окисления адамантана, катализируемого RuO_4 , выполнено методом ТФП (теория функционала плотности) в [31]. Предложенный механизм (3 + 2) показал хорошее соответствие с известными экспериментальными результатами и подтвердил, что активацию и окисление связей C–H и C–C осуществляют металл-оксосоединения. Помимо RuO_4 в качестве потенциальной активной частицы учитывалась также частица $\text{RuO}_4(\text{OH})^-$, образующаяся при окислении RuO_4 .

Активация адамантана и его селективное гидроксильное окисление с выходом до 94% и 100%-ной селективностью по третичным атомам углерода ядра достигнуты при использовании 2,6-дихлорпиридин-N-оксида в присутствии полиоксометаллатов органорутения $[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)_3\text{M}_5\text{O}_{18}\}]$, где $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ [32]. Изучение кинетических закономерностей протекания реакции и контрольные эксперименты позволили предположить, что роль активного оксиданта играет образующаяся *in situ* оксо-частица высоковалентного рутения. Другие комплексы $\text{Ru}(\text{II})$ с лигандами хлоро(диметилсульфоксид) также эффективно катализируют фотоокисление адамантана при действии 2,6-дихлорпиридин-N-оксида [33] и *m*-хлорпероксибензойной кислоты [34].

Литература по селективному окислению связей C–H, в том числе в адамантане, катализируемому металлопорфиринами, моделирующему действие цитохрома P450, проанализирована в обзоре [35]. Окисление адамантана, катализируемое галогенированными железопорфиринами с использованием в качестве окислителей иодозобензола, происходит предпочтительно по вторичным углеродным атомам ядра [36].

Интересно, что в этой же системе окисление *n*-пентана идет большей частью по первичным атомам углерода. Такая особенность может быть

следствием, по мнению авторов, либо стерических затруднений вокруг частицы оксо-железа, либо более высокой реакционной способности активного оксиданта из $\text{Fe}(\text{PCl}_8)\text{Cl}$ в сравнении с $\text{Fe}(\text{P})\text{Cl}$. Нанесенный (ковалентно связанный с аминопропильным силикагелем) $\text{Fe}(\text{III})$ -порфирин показывает более низкую активность в сравнении с гомогенными аналогами и нанесенным $\text{Fe}(\text{P})\text{Cl}$. Полигалогенированный железопорфирин оказался слабым катализатором при окислении пероксидом водорода. Введение на периферию порфирина заместителей с электронооттягивающими свойствами существенно затрудняет образование ключевых интермедиатов в процессе окисления.

Для окисления адамантана широко применяются марганецсодержащие катализаторы [37]. В частности, окисление адамантана *n*- Bu_4NHSO_5 на наноразмерном комплексе $\text{Mn}(\text{III})$ дает исключительно адамантанол-1 с прекрасным выходом [38].

Осуществлено окисление 1,3-диметиладамантана пероксосульфатом калия в водно-ацетонитрильном растворе, катализируемое комплексами Mn и Fe алкилированного тетрапиридилпорфирина, как растворенного в реакционной среде, так и адсорбированного на слоистых алюмосиликатах [39]. Была обнаружена повышенная каталитическая активность и устойчивость к окислительной деструкции у Mn^{3+} -порфиринового комплекса, иммобилизованного в межламельном пространстве монтмориллонита, модифицированного кластерами гидроксида титана. Основные продукты: 3,5-диметиладамтанол-1,5,7-диметиладамтанандиол-1,3 и 5,7-диметил-3-гидрокси-кетоны. Выход диметиладамтананола в оптимальных условиях достигал 80%, диола – не превышал 15%. Использование периодата натрия совместно с ультразвуковым облучением в присутствии Mn -порфирина, связанного с полистиролом, приводит к селективному образованию спирта с выходом 35% [40].

Гидроксильное окисление адамантана *m*-хлорпероксибензойной кислотой в присутствии комплексов $\text{Fe}(\text{III})$ с *мезо*-тетраakis(пентафторфенил)порфирином приводит к образованию адамантананола-1 с выходом 33%, адамантананола-2 – 3 и адамантанона – 1% [41]. С помощью веществ с изотопными метками $^{18}\text{O}_2$ и H_2^{18}O было показано, что атом кислорода попадает в конечный продукт из комплекса оксожелезо(IV)-порфирин.

Тетрапиррольный комплекс железа использован в качестве катализатора окисления адамантана *трет*-бутилгидропероксидом [42]. Ряд комплексов $\text{Fe}(\text{III})$ с азотсодержащими лигандами, моделирующих активный центр метанмонооксигеназы, нанесенных на мезопористый силикагель HMS, испытывался в окислении адамантана *трет*-бутилгидропероксидом в CH_2Cl_2 (20°C , 24 ч) [43]. Состав продуктов (%): адамантанол-1

26.5–67.3, адамантанол-2 6.6–13.2, адамантанон 3.7–9.8, адамантанол-1-он-2 0–2.0, 1- и 2-хлорадамантаны 2.9–56.4, 1-*трет*-бутилпероксиадаммантан 0–55.0. Конверсия адамантана довольно мала: 4.6–7.5%.

На пиридинском комплексе железа при окислении кислородом в растворе пиридина по сравнению с раствором в ацетонитриле образуется больше кетона, но селективность (отношение продуктов, замещенных по третичному положению, к замещенным по вторичному – $3^\circ/2^\circ$) намного хуже [44].

Для окисления адамантана широко используется пероксид водорода в присутствии разнообразных каталитических систем [45–51], при этом образуются обычные продукты – адамантанолы и адамантанон. Использование ионных жидкостей приводит к селективному образованию третичного адамантанола (1-адамтананола) [46], а применение комплексов золота [50] приводит к преимущественному образованию вторичного адамантанола (2-адамтананола) и адамантанона. Высокая стереоспецифичность окисления адамантана, сохраняющаяся при высоких концентрациях H_2O_2 , плохо согласуется с участием гидроксильных радикалов [52].

Супрамолекулярный гибридный кластер, содержащий медь и ванадий, катализирует окисление адамантана 30%-ным H_2O_2 (75°C, 6 ч) до адамантанола-1 (36%), адамантанола-2 (31%) и адамантанона (20%). Конверсия адамантана достигает 99% [53].

В качестве модели негемовых оксигеназ были синтезированы и изучены в окислении адамантана (а также циклогексана и этилбензола) моно- и биядерные комплексы Fe(II) и Fe(III) с N_4O -лигандом [54]. Исследование комплексов в отношении окисления адамантана H_2O_2 показало умеренную активность и низкую региоселективность (трет./втор. = 3.0–3.2). Использование в качестве окислителя *m*-хлорпербензойной кислоты позволило увеличить активность в 6.3–7.5 раза, при этом региоселективность возросла до 18.5–30.3. (μ -Оксо)бис(μ -бензоато)-мостиковые комплексы Fe(III) рассматриваются как модели метанмонооксигеназы. Они катализируют окисление адамантана *m*-хлорпероксibenзойной кислотой главным образом до спиртов с высокой селективностью ($3^\circ/2^\circ$ до 28.1) и довольно высоким числом каталитических циклов (turnover number – TON 437) [55]. Негемовые комплексы железа, интеркалированные в монтмориллонит К-10, позволяют окислить адамантан H_2O_2 с большим выходом и с большей селективностью по адамантанолу-1, чем сами исходные комплексы железа [56]. Весьма высокая селективность окисления адамантана H_2O_2 ($3^\circ/2^\circ = 30$) достигается на комплексах $[Fe(II)(CF_3SO_3)_2(L)]$ [57].

Железо(III)*трис*(4-*N*-метилпиридин)моно(пентафторфенил)порфирин, $[Fe\{(4-N-$

$MePy)_3MFPP\}]Cl_4$, был импрегнирован (FeP-NaY imp) и инкапсулирован (FeP-NaY) в цеолит типа NaY и изучен как катализатор в окислении насыщенных углеводородов иодозобензолом (PhIO) в 1,2-дихлорэтаноле [58]. В случае адамантана гидроксильное окисление протекает предпочтительно по третичным атомам углерода ядра. Выход спиртов составил от 58 до 81%, а соотношение 1-ол/2-ол от 19 : 1 до 17 : 1 (с учетом статистической коррекции). Полученные результаты, по мнению авторов, указывают на свободно-радикальную активацию связей C–H адамантана, как это и ожидалось по аналогии с цитохромом P-450. Ни в одном из экспериментов не наблюдалось образование адамантанона-2.

Серия соединений железа, нанесенных на SiO_2 , испытана в окислении адамантана H_2O_2 в работах [59, 60]. Кинетический изотопный эффект при окислении адамантана-1,3-d2 на инкапсулированных в MIL-101 фталоцианиновых комплексах составил 1.99 для комплекса Fe и 1.76 для комплекса Ru [61].

Окисление адамантана H_2O_2 катализируют комплексы железа с пиразин-2-карбоновой кислотой [62]. Высокую селективность ($3^\circ/2^\circ = 29.6$) при окислении адамантана *трет*-бутилпероксидом показал комплекс железа с бис(1-метилимидазолил-2)кетоним [63]. Адаммантан можно окислить фотохимически кислородом воздуха в ацетонитриле в присутствии $CuCl_2$ и $FeCl_3$ до спиртов и кетона [64]. Поскольку сам адамантан окисляется более активно, чем его кислородные производные, хорошая конверсия достигается с высокой селективностью по монозамещенным продуктам. Над $CuCl_2$ адамантан окисляется более эффективно, чем ароматические углеводороды дифенилметан и толуол. Адаммантанол-1 образуется с конверсией 32.5% и селективностью 54% при действии H_2O_2 на адамантан в присутствии мезопористых молекулярных сит Fe-MCM-41 с нанесенными ионами Cu^{2+} [65]. Конкурентное окисление адамантана и циклогексана (35°C, 4 ч) H_2O_2 на гемикриптофановом комплексе меди показало, что конверсия адамантана меньше, а выход продуктов состава C_{10} в 3 раза выше, чем C_6 [66].

Оксифункционализация адамантана 30%-ным водным H_2O_2 в бутиронитриле активно катализируется гибридными органо-неорганическими материалами, синтезированными путем иммобилизации изополи- (вольфрамат натрия, молибдат натрия метаванадат натрия) и гетерополианионов различного состава на мезопористый силикагель (SBA-15). Основным продуктом – адамантанол-1 [67]. С помощью *in situ* УФ- и ЭПР-спектроскопии авторы установили, что ответственной за активацию связи C–H адамантана с образованием адамантанола-1 является содержащая ванадий промежуточная супероксо-частица.

Синтезированные новые полиоксометаллаты молибдена и вольфрама с катионами, содержащими фрагменты нефтяных сульфидов, изучены в фотоинициированном окислении адамантанов пероксидами водорода [68]. Окисление адамантана и 1,3-диметиладамантана проводили при 80°C в растворе дихлорэтана при облучении полным светом лампы ПРК-2. Выход продуктов окисления (третичные и вторичные моноспирты, а также кетоны) находился в пределах 3–16%. Селективность окисления по положениям 1 и 2 ядра адамантана зависела от условий проведения реакции и составляла, как правило, от 2 : 1 до 1 : 1. Исключением стал катализатор с тиолановым катионом, для которого это отношение равнялось 5 : 1. В случае 1,3-диметиладамантана в качестве побочных продуктов в небольших количествах обнаружены 1-гидрокси-3-метиладамантан и диолы.

3-(1-Адамантил)-циклопентанон и 3-(1-адамантил)-циклогексанон получены по фотохимической реакции с циклопентен-2-оном и циклогексен-2-оном соответственно [69]. Адамантильные радикалы возникают путем потери водорода под воздействием органического (бензофенон) или неорганического (тетрабутиламмоний декавольфрамат – ТВАДТ) фотомедиатора. В этой реакции бензофенон является скорее реагентом, ибо он расходуется в эквимольном количестве по отношению к енону, в то время как ТВАДТ ведет себя как катализатор, позволяющий осуществлять до 50 циклов.

Изучено окисление адамантана с помощью тетраденатного комплекса 3-[N,N'-бис-3-(салицилиденамино)этилтриамин ванадила – VO(salten), иммобилизованного на МСМ-41 путем ковалентного связывания органического фрагмента [70]. Реакция окисления адамантана действием гипероксида мочевины протекает при 60°C и атмосферном давлении. После проведения экспериментов не наблюдалось продуктов разложения катализаторного комплекса. Ацетилацетонат ванадила катализирует окисление адамантана кислородом в уксусной [71] и пропионовой [72] кислотах. Скорость окисления возрастает в 3.8 раза при добавлении Eu(OTf)₃ [72]. В окислении адамантана молекулярным кислородом весьма эффективен катионообменный монтмориллонит, содержащий ванадий [73]. Общий выход спиртов и кетона достигает 93%.

m-Хлорпероксибензойная кислота окисляет адамантан на комплексах никеля [74–76] с выходом до 64%, на комплексах железа до 75% [77] и на комплексах марганца до 40% [78]. При использовании *трет*-бутилгидропероксида на таких комплексах Mn выходы не превышают 16% [79], а на комплексах Fe – 53% [80]. Число каталитических циклов (TON) в случае лучшего катализатора составляет для адамантанола-1 – 482, для адамантанола-2 – 113, для кетона – 42 [75]. На комплексе кобальта состава [M(L)(CH₃COO)]PF₆ достига-

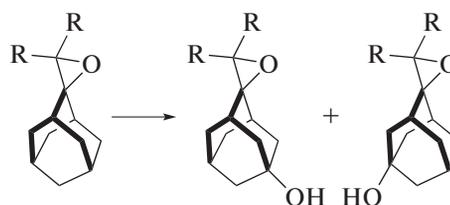
ются неплохая селективность ($3^\circ/2^\circ = 6$) и число каталитических циклов (TON = 102). Подобные комплексы никеля и меди оказались неэффективными в окислении адамантана [76].

Фотоокисление адамантана в растворах, содержащих кислород и пероксид водорода, идет активно в присутствии порошка TiO₂ [81]. Квантовые выходы адамантанола-1, адамантанола-2 и адамантанона в условиях аэрации составляют 6.4, 1.0 и 2.1% соответственно. Анатаз – одна из модификаций TiO₂ – более активен, чем рутил. Однако в присутствии H₂O₂ активность рутила превосходит таковую для анатаза, например, квантовый выход по адамантанолу-1 достигает 25%. Фотоинициированное окисление адамантана в присутствии катализатора, приготовленного из Ti(OCHMe₂)₄ и (NH₂)₂CS, позволяет получить адамантанол-1 с более высоким выходом, чем при использовании коммерческого TiO₂ [82].

Для окисления адамантана и других циклоалканов до соответствующих спиртов и кетонов предложена комбинированная каталитическая система состава EuCl₃-TiO(acac)₂-Pt/SiO₂ [83]. Исследование реакции с помощью спектров ЭПР показало, что электроны от H₂ эффективно переносятся к O₂ с помощью Pt. Одновременно происходят переходы Eu³⁺/Eu²⁺ и Ti⁴⁺/Ti³⁺. Частицы Eu²⁺ и Ti³⁺ восстановительно генерируют активную форму кислорода O₂^{•-}. Модифицированная система (с Eu₂O₃-TiO₂) описана в [84].

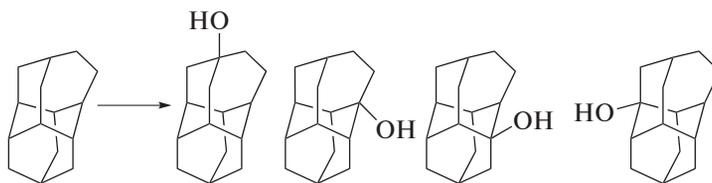
Реакции C–H-внедрения с участием пероксида водорода в адамантане и других насыщенных углеводородах протекают под действием каталитической системы поли(4-винилпиридин)метилтриоксорения [85]. На комплексах осмия в сочетании с *трет*-бутилпероксидом общий выход продуктов окисления адамантана составляет 99%, а при использовании H₂O₂ – 93% [86]. Общий метод гидроксирования адамантана с помощью H₂O–CBr₄ (BrCCl₃, CCl₄) в присутствии комплексов переходных металлов предложен в работе [87].

Хемо- и региоселективное окисление производных адамантана легко осуществить действием диоксиранов [88]. Так, метил(трифторметил)диоксиран ведет прямое окисление метиленадамantanоксида (R = H) и изопропилиденадамantanоксида (R = CH₃) с конверсией выше 70% в мягких условиях (1.4 эквив. ТФД, CH₂Cl₂/тетрафторпропанол, 2 ч) с образованием исключительно производных, замещенных по третичному атому углерода ядра. Вторичные атомы С не затрагиваются.



Продукты и кинетика взаимодействия диметилдиоксирана с адамантаном в CCl_4 были изучены в [89]. Установлено, что реакция проходит одновременно по молекулярному и радикальному путям. Вклад радикального процесса составляет 65% при 30.6°C . Основной продукт — адамантанол-1 (94% в расчете на превращенный адамантан). При использовании системы 2-иодобен-

золсульфонат натрия/оксон/ $n\text{-Bu}_4\text{NHSO}_4$ общий выход продуктов окисления составляет 43% [90], а системы Fe(III) -фталоцианин-(μ -оксодимер)/тетрабутиламмоний оксон — 71% [91]. Функционализация гомоадамантана диметилдиоксираном, образующимся *in situ* из ацетона и оксона (KHSO_5), описана в [92].



Адамантанол-1 получают окислением адамантана озонем в органическом растворителе в присутствии кислоты, водный раствор которой имеет $pK_a \sim 5$ [93]. Так, например, адамантан был окислен O_3 при $2\text{--}3^\circ\text{C}$ в течение 4 ч в 1,2-дихлорэтане, содержащем CF_3COOH . Выход адамантанола-1 — 62%. Один из подходящих типов окислителей — N-гидроксиимиды, позволяющие получать до 40% диолов при конверсии адамантана свыше 90% [94, 95].

Интересна попытка окисления алканов молекулярным кислородом в присутствии ацетальдегида в среде сверхкритического CO_2 [96]. Роль катализатора в этом случае играют стенки реактора из нержавеющей стали. Расщепление связей C—C не наблюдается. Окисление третичных атомов углерода протекает с высокой селективностью. Детальный анализ распределения продуктов и изучение особенностей реакции привели к выводу, что ацетальдегид играет роль не только акцептора кислорода, но и эффективного донора H-атома для пероксо- и оксорадикалов, а также служит восстановителем гидропероксо-интермедиатов. Общий выход продуктов окисления в атмосфере CO_2 выше, чем в случае сжатых N_2 или Ar, однако сами выходы весьма скромны: для адамантанола-1 — 1.5%, адамантандиола-1.3 — 1.3%, адамантана — 0.3%.

Иногда для окисления адамантана и полимантанов используют сильные кислоты — азотную и серную. Определена относительная реакционная способность широкого ряда каркасных углеводородов при действии 100%-ной азотной кислоты [97].

При действии на адамантан азотной кислоты в присутствии ванадий-замещенных полиоксометаллатов образуются нитроадамантаны, а в качестве побочных продуктов — спирты и кетон [98]. Изучение механизма этой реакции с привлечением методов ЭПР-, ЯМР- и ИК-спектроскопии показало, что ванадийполиоксометаллат, например, $[\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ сначала разлагается с образованием анионов с кеггиновской структурой. Затем происходит отщепление атомов водорода от ада-

мантана с возникновением адамантильных радикалов и восстановленных полиоксометаллатов. Последние реагируют с азотной кислотой, давая диоксид азота и окисленную форму полиоксометаллатов. Взаимодействие адамантильных радикалов с диоксидом азота приводит к нитроадамантану.

Жидкофазное окисление адамантана 100%-ной азотной кислотой дает моно- и дигидроксипроизводные [99]. Реакция протекает через промежуточное образование нитратов. С увеличением времени реакции изомеризации можно получить почти чистый 4,9-дигидроксиадамантан. Подобным образом получены диолы триадамантана и [121]тетраадамантана.

[121]Тетраадамантан под действием конц. серной кислоты дает смесь дикетона и третичного гидроксикетона [100], [1(2, 3)4]пентаадамантан окисляется 100%-ной HNO_3 , Br_2 и SOBr_2 в моно- и дигидрокси- и бромпроизводные с высокими выходами (до 90%) [101].

При окислительном дегидрировании соединений адамантанового ряда воздухом или H_2O_2 на полиоксометаллатах или иодом возникают напряженные трехчленные циклы [102–104].

Биотрансформация адамантана и его производных представляет интерес прежде всего своей высокой селективностью. Адамантан и адамантанон были подвергнуты гидроксильрованию по третичному атому углерода в присутствии очищенного препарата монооксигеназы P450_{cam} [105]. Использование целых клеток микроорганизмов штамма *Pseudomonas aeruginosa* BS315, выращенного на камфоре в качестве единственного источника углерода и энергии, для региоселективного гидроксильрования углеводородов ряда адамантана, впервые осуществлено в работах [106, 107]. Продукты биотрансформации — гидроксипроизводные, содержащие гидроксильные группы исключительно в узловых положениях ядра (таблица).

Выход продуктов гидроксильрования не превышал 20%. Столь невысокий выход обусловлен,

Состав продуктов микробиологической трансформации адамантанов [106, 107]

Исходный углеводород	Продукты биотрансформации	Состав продуктов, %
Адамантан	Адамантанол-1	10
	Адамантандиол-1,3	90
1,3-Диметиладамантан	3,5-Диметиладамантанол-1	90
	5,7-Диметиладамантандиол-1,3	10
1-Этиладамантан	3-Этиладамантанол-1	40
	5-Этиладамантандиол-1,3	60
1,3,5-Триметиладамантан	3,5,7-Триметиладамантанол-1	100

скорее всего, высокой гидрофобностью исходных субстратов, их ничтожной растворимостью в водной среде и, как следствие, ограниченной доступностью для клеток. Адамантанон в этих условиях наряду с реакцией гидроксирования подвергается превращению по реакции Байера-Виллигера, протекающей по кето-группе и приводящей к раскрытию одного из гексаметиленовых циклов и, благодаря включению в процесс другого фермента (кетолактоназы I), к внедрению в каркас гетероатома – кислорода (рис. 1) [107].

Аналогичным образом претерпевает превращения и 4-гидроксиадамантанон-2, образуя соответствующие гидроксилактоны и дигидроксикетоны, содержащие вторую гидроксильную группу в одном из узловых положений каркаса. Биотрансформация 4-бром- и 5-бромадамантанон-2 приводит только к образованию соответствующих лактонов. Цитохром P450_{cam} монооксигеназа в случае этих субстратов неактивна, поэтому гидроксирование не имеет места.

Региоселективное гидроксирование адамантана бактериями *Streptomyces griseoplanus* наблюда-

лось в [108]. Конверсия адамантана в присутствии 3% Tween 60 достигала 32%. Образовывался только адамантанол-1. Авторы предполагают, что окисление ведет цитохром P450, поскольку применение известных ингибиторов P450, таких как 1-аминобензотриазол или менадион, существенно замедляет процесс окисления. Микроорганизмы *Streptomyces* sp. SA8 превращают адамантанол-1 в адамантандиол-1,3 [109]. Препаративное окисление адамантана с помощью энзимов описано в [110].

Карбонилирование и карбоксилирование

Данные по карбонилированию и карбоксилированию адамантана и ряда высших диамантоидов приведены в обзоре [4]. Одной из наиболее важных и трудноосуществляемых реакций функционализации насыщенных углеводородов является реакция прямого карбонилирования с использованием CO, требующая участия суперкислот, например HF-SbF₅, для образования карбокатионов из углеводорода и последующего присоединения CO с возникновением ацильного катиона: последний путем гидролиза переходит в карбоновую кислоту

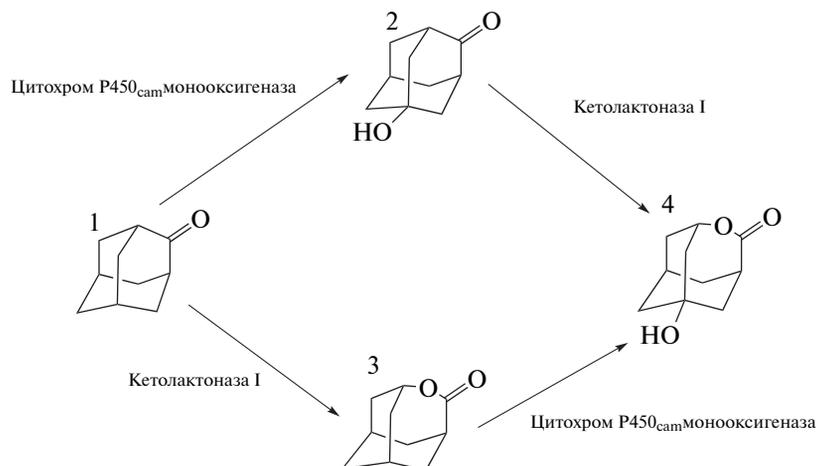


Рис. 1. Метаболизм адамантанона клетками бактерий рода *Pseudomonas*, несущими плазмиду биодегградации камфоры. 1 – адамантанон, 2 – 1-гидроксиадамантанон-4 (кемантан), 3 – 2-оксагомоадамантанон-3, 4 – 1-гидрокси-4-оксагомоадамантанон-5.

или путем отщепления гидрид-иона от алкана – в альдегид. Второе направление более трудно реализуется вследствие неустойчивости альдегида в условиях реакции или отсутствия источника гидрид-иона.

Впервые о выделении альдегидов при суперкислотном карбонилировании алканов было сообщено Ола с сотр. [111]. Карбонилирование адамантана в суперкислотных средах, таких как $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{V}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3\text{--HSO}_3\text{CF}_3$ и $\text{SbF}_5\text{--HSO}_3\text{CF}_3$, привело к получению смеси 1-адамантан-карбоксальдегида (до 21%) и до 60–75% 1-AdCOOH. Позднее [112] было показано, что практически с количественным выходом альдегид образуется при использовании $\text{CH}_2\text{Br}_2/2\text{AlBr}_3$ как электрофильного реагента для отрыва гидрид-иона от метилциклопентана. Японские исследователи установили, что прямое карбонилирование адамантана CO (1 атм.) в 1,2-дихлорэтане при комнатной температуре приводит к образованию 1-адамантилальдегида с выходом до 84% [113].

Механизм активации при карбонилировании алканов был установлен на примере пропана с помощью ^{13}C МАС ЯМР [114]. Отличие от механизма Ола наблюдали также при изучении протонирования адамантилальдегида авторы [115]. Применяя методы циклотронной резонансной спектроскопии в сочетании с расчетами DFT, они попытались объяснить, почему 1-адамантилкарбальдегид менее основан, чем триметилацетальдегид. Оказалось, что триметилацетальдегид образует монопротонированный метилизопропилкетон, что невозможно в случае адамантанового производного.

Поликарбоксиядамантаны предлагают получать обработкой веществ адамантанового ряда, уже содержащих карбоксигруппы и способных давать карбокатионы [116]. Так, например, 1,3-дикарбокси-5-гидроксиадамантан при обработке дымящей серной кислотой и муравьиной кислотой образует 1,3,5-трикарбоксиядамантан с выходом до 68%.

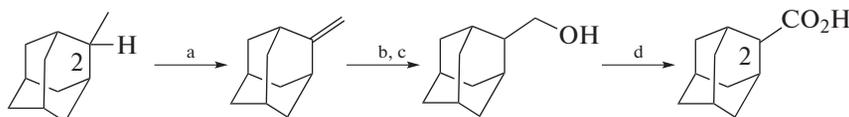


Схема 1. Схема синтеза адамантил-2-карбоновой кислоты; а – POCl_3/Py ; б – B_2H_6 ; в – $[\text{O}]/\text{OH}^-$; д – $\text{CrO}_3/\text{H}_5\text{IO}_6$.

Китайские исследователи впервые использовали карбонилирование адамантана с амидами, катализируемое соединениями меди, для синтеза имидов [119].

Получение кислородсодержащих производных адамантана заменой других заместителей

Высокий выход адамантандиола-1,3 (86%), служащего в качестве интермедиата для получе-

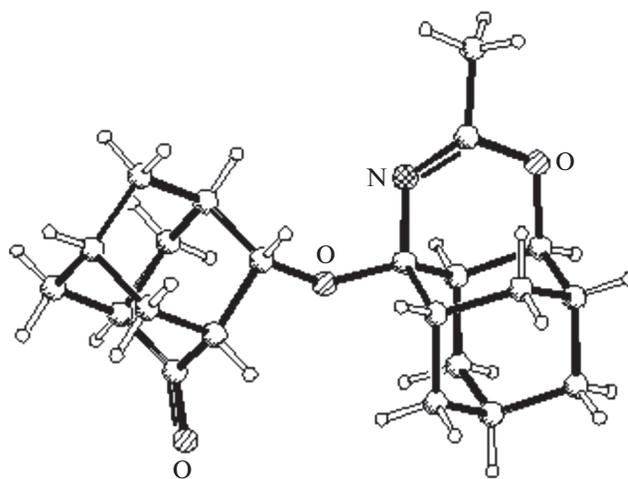


Рис. 2. Строение 9-метил-1-(4-оксо-2-адамантилокси)-8-окса-10-азатетрацикло-[5.3.1.1^{2,6}.1^{4,11}]тридекана-9.

Достигнут значительный прогресс в синтезе труднодоступных тетразамещенных производных адамантана. Действием на адамантан $\text{Br}_2/2\text{AlBr}_3$ или $\text{Br}_2/4\text{AlCl}_3$ с выходами более 90% получают тетрабромзамещенные по узловым положениям адамантанового ядра, которые с выходом 73% превращают в 1,3,5,7-тетрацианоадамантан обработкой $\text{NaCN}/\text{DMSO}/h\nu$. Тетрацианоадамантан можно перевести в тетракарбоновую кислоту омылением (HCl) или в сложный эфир (MeOH), либо восстановить системой $\text{BH}_2\text{Cl}/\text{SM}_2$ до 1,3,5,7-тетракис(аминометил)адамантана. Описаны также методы получения тетрахлор- ($\text{CCl}_4/\text{AlCl}_3$) и тетраиодзамещенных ($\text{CH}_3\text{I}/\text{AlBr}_3$) [117]. Предложена схема синтеза (рис. 2) и изучены масс-спектры адамантил-2-карбоновой кислоты, а также тетра-цикло[7.3.1.0^{2,7}.0^{6,11}]тридекан-12-карбоновой кислоты [118]:

ния мономеров, может быть достигнут гидролизом в системе ДМФА/вода хлорпроизводных, образующихся при обработке адамантана хлорсульфоновой кислотой [120].

Несимметричные адамантилсодержащие кетоны синтезируют реакцией ацилхлоридов с соответствующими реагентами Гриньяра в присутствии каталитических количеств галогенидов металлов [121]. Состав катализатора и продолжительность

прибавления реагентов оказывают существенное влияние на выход как целевых, так и побочных продуктов. Так, в реакции адамантан-1-карбонилхлорида с этилмагнийбромидом наиболее эффективными оказались $ZnCl_2$, $MnCl_2$, $AlCl_3$, $CuCl_2$.

Адамантансодержащие сложные эфиры можно получать обработкой адамантана нитрилами в присутствии соединений, способных к образованию карбокатионов в конц. H_2SO_4 [122]. Например, адамантан обрабатывают ацетонитрилом и *трет*-бутанолом в конц. H_2SO_4 , смешивают с водой, экстрагируют CH_2Cl_2 и затем добавляют метакриловую кислоту в гептане в присутствии конц. H_2SO_4 . В результате получают 1-адамантил-метакрилат.

Присоединение адамантанов к ацетиленовым карбоксилатам катализируется *N*-гидроксифталимидом [123]. Соотношение возникающих аддуктов зависит от содержания O_2 в реакционной системе. Синтез адамантильалдегидов из нитрилов по реакции Стефена осуществлен в [124]. Изучение реакционной способности адамантилнитрилов показало, что наличие в положении 3 ядра адамантана электроноакцепторных заместителей почти не влияет на выход альдегидов, в

то время как введение метиленового спейсера между нитрильной группой и ядром адамантана приводит практически к потере активности.

Реакция Риттера–Графа 4-гидроксиадамантана-2 с CH_3CN в присутствии эфирата BF_3 в трифторуксусной кислоте приводит к образованию диастереомеров 9-метил-1-(4-оксо-2-адамантилокси)-8-окса-10-азатетрацикло[5.3.1.1^{2,6}.1^{4,11}]тридекаен-9-ов в качестве основного продукта [125]. Один из них был выделен в чистом виде. Его строение определено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2).

Возможный механизм такой необычной реакции Риттера–Графа показан на рис. 4. Присоединение BF_3 к карбонильной группе 4-гидроксиадамантана-2 приводит к карбокатионному интермедиату, который может взаимодействовать с молекулой ацетонитрила. Внутримолекулярная нуклеофильная атака *экзо*-4-гидроксигруппы дает интермедиат с 1,3-оксазиновым циклом. Этот интермедиат может отщеплять группу $^-OBF_3$, образуя новый карбокатион. Реакция завершается нуклеофильной атакой второй молекулы 4-гидроксиадамантана-2 на оксазиновый карбокатион (схема 2).

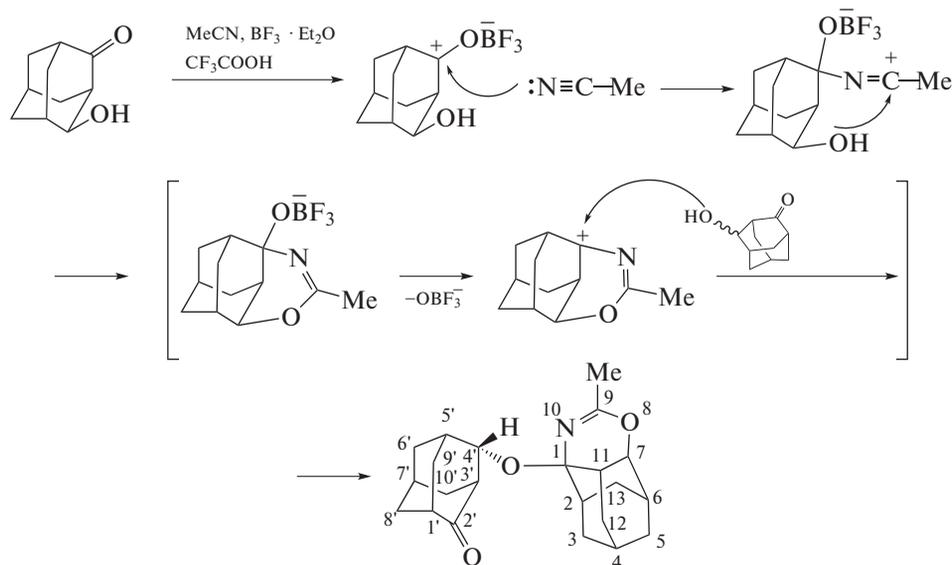


Схема 2. Предполагаемый механизм реакции 4-гидроксиадамантана-2 с CH_3CN .

По-видимому, такому особому протеканию реакции Риттера–Графа в данном случае способствует геометрия адамантанового ядра, позволяющая *ОН*-группе в положении 4 осуществить внутримолекулярную атаку карбокатионного центра с промежуточным возникновением оксазинового кольца.

2-Замещенные адамантаны синтезируют из адамантола-1 на твердых кислотных материалах (цеолиты, алюмофосфаты, монтмориллонит К-10), размер пор которых близок к кинетическо-

му диаметра реагента и продукта [126]. Полагают, что 2-производные образуются из 2-адамантилкатиона, возникающего из 1-адамантилкатиона при 1,2-гидридном сдвиге.

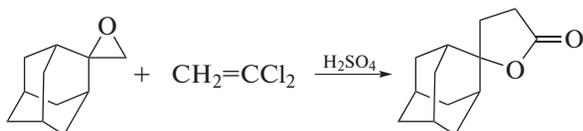
Белорусскими учеными получены производные адамантана с ароматическими, сложноэфирными, пероксидными, азометиновыми, ацетиленовыми и другими группами, удобными для химической иммобилизации, а также аддукты таких производных с природными аминокислотами, пептидами, терпеновыми и стероидными спирта-

ми, альдегидами и кетонами, алкалоидами, липидами и углеводами [127–131].

Адамантанол-1, как и 1-адамантилнитрат, – эффективные адамантилирующие реагенты для получения N-адамантилпроизводных. Это было показано на примере адамантирования 3-нитро- и 3-этоксикарбонил-1,2,4-триазоло[5,1-с]-1,2,4-триазин-4-онов [132]. В реакции с индазолом в присутствии минеральных кислот адамантанол-1 образует исключительно соответствующие 1-(1-адамантил)индазолы вследствие атаки 1-адамантилкатиона на протонированный субстрат. Окислительное алкилирование 1-иодадамантаном приводит к смеси 1- и 2-(1-адамантил)индазолов с преобладанием 2-изомера [133].

Адамантилкаликс [4]арены, карбоксилированные по верхней окружности, синтезированы в одну стадию из *n*-H-каликс [4]арена и карбоксилированных адамантанолов-1. Верхняя окружность была затем селективно модифицирована аминокислотными фрагментами [134]. Полученные на их основе пептидокаликсарены могут быть использованы как ионофоры для ион-селективных электродов. Синтез адамантилированных тиакаликс [4]аренов осуществлен в [135]. Были использованы два пути: конденсация *n*-(1-адамантил)фенола с серой в присутствии NaOH и алкилирование *n*-H-тиакаликс [4]аренов адамантанолом-1 в трифторуксусной кислоте. Второй метод позволил впервые получить тиакаликс [4]арены, карбоксилированные по верхнему кольцу, из *n*-H-тиакаликс [4]аренов и 3-карбоксиядамантана-1.

Синтез ненасыщенных карбоксильных и аминокислот адамантанового ряда осуществлен с использованием фосфорорганических реагентов по реакции Хорнера-Эммонса [136]. Адамантан-2-спиро-2'-оксиран под действием 1,1-дихлорэтилена и серной кислоты превращается в соответствующий лактон [137]:



Превращение адамантана-1 в 2-производные, главным образом в адамантанон, осуществлено на твердых кислотах: цеолитах и мезопористых кремнеземах, функционализированных сульфоновыми кислотами [138]. Адамантанол-2 окисляется системой $\text{PhI}/\text{RuCl}_3/\text{оксон}$ до кетона с выходом 100% [139].

Простой, дешевый и экологически безопасный метод разложения сложных эфиров адамантанкарбоновых кислот в присутствии H_2SO_4 в CH_2Cl_2 предложен в [140]. Метод пригоден для широкого применения. Экологическая приемлемость этого метода определяется отсутствием кислотных отходов: отработанная H_2SO_4 превра-

щается в сульфат натрия, который используется в этом же способе на разных стадиях для промывки и осушки.

Замена в адамантане карбоксильной группы на гидроксильную с выделением CO_2 осуществляется действием $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ при 25–30°C [141].

1,3-Дегидроадамантан – удобный предшественник для синтеза разнообразных производных адамантана, например, кетонов [142], дикетонов [143], кетоэфиров [144]. Он легко взаимодействует с камфорой и изокамфаном [145], органическими изоцианатами [146], пиперидином, морфолином и пиперазином [147].

Перспективы практического использования

Эфиры алкиладамантандикарбоновых кислот оказались эффективными в качестве присадок к пластичным смазкам [148]. Так, дибутиловый и дигексильный эфиры 5,7-диметиладамантан-1,3-дикарбоновой кислоты увеличивают работоспособность пластичной смазки на основе метилдихлорфенилсилоксановой жидкости в несколько раз (от 40 мин без добавки до 240–380 мин при наличии эфиров).

Адамантансодержащие сложные эфиры значительно повышают антифрикционные свойства базовых масел на основе эфиров пентаэритрита [149].

Сложноэфирные производные адамантана и алкиладамантанов перспективны в качестве компонентов термостабильных смазочных масел, работоспособных при температурах 200°C и выше [150]. Варьированием числа и характера сложноэфирных заместителей в молекуле можно эффективно влиять на свойства образующихся соединений ряда адамантана и получать смазочные вещества с вязкостью, требующейся для конкретного оборудования в той или иной области применения с сохранением высокого уровня термоокислительной стабильности и экологической безопасности. Изучены термоокислительные свойства ряда сложных диэфиров 1,3-адамантилдиуксусной, 5-этил-1,3-адамантилдикарбоновой и 5-этил-3-карбоксии-1-адамантилуксусной кислот [151].

Сополимеры 1-адамантил-(α -трифторметил)акрилата могут применяться в качестве монолитной стационарной фазы для капиллярной электрохроматографии. Такая фаза показывает хорошую воспроизводимость результатов анализов: относительные стандартные отклонения хроматографических параметров не превышают 9% [152].

Продукт взаимодействия глицидилметакрилата со сложным диэфиром адамантандиола-1,3 и малеинового ангидрида является исходным соединением, из которого получают материал для пломбирования зубов [153].

Трехмерное катионное ПАВ (рис. 3) получено из адамантантриола-1,3,5. Ключевой триол синтезирован окислением адамантана $\text{CrO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$

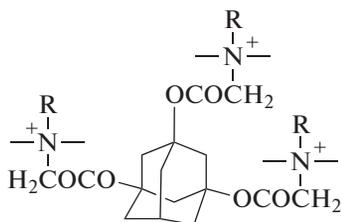


Рис. 3. Катионное ПАВ на основе адамантана (R = алкилы C₈–C₁₂).

(мольное соотношение CrO₃/адамантан = 10, 100°C, 1 ч) с выходом 50% [154].

Родственные катионные ПАВ, так называемые “близнецы” (“Gemini”), получены из 1,3-дигидроксиадамантана [155].

Сополимеры 2-(адамантил-1)бутадиена-1,3 с изопреном получены действием *vt*-бутиллития в циклогексане при 40°C. Путем изменения соотношения этих сомономеров в исходной мономерной смеси и последующего гидрирования образующихся сополимеров, были получены насыщенные адамантилсодержащие полимеры с нерегулярной последовательностью звеньев (рис. 4) и температурами стеклования $T_g = -66$ – 122 °C [156].

Введение адамантановых фрагментов в полимерные композиции повышает устойчивость к воздействию света [157].

Термостабильные полимеры можно получать обработкой ди- и триолов адамантана PhMeSiH₂ или PhSiH₃ в присутствии Pd-катализатора [158]. Такие полимеры теряют 5% массы при 420°C и 10% – при 512°C. Похожие силоксановые полимеры получают из 1,3-бис(4-бромфенил)адамантана [159].

Весьма разнообразны области применения соединений адамантанового ряда. Так, получены адамантансодержащие анионообменные мембраны для ванадиевых батарей [160]. Конденсатор, содержащий пленку адамантана, обладает лучшими электрическими свойствами [161]. Высокоэнергетические взрывчатые вещества образуются при введении атомов азота и оксидов азота в адамантановый каркас [162]. Пористые мембраны можно получать селективным разложением ада-

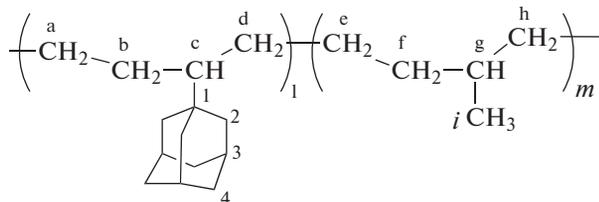


Рис. 4. Гидрированный сополимер 2-(адамантил-1)бутадиена-1,3 с изопреном.

мантановых фрагментов в сополимерах [163]. Производные адамантана предлагаются для использования в электролюминисцентных элементах [164].

Получаемый при биотрансформации адамантана-2 через промежуточное образование кемантана 1-гидрокси-4-оксагомоадамантанон-5 был исследован на предмет его возможной иммунотропной активности [165]. Результаты исследования показали, что в отличие от применяемых в настоящее время иммуностимуляторов, таких как левамизол и кемантан, изученный оксилактон обладает повышенным стимулирующим влиянием на гуморальный иммунитет за счет проявления стимулирующего действия как в индуктивную так и в продуктивную фазы иммунного ответа, что дает основание для возможного его использования в качестве иммунокорректора в случае неэффективности других иммуностимуляторов. Учитывая, что этот оксилактон (рабочее название – баристан) образуется при биотрансформации кемантана, можно предположить, что именно этот процесс имеет место в организме в случае применения кемантана. К сожалению, изучение баристана было остановлено на этапе доклинических испытаний. Предложен удобный метод синтеза 2-(адамантил-1)-2-аминоуксусной кислоты (промежуточный продукт при получении веществ, используемых для лечения диабета) [166].

Таким образом, анализ работ, выполненных в последнее время отечественными и зарубежными исследователями в области получения оксипроизводных адамантана и его гомологов, свидетельствует о неослабевающем интересе химиков к этому классу соединений. Наряду с применением новых, высокоактивных окислительных реагентов значительное внимание уделяется каталитическим методам их получения, а также фотохимическим и биомиметическим подходам. Начато изучение реакций диамантана и высших диамантоидов. Вместе с тем, проблемными остаются эффективные методы селективного получения полифункциональных оксипроизводных адамантана и высших диамантоидов, представляющих наибольший интерес для практического использования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Landa S., Machacek V. // Coll. Czechosl. Chem. Commun. 1933. V. 5. № 1. P. 1.
2. Lin R., Wilk Z.A. // Fuel. 1995. V. 74. P. 1512.
3. Fokin A.A., Schreiner P.R., Schwerfeger H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 1022.
4. Gunawan M.A., Hierso J.-C., Poinsot D., Fokin A.A., Fokina N.A., Tkachenko B.A., Schreiner P.R. // New J. Chem. 2014. V. 38. № 1. P. 28.
5. Багрий Е.И., Сафир П.Е., Ариничева Ю.А. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 1. С. 3. // [Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. № 1. P. 1.]

6. Нехаев А.И., Багрий Е.И., Максимов А.Л. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 2. С. 97. // [Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 2. P. 86].
7. Моисеев И.К., Макарова Н.В., Земцова М.Н. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 12. С. 1102.
8. Шокова Э.Ф., Ковалев В.В. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 927.
9. Гордадзе Г.Н. // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 4. С. 243.
10. Морозов И.С., Петров В.И., Сергеева С.А. // Фармакология адамантанов. Волгоград: Волгоградская медицинская академия, 2001. 320 с.
11. Gupta K.C., Sutara A.K., Lin C.-C. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 1926.
12. Newhouse T., Baran P.S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 3362.
13. Шокова Э.А., Ковалев В.В. // Ж. орг. химии. 2012. Т. 48. № 8. С. 1013.
14. Agnew-Francis K.A., Williams C.M. // Adv. Synth. Catal. 2016. doi 10.1002/adsc.201500949
15. Багрий Е.И. Адамantanы. М.: Наука, 1989. 264 с.
16. Фокин А.А., Юрченко А.Г. / В кн.: Панорама современной химии России. Успехи химии адамантана. М.: Химия, 2007. 320 с.
17. Васильева В.В., Нехаев А.И., Шапин И.Ю., Багрий Е.И. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 4. С. 627.
18. Шапин И.Ю., Васильева В.В., Нехаев А.И., Багрий Е.И. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 4. С. 642.
19. Шапин И.Ю., Нехаев А.И., Багрий Е.И. / В кн.: Панорама современной химии России. Успехи химии адамантана. М.: Химия, 2007. 320 с.
20. Ола Дж.А., Фарук О., Пракаш Дж.К.С. Электрофильная химия алканов. Активация и каталитические реакции алканов. / Под. ред. Хилла К. М.: Мир, 1992. 415 с.
21. Хаджиев С.Н., Суворов Ю.П., Зиновьев В.Р., Гайрбекова С.М., Светозарова О.И., Матаева Б.В. / Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. М.: Химия, 1982. 280 с.
22. Dobek K., Maciejewski A., Karolczak J., Augustyniak W. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. № 12. P. 2789.
23. Company A., Lloret J., Gómez L., Costas M. / Ch. 5. Alkane C – H Activation by Single-Site Metal Catalysis. In: Catalysis by Metal Complexes. V. 38. P.J. Pérez (ed.). Springer Science + Business Media. Dordrecht, 2012. P. 143–228.
24. Arai Y., Ouchi T., Yoshida K., Kadota M. // JP 2004339105 A2. 2004.
25. Arai T., Onozawa T., Niiyama S., Yoshida K. // JP 2004051497 A2. 2004.
26. Wakui K., Okamoto K. // JP 2004307430 A2. 2004.
27. Нехаев А.И., Закин В.Г., Багрий Е.И. // Нефтехимия. 1995. Т. 35. № 4. С. 343.
28. Багрий Е.И., Нехаев А.И. // Нефтехимия. 1996. Т. 36. № 6. С. 483.
29. Нехаев А.И., Закин В.Г., Багрий Е.И. // Нефтехимия. 1998. Т. 38. № 1. С. 22.
30. Furutani Y., Kandori H., Kawano M., Nakabayashi K., Yoshizawa M., Fujita M. // J. Amer. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 4764.
31. Drees M., Strassner T. // J. Org. Chem. 2006. V. 71. № 5. P. 1755.
32. Bonchio M., Scorrano G., Toniolo P., Proust A., Artero V., Conte V. // Adv. Synth. Catal. 2002. V. 344. № 8. P. 841.
33. Yamaguchi M., Tomizawa M., Takagaki K., Shimo M., Masui D., Yamagishi T. // Catal. Today. 2006. V. 117. № 1–3. P. 206.
34. Yamaguchi M., Kousaka H., Izawa S., Ichii Y., Kumano T., Masui D., Yamagishi T. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. № 20. P. 8342.
35. Costas M. // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. P. 2912.
36. Guedes A.A., Smith J.R.L., Nascimento O.R., Guedes D.F.C., Assis M.D. // J. Braz. Chem. Soc. 2005. V. 16. № 4. P. 835.
37. Carney J.R., Dillon B.R., Thomas S.P. // Eur. J. Org. Chem. 2016. № 23. P. 3912.
38. Rezaeifard A., Jafarpour M., Farrokhi A., Parvin S., Feizpour F. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 64640.
39. Авдеев М.В., Багрий Е.И., Маравин Г.Б., Королев Ю.М., Борисов П.С. // Нефтехимия. 2000. Т. 40. № 6. С. 430.
40. Tangestaninejad S., Moghadam M., Mirkhani V., Kargar H. // Ultrasonics Sonochem. 2006. V. 13. P. 32.
41. Nam W., Park S.-E., Lim I.K., Lim M.H., Hong J., Kim J. // J. Amer. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 48. P. 14674.
42. Pariyar A., Bose S., Biswas A.N., Das P., Bandyopadhyay P. // Catal. Commun. 2013. V. 32. P. 23.
43. Knops-Gerrits P.-P.H.J.M., Goddard W.A. III // Catal. Today. 2003. V. 81. № 2. P. 263.
44. Jaafar H., Bertrand Vileno B., Thibon A., Mandon D. // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 92.
45. Ohno T., Mitsui T., Matsumura M. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2003. V. 160. P. 3.
46. Bianchini G., Crucianelli M., de Angelis F., Neri V., Saladino R. // Tetrahedron Lett. 2005. V. 46. P. 2427.
47. Conte V., Floris B. // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 363. P. 1935.
48. Shul'pin G.B., Kudinov A.R., Shul'pina L.S., Petrovskaya E.A. // J. Organometal. Chem. 2006. V. 691. № 5. P. 837.
49. Kirillova M.V., Kozlov Y.N., Shul'pina L. S., Lyakin O.Y., Kirillov A.M., Talsi E.P., Pombeiro A.J.L., Shul'pin G.B. // J. Catal. 2009. V. 268. № 1. P. 26.
50. Shul'pin G.B., Shilov A.E., Süß-Fink G. // Tetrahedron Lett. 2001. V. 42. P. 7253.
51. Süß-Fink G., Gonzalez L., Shul'pin G.B. // Appl. Catal. A. 2001. V. 217. P. 111.
52. Турицына Е.А., Гриценко О.Н., Штейнман А.А. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 1. С. 59.
53. Martín-Caballero J., San José Wéry A., Reinoso S., Artetxe B., San Felices L., El Bakkali B., Trautwein G., Alcañiz-Monge J., Vilas J.L., Gutiérrez-Zorrilla J.M. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 10. P. 4970.
54. Li F., Wang M., Ma C., Gao A., Chen H., Sun L. // Dalton Trans. 2006. № 20. P. 2427.
55. Sankaralingam M., Palaniandavar M. // Polyhedron. 2014. V. 67. P. 171.
56. Pariyar A., Bose S., Biswas A.N., Barman S., Bandyopadhyay P. // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. № 9. P. 3180.
57. Prat I., Company A., Postils V., Ribas X., Que L., Jr., Luis J.M., Costas M. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 6724.
58. Skrobot F.C., Rosa I.L., Marques A.P.A., Martins P.R., Rocha J., Valente A.A., Yamamoto Y. // J. Mol. Catal. A. 2005. V. 237. № 1–2. P. 86.

59. Prieto-Centurion D., Notestein J.M. // J. Catal. 2011. V. 279. P. 103.
60. Prieto-Centurion D., Boston A.M., Notestein J.M. // J. Catal. 2012. V. 296. P. 77.
61. Kockrick E., Lescouet T., Kudrik E.V., Sorokin A.B., Farrusseng D. // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 1562.
62. Tanase S., Marques-Gallego P., Browne W.R., Hage R., Bouman E., Feringa B.L., Reedijk J. // Dalton Trans. 2008. № 15. P. 2026.
63. Brujininx P.C.A., Buurmans I.L.C., Huang Y., Juhász G., Viciano-Chumillas M., Quesada M., Reedijk J., Lutz M., Spek A., Münck E., Botinaar E.L., Gebbink R.J.M.K. // Inorg. Chem., 2011. V. 50. № 19. P. 9243.
64. Takaki K., Yamamoto J., Komeyama K., Kawabata T., Takehira K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 2004. V. 77. № 12. P. 2251.
65. Parida K.M., Dash S.K. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 179. P. 642.
66. Perraud O., Sorokin A.B., Dutasta J.-P., Martinez A. // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 1288.
67. Bordoloi A., Vinu A., Halligudi S.B. // Appl. Catal. A. 2007. V. 333. № 1. P. 143.
68. Караулова Е.Н., Багрий Е.И., Заикин В.Г. // Нефтехимия. 1994. Т. 34. № 3. С. 195.
69. Dondi D., Cardarelli A.M., Fagnoni M., Albin A. // Tetrahedron. 2006. V. 62. № 23. P. 5527.
70. Joseph T., Hartmann M., Ernst S., Halligudi S.B. // J. Mol. Catal. A. 2004. V. 207. № 2. P. 131.
71. Kobayashi H., Yamanaka I. // J. Mol. Catal. A. 2008. V. 294. P. 37.
72. Kobayashi H., Yamanaka I. // J. Mol. Catal. A. 2008. V. 294. P. 43.
73. Mitsudome T., Nosaka N., Mori K., Mizugaki T., Ebitani K., Kaneda K. // Chem. Lett. 2005. V. 34. № 12. P. 1626.
74. Balamurugan M., Mayilmurugan R., Suresh E., Palaniandavar M. // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 9413.
75. Sankaralingam M., Vadivelu P., Suresh E., Palaniandavar M. // Inorg. Chim. Acta. 2013. V. 407. P. 98.
76. Tordin E., List M., Monkowius U., Schindler S., Knör G. // Inorg. Chim. Acta. 2013. V. 402. P. 90.
77. Biswas A.N., Das P., Agarwala A., Bandyopadhyay D., Bandyopadhyay P. // J. Mol. Catal. A. 2010. V. 326. P. 94.
78. Bose S., Pariyar A., Biswas A.N., Das P., Bandyopadhyay P. // Catal. Commun. 2011. V. 12. P. 1193.
79. Bose S., Pariyar A., Biswas A.N., Das P., Bandyopadhyay P. // J. Mol. Catal. A. 2010. V. 332. P. 1.
80. Biswas A.N., Pariyar A., Bose S., Das P., Bandyopadhyay P. // Catal. Commun. 2010. V. 11. P. 1008.
81. Ohno T., Mitsui T., Matsumura M. // J. Photochem. Photobiol. A. 2003. V. 160. № 1–2. P. 3.
82. Terutaka Y. // JP 2004143032 A2. 2004.
83. Yamanaka I., Gomi T., Nabeta T., Otsuka K. // Chem. Lett. 2005. V. 34. № 11. P. 1486.
84. Yamanaka I., Suzuki Y., Toida M. // Catal. Today. 2010. V. 157. P. 286.
85. Bianchini G., Crucianelli M., De Angelis F., Neri V., Saladino R. // Tetrahedron Lett. 2004. V. 45. № 11. P. 2351.
86. Yiu S.-M., Man W.-L., Lau T.-C. // J. Amer. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 32. P. 10821.
87. Хуснутдинов Р.И., Шаднеева Н.А., Мухаметишина Л.Ф., Джемилев У.М. // Ж. орг. химии. 2009. Т. 45. № 8. С. 1152.
88. D'Accolti L., Kang P., Khan S., Curci R., Foote C.S. // Tetrahedron Lett. 2002. V. 43. № 26. P. 4649.
89. Грабовский С.А., Антунин А.В., Кабальнова Н.Н. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 6. С. 859.
90. Cui L.-Q., Liu K., Zhang C. // Org. Biomol. Chem. 2011. V. 9. P. 2258.
91. Neu H.M., Zhdankin V.V., Nemykin V.N. // Tetrahedron Lett. 2010. V. 51. P. 6545.
92. Fokin A.A., Zhuk T.S., Pashenko A.E., Osipov V.V., Gunchenko P.A., Serafin M., Schreiner P.R. // J. Org. Chem. 2014. V. 79. № 4. P. 1861.
93. Sumida M., Nishimura Y., Yanagisawa K., Isobe T. // JP 2004026778 A2. 2004.
94. Ishii Y., Sakaguchi S. // Catal. Today. 2006. V. 117. P. 105.
95. Du Z., Sun Z., Zhang W., Miao H., Maa H., Xu J. // Tetrahedron Lett. 2009. V. 50. P. 1677.
96. Theyssen N., Hou Z., Leitner W. // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. № 12. P. 3401.
97. Климочкин Ю.Н., Абрамов О.В., Мусеев И.К., Вологин М.Ф., Леонова М.В., Багрий Е.И. // Нефтехимия. 2000. Т. 40. № 6. С. 454. // Petrol.Chem. 2000. V. 40. № 6. P.
98. Shinachi S., Yahiro H., Yamaguchi K., Mizuno N. // Chem. Eur. J. 2004. V. 10. № 24. P. 6489.
99. Fokina N., 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. № 28. P. 4738.
100. Schreiner P.R., Fokina N.A., Tkachenko B.A., Hausmann H., Serafin M., Dahl J.E.P., Liu S., Carlson R.M.K., Fokin A.A. // J. Org. Chem. 2006. V. 71. № 18. P. 6709.
101. Fokin A.A., Schreiner P.R., Fokina N.A., Tkachenko B.A., Hausmann H., Serafin M., Dahl J.E.P., Liu S., Carlson R.M.K. // J. Org. Chem. 2006. V. 71. № 22. P. 8532.
102. Нехаев А.И., Багрий Е.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 2. С. 341.
103. Нехаев А.И., Борисов Р.С., Заикин В.Г., Багрий Е.И. // Нефтехимия. 2002. Т. 42. № 4. С. 267.
104. Нехаев А.И., Борисов Р.С., Заикин В.Г., Багрий Е.И. // Нефтехимия. 2002. Т. 42. № 5. С. 344.
105. White R.E., McCarthy M., Egeberg K.D., Sligar S.G. // Archives of Biochemistry and Biophysics. 1984. V. 228. № 2. P. 493.
106. Старовойтов И.И., Багрий Е.И., Слепенькин А.В., Аданин В.М., Кашипаров К.И., Боронин А.М., Платэ Н.А., Петров Р.В. // Докл. АН. 1994. Т. 335. № 2. С. 241.
107. Багрий Е.И., Старовойтов И.И., Слепенькин А.В., Кириллов И.А., Сафур Р.Е., Ребров А.И. // В кн.: Панорама современной химии России. Успехи химии адамантана. М.: Химия, 2007. С. 291.
108. Mitsukura K., Kondo Y., Yoshida T., Nagasawa T. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2006. V. 71. № 4. P. 502.
109. Mitsukura K., Sakamoto H., Kubo H., Yoshida T., Nagasawa T. // J. Biosci. Bioeng. 2010. V. 109. № 6. P. 550.
110. Zhuk T. S., Goldmann M., Hofmann J., Pohl J.C.S., Zorn H. // J. Mol. Catal. B: Enzymatic. 2015. V. 122. P. 87.
111. Farooq O., Marcell M., Prakash G.K.S., Olah G.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 864.
112. Akhrem J., Churilova J., Bernadyuk S., Vol'pin M. // Tetrahedron Lett. 1996. V. 37. P. 5775.
113. Oshita M., Chatani N. // Org. Lett. 2004. V. 6. № 23. P. 4323.
114. Luzgin M.V., Thomas K., Vangestel J., Gilson J.P., Stepanov A.G. // J. Catal. 2004. V. 223. № 2. P. 290.

115. Quintanilla E., Davalos J.Z., Abboud J.L.M., Alcamí M., Cabildo M.P., Claramunt R.M., Elguero J., Mo O., Yáñez M. // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. № 6. P. 1826.
116. Iwahama T., Kubo T. // JP 2004189697 A2. 2004.
117. Lee G.S., Bashara J.N., Sabih G., Oganessian A., Godjoian G., Duong H.M., Marinez E.R., Gutierrez C.G. // Org. Lett. 2004. V. 6. № 11. P. 1705.
118. Rowland S.J., Clough R., West C.E., Scarlett A.G., Jones D., Thompson S. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2011. V. 25. P. 2573.
119. Li Y., Dong K., Zhu F., Wang Z., Wu X.-F. // Angew. Chem. 2016. V. 128. P. 7343.
120. Tanaka T., Yamaguchi S. // JP 2004189702 A2. 2004.
121. Vícha R., Potáček M. // Tetrahedron. 2005. V. 61. № 1. P. 83.
122. Tanaka K. // JP 2004269387 A2. 2004.
123. Kagayama T., Nakayama M., Oka R., Sakaguchi S., Ishii Y. // Tetrahedron Lett. 2006. V. 47. № 31. P. 5459.
124. Волобоев С.Н., Бутенко Л.Н., Новаков И.А. // Ж. общ. химии. 2001. Т. 71. № 7. С. 1187. [Russian J. General Chem. 2001. V. 71. № 7. P. 1121].
125. Аверина Н.В., Зефирова О.Н., Зефиров Н.С., Чехлов А.Н., Шилов Г.В., Алдошин С.М. // Ж. орг. химии. 2004. Т. 40. № 10. С. 1488. [Russian J. Org. Chem. 2004. V. 40. № 10. P. 1437].
126. Elangovan S.P., Inoue K., Okubo T., Kojima A., Ogura M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. № 4. P. 1039.
127. Козлов Н.Г., Дикусар Е.А., Поткин В.И. // Ж. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 1. С. 107.
128. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ковгаенко Н.В. // Химия природ. соед. 2003. № 3. С. 215.
129. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ювченко А.П., Ковганко Н.В. // Журн. орг. химии. 2004. Т. 40. № 3. С. 376.
130. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. // Журн. орг. химии. 2007. Т. 43. № 9. С. 1271.
131. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Ювченко А.П., Козлов Н.Г., Зверева Т.Д., Бей М.П. // Ж. общ. химии. 2007. Т. 77. № 9. С. 1526.
132. Уломский Е.Н., Деев С.Л., Ткачев А.В., Мусеев И.К., Русинов В.Л. // Журн. орг. химии. 2002. Т. 38. № 2. С. 294.
133. Цыпин В.Г., Качала В.В., Уграк Б.И., Голод Е.Л. // Журн. орг. химии. 2002. Т. 38. № 1. С. 98.
134. Shokova E.A., Motornaya A.E., Shestakova A.K., Kovalev V.V. // Tetrahedron Lett. 2004. V. 45. № 34. P. 6465.
135. Shokova E., Tafeenko V., Kovalev V. // Tetrahedron Lett. 2002. V. 43. № 29. P. 5153.
136. Мирян Н.И., Исаев С.Д., Юрченко А.Г., Гуляйко И.В., Войновская Т.Ю., Рассукана Ю.В., Щирова Н.В. // Журн. орг. химии. 2002. Т. 38. № 2. С. 207.
137. Shiryaev A.K. // Chem. Heterocycl. Comp. 2004. V. 40. № 1. P. 114.
138. Elangovan S.P., Inoue K., Yokoi T., Okubo T., Kojima A., Ogura M. // Catal. Today. 2008. V. 131. P. 367.
139. Yusubov M.S., Nemykin V.N., Zhdankin V.V. // Tetrahedron. 2010. V. 66. P. 5745.
140. Strazzolini P., Misuri N., Polese P. // Tetrahedron Lett. 2005. V. 46. № 12. P. 2075.
141. Ивлева Е.А., Гаврилова В.С., Климочкин Ю.Н. // Журн. орг. химии. 2016. Т. 52. № 6. С. 800.
142. Но Б.И., Буттов Г.М., Мохов В.М., Паршин Г.Ю. // Журн. орг. химии. 2002. Т. 38. № 2. С. 316.
143. Но Б.И., Буттов Г.М., Мохов В.М., Паршин Г.Ю. // Журн. орг. химии. 2002. Т. 38. № 11. С. 1428.
144. Но Б.И., Буттов Г.М., Мохов В.М., Паршин Г.Ю. // Журн. орг. химии. 2003. Т. 39. № 11. С. 1737.
145. Буттов Г.М., Мохов В.М., Паршин Г.Ю., Кунаев Р.У. // Журн. орг. химии. 2009. Т. 45. № 12. С. 1865.
146. Буттов Г.М., Першин В.В., Бурмистров В.В. // Журн. орг. химии. 2011. Т. 47. № 4. С. 601.
147. Буттов Г.М., Мохов В.М. // Журн. орг. химии. 2014. Т. 50. № 3. С. 455.
148. Новикова И.А., Долгополова Т.Н., Апяткин А.Д., Волкова М.В., Таранова Н.В., Багрий Е.И. // Нефтехимия. 1993. Т. 33. № 1. С. 59.
149. Биляевский В.С., Хильчевский А.И., Петренко А.Е., Головкин Л.В. // Катализ и нефтехимия. 2001. № 9–10. С. 103.
150. Багрий Е.И., Маравин Г.Б. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 6. С. 1.
151. Ивлева Е.А., Баймуратов М.Р., Гаврилова В.С., Журавлева Ю.А., Климочкин Ю.Н., Куликова И.А., Поздняков В.В., Шейкина Н.А., Тыщенко В.А., Рудяк К.Б. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 6. С. 528.
152. Ohyama K., Fukahori Y., Nakashima K., Sueyoshi T., Kishikawa N., Kuroda N. // J. Chromatography A. 2010. V. 1217. P. 1501.
153. Wang K., Yin R., Nie J., Yu Q. // Mater. Sci. Eng. C. 2012. V. 32. № 5. P. 1141.
154. Zhu H., Guo J., Yang C., Liu S., Cui Y., Zhong X. // Synth. Commun. 2013. V. 43. № 8. P. 1161.
155. Xu X.-J., Guo J.-W., Zhong X. // Chin. Chem. Lett. 2014. V. 25. № 2. P. 367.
156. Kobayashi S., Kataoka H., Ishizone T., Kato T., Ono T., Kobukata S., Arimoto K., Ogi H. // React. Funct. Polym. 2009. V. 69. P. 409.
157. Nakano T., Funaki Y. // US Pat. 6391520 B1. 2002.
158. Ohshita J., Hino K., Inata K., Kunai A., Maehara T. // Polymer. 2007. V. 48. P. 4301.
159. Hattori Y., Miyajima T., Sakai M., Nagase Y., Nemoto N. // Polymer. 2008. V. 49. P. 2825. // J. Polymer. 2008. V. 49. P. 2825.
160. Zhang B., Zhang S., Weng Z., Wang G., Zhang E., Yu P., Chen X., Wang X. // J. Power Sources. 2016. V. 325. P. 801.
161. Tiwari R.N., Yoshimura M. // AIP Adv. 2016. V. 6. P. 065120.
162. Xiang D., Chen H., Zhu W., Xiao H. // Canad. J. Chem. 2016. V. 94. № 8. P. 667.
163. Ando S., Yoshida A., Nagai K. // Polym. Eng. Sci. 2016. V. 56. № 10. P. 1191.
164. Tada M. // US Pat. Appl. 2016/0072064. 2016.
165. Арцимович Н.Г., Багрий Е.И., Боронин А.М., Платэ Н.А., Старовойтов И.И., Слепенькин А.В., Аккерман С.Б., Фадеева Т.А., Галушина Т.С., Матвиенко М.А., Петров Р.В. // Пат. РФ 2077339. 1997.
166. Осипов Д.В., Демидов М.Р., Осянин В.А., Скоморохов М.Ю., Климочкин Ю.Н. // Ж. орг. хим. 2016. Т. 52. № 6. С. 911.