DOI: 10.15643/swipc-2023-22

Катализируемая [$FeCl_3$*$6H_2O$ – TsOH*H_2O] реакция бинора-S с органическими нитрилами в условиях микроволновой активации

К. С. Фролова[1], Т. П. Зосим[1], А. В. Ахмерова[2],
И. Р. Рамазанов[1,2]*

[1]Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141.

[2]Уфимский государственный нефтяной технический университет
Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, улица Космонавтов, 1.

*Email: ilfir.ramazanov@gmail.com

Впервые установлено, что каталитическая система, состоящая из эквимольных количеств $FeCl_3$*$6H_2O$ и % *n*-толуолсульфоновой кислоты, позволяет в условиях микроволнового облучения (МВО) сократить время реакции амидирования бинора-S органическими нитрилами (пропионитрил, циклопропилнитрил, адамантилкарбонитрил, 1,4-дицианобутан, бензонитрил, *о*-толунитрил) в растворе толуола с нескольких часов до 15 минут. Выход соответствующих амидов составил 89–97%. Кроме того, использование бинарной каталитической системы в условиях МВО позволило добиться четырехкратного уменьшения количества используемого органического нитрила, сокращения времени протекания реакции и снижения температуры реакции по сравнению с ранее известным методом амидирования бинора-S.

Ключевые слова: амидирование, Риттера реакция, бинор-S, катализ, нитрилы.

Одним из классических и наиболее используемых методов синтеза *N*-замещенных амидов является реакция Риттера, заключающаяся во взаимодействии таких нуклеофильных агентов как спирты, галогеналканы или олефины с нитрилами и водой, катализируемое как минеральными кислотами (серная или плавиковая), так и комплексами и солями переходных металлов (Cu, Co, Fe или Nb [1–2]). Особый интерес представляет реакция Риттера циклопропановых соединений с органическими нитрилами.

Известно несколько примеров катализируемого раскрытия циклопропанового кольца циклопропанолов, циклопропилкетонов и арилциклопропанов [3, 4]. Известно амидирование дельтациклена, бинора-S и циклопропансодержащих норборнановых углеводородов органическими нитрилами в автоклаве при температуре 140–150 °C в течение 6–12 часов [5–7]. Недостатком этих реакций является необходимость использования 10÷16-кратного избытка органического нитрила и проведения реакции при высоком давлении в автоклаве.

Несмотря на квантово-химическое моделирование отдельных стадий присоединения нитрилов к бинору-S [5], а также кинетические исследования с использованием различных концентраций нитрилов и $FeCl_3$ в реакции с циклопропансодержащими норборнановыми углеводородами [7], механизм катализа реакции солями железа остается неопределенным. Анализируя упомянутые выше исследования, можно сделать вывод, что, хотя $FeCl_3$ и может гидролизоваться в условиях реакции с выделением HCl, однако результаты экспериментов невозможно объяснить воздействием единственно только образующейся *in situ* кислоты. Было сделано предположение, что сложный комплекс железа, содержащий HCl, ацетонитрил и воду, отвечает за процесс амидирования [7]. Мы предположили, что использование бинарной каталитической системы, состоящей из кристаллогидрата соли железа и кислоты позволит ускорить изучаемую реакцию и, возможно, снизить температуру проведения реакции. В качестве основного катализатора и источника молекул воды а в реакции использовали 20 мол. % $FeCl_3$*$6H_2O$.

Таким образом, с целью поиска более эффективных каталитических систем для амидирования циклопропансодержащих полициклических углеводородов, нами была изучена реакция бинора-S с органическими нитрилами в присутствии бинарной каталитической системы, состоящей из $FeCl_3$*$6H_2O$ и ряда кислот. Кроме того, поскольку известно, что методы микроволновой активации зачастую позволяют значительно сократить время реакции [8], дополнительно было изучено влияние микроволновой активации на исследуемую реакцию в условиях МВО.

Предварительными экспериментами установлено, что реакция бинора-S с 16 эквивалентами пропионитрила **2a** в присутствии 20 мол. % $FeCl_3$*$6H_2O$ при атмосферном давлении и температуре 100 °C в условиях МВО приводила за 30 мин к селективному образованию амида **3a** при неполной конверсии (50%) исходного полициклического углеводорода **1** (Схема 1). Увеличение времени микроволнового облучения до 1 часа способствовало увеличению конверсии лишь до 65%. Таким образом,

несмотря на то, что в условиях МВО нам удалось существенно снизить температуру реакции, степень конверсии бинора-S была неудовлетворительной. С целью повышения конверсии в качестве катализаторов были испытаны соли других металлов: $CoCl_2$, $NiCl_2$, $NbCl_5$, $CuCl_2$, $AlCl_3$, $CuSO_4$, $TaCl_5$, $InCl_3$ в количестве 20 мол. % при одновременной добавке 1 эквивалента воды по отношению к бинору-S. Однако замена соли железа на соли этих металлов привела к резкому снижению конверсии бинора-S до 5–10%, что свидетельствует о ключевой роли железного катализатора в изучаемой реакции. С целью уменьшения количества используемого в реакции органического нитрила в качестве растворителя был использован толуол. Дело в том, что необходимость применения 16-кратного избытка органического нитрила в оригинальной методике [5] была обусловлена тем, что он играл роль как реагента, так и растворителя.

Мы установили, что каталитическая система, состоящая из 20 мол. % $FeCl_3$*$6H_2O$ и 20 мол. % *n*-толуолсульфоновой кислоты, позволяет в условиях микроволнового облучения сократить время реакции амидирования с помощью органических нитрилов **2** в растворе толуола до 15 минут. Выход соответствующих амидов **3a–f** составил 89–97% (схема 1). Конверсия бинора-S за 5 мин в условиях микроволнового облучения составила 80%. Катализ изучаемого превращения с помощью 20 мол. % *n*-толуолсульфоновой кислоты в отсутствие $FeCl_3$*$6H_2O$ приводит лишь к 15% конверсии исходного бинора-S при температуре 100 °C за 30 мин в условиях МВО.

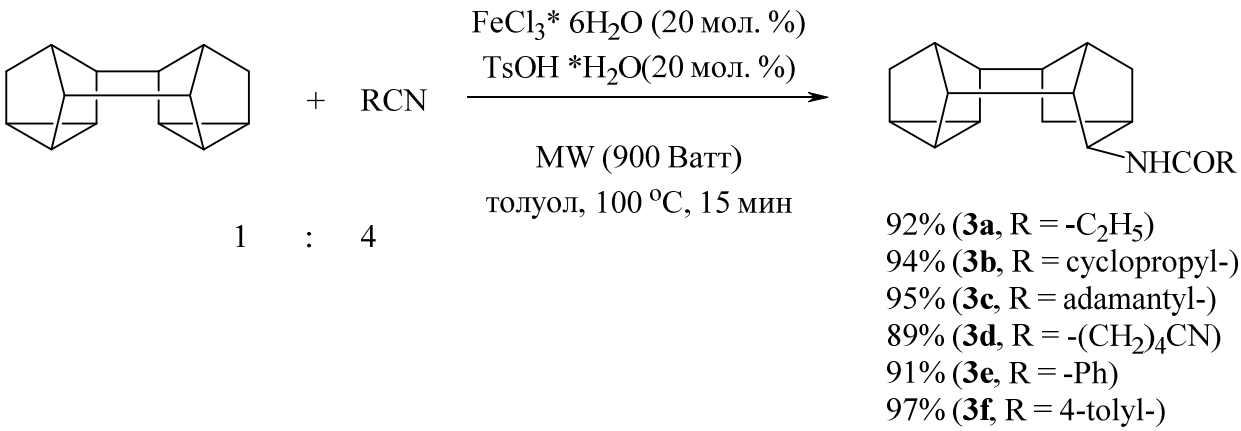

Схема 1.

Из испытанных каталитических систем наибольшей каталитической активностью и селективностью обладала бинарная система [$FeCl_3$*$6H_2O$ – TsOH*H_2O] (Таблица 1). Наименьшую каталитическую активность показала бинарная система на основе

CF_3COOH (Таблица 1). Стоит указать на удобство практического использования бинарной каталитической системы, содержащей $TsOH^*H_2O$.

Таблица 1. Влияние состава каталитической системы на выход **3a***

No.	Каталитическая система	Выход **3a**, %
1	$FeCl_3^*6H_2O$ – $TsOH^*H_2O$	92
2	$FeCl_3^*6H_2O$ – H_2SO_4	70
3	$FeCl_3^*6H_2O$ – CF_3COOH	35

*Условия реакции: [Binor-S]:[EtCN]:[$FeCl_3^*6H_2O$]:[Кислота] = 1:4:0.2:0.2, толуол, 100 °C, 15 минут.

Таким образом, использование бинарной системы катализаторов 20 мол. % $FeCl_3^*6H_2O$ и 20 мол. % *п*-толуолсульфоновой кислоты в условиях МВО позволило добиться четырехкратного уменьшения избытка используемого органического нитрила, сокращения времени протекания реакции и снижения температуры реакции до 100 °C по сравнению с ранее разработанной [5] методикой амидирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (Проект № 22-73-00251). Структурные исследования проводились в региональном центре коллективного пользования «Агидель» Института нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра.

Литература

1. Mohammadi Z. G., Soltani H. F. Recent Applications of Ritter Reactions in Organic Syntheses // ChemistrySelect. 2020. V. 5. P. 14349–14379.
2. Chen M.-E., Chen X.-W., Hu Y.-H., Ye R., Lv J.-W., Li B., & Zhang F.-M. Recent advances of Ritter reaction and its synthetic applications // Organic Chemistry Frontiers. 2021. V. 8. P. 4623–4664.
3. Vankar Y. D., Kumaravel G. R. Ritter Reaction with Cyclopropyl Ketones and Cyclopropyl Alcohols: Synthesis of N-Actyl-γ-Keto and N-Acyl Hohoallyl Amines // Synth. Commun. 1989. V. 19. P. 2181–2198.
4. Huang H., Ji X., Xiao F., Deng G. Copper (I)/Lewis acid triggered ring-opening coupling reaction of cyclopropenes with nitriles // J. RSC Adv. 2015. V. 5. P. 26335–26338.
5. Khusnutdinov R. I., Egorova T. M., Aminov R. I., Mayakova Y. Y., Mescheryakova E. S. Amidation of deltacyclene and hexacyclic norbornadiene dimers with acetonitrile and water catalyzed by FeCl3· 6H2O // Synth. Commun. 2020. V. 50. P. 564–570.
6. Khusnutdinov R. I., Egorova T. M., Khalilov L. M., Meshcheriakova E. S., Dzhemilev U. M. Direct and stereoselective iron-catalyzed amidation of binor-S with alkyl and aryl cyanides in water // Synthesis. 2018. V. 50. P. 1555–1559.

7. Khusnutdinov R. I., Egorova T. M., Aminov R. I., Mescheryakova E. S., Khalilov L. M. Iron (III) chloride promoted Ritter amidation of saturated cyclopropane-containing polycyclic hydrocarbons. // Mendeleev Communications. 2020. V. 30. P. 369–71.

8. Priecel P. and Lopez-Sanchez J. A. Advantages and limitations of microwave reactors: from chemical synthesis to the catalytic valorization of biobased chemicals // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2018. V. 7. P. 3–21.

[$FeCl_3$*$6H_2O$ – TsOH*H_2O] – catalyzed reaction of Binor-S with organic nitriles in microwave activation conditions

K. S. Frolova[1], T. P. Zosim[1], A. V. Ahmerova[2],
I. R. Ramazanov[1,2]*

[1]Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

[2]Ufa State Petroleum Technological University
1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*Email: ilfir.ramazanov@gmail.com

It has been established for the first time that the catalytic system [$FeCl_3$*$6H_2O$ – TsOH*H_2O] makes it possible, under microwave irradiation, to reduce the reaction time of Binor-S amidation with organic nitriles (propionitrile, cyclopropylnitrile, adamantylcarbonitrile, 1,4-dicyanobutane, benzonitrile, *o*-tolunitrile) in toluene solution for up to 15 minutes. The yield of the corresponding amides was 89–97%. Thus, the use of a binary catalytic system under microwave irradiation made it possible to achieve a fourfold decrease in the amount of organic nitrile used, a reduction in the reaction time, and a decrease in the reaction temperature compared to the previously known method of Binor-S amidation.

Keywords: amidation, Ritter reaction, Binor-S, catalysis, nitriles.