

РЕАКЦИИ БИНОРА-S С α,ω -ДИОЛАМИ И ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2020 г. Р. И. Аминов*, И. М. Каримова, Р. И. Хуснутдинов

ФГБУН «Институт нефтехимии и катализа РАН»,
450075, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября 141
*e-mail: inklab4@gmail.com

Поступила в редакцию 28 мая 2020 г.
После доработки 05 июня 2020 г.
Принята к публикации 12 июня 2020 г.

Разработаны новые методы синтеза ранее неописанных 10-экзо-гидрокси-алкоксигексацикло- и 10-экзо-карбоксигексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадеканов реакцией гептацикло[8.4.0.0^{2,12}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}.0^{11,13}]тетрадекана (бинора-S) с α,ω -диолами и органическими кислотами под действием неорганических ионных жидкостей. Реакция проходит за счет региоизбирательного раскрытия C⁴–C⁵-связи циклопропанового кольца бинора-S при температуре 120–150°C в течение 6–8 ч.

Ключевые слова: алкоголиз, ацидолиз, бинор-S, α,ω -диола, органические кислоты, неорганические ионные жидкости.

DOI: 10.31857/S0514749220090153

В настоящее время в синтетической практике широко применяются неорганические ионные жидкости (ИЖ). ИЖ представляют собой обширный класс веществ, которые обладают рядом исключительных физико-химических свойств, что обусловлено природой аниона и катиона, входящих в их состав. ИЖ зарекомендовали себя как многообещающие системы в различных областях применения в качестве растворителей, катализаторов, пластификаторов, а также реакционных сред [1–5].

ИЖ представляют значительный интерес прежде всего потому, что они относятся к числу «зеленых» реагентов. На данный момент в литературе известно свыше 500 ИЖ [6–8].

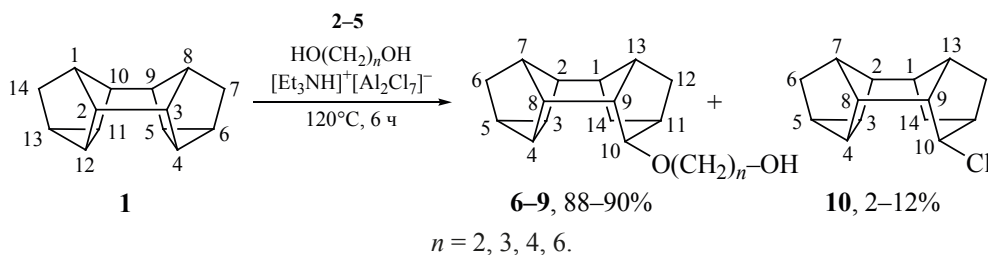
Уникальность ИЖ обусловлена наличием у них ряда отличительных свойств: негорючесть, низкое давление насыщенных паров, малотоксичность, широкий диапазон температур плавления, высокая ионная проводимость. Особый интерес вызывают сверхкислотные свойства ИЖ, что позволило

использовать их в качестве катализаторов алкилирования, ацилирования по Фриделю–Крафтсу, изомеризации алканов и полициклических углеводородов, а также в реакциях селективного гидрирования [9–23]. ИЖ дают возможность получать более высокий выход целевых продуктов, снижать количество отходов и вредных выбросов [24, 25].

Ранее нами установлено [26], что неорганические ИЖ активно катализируют алкоголиз гептациклического димера норборнадиена – гептацикло[8.4.0.0^{2,12}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}.0^{11,13}]тетрадекана (бинора-S, **1**) первичными и вторичными спиртами с образованием 10-экзо-алкоксигексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадеканов с выходами 85–90%.

Продолжая исследования в этом направлении, мы изучили взаимодействие бинора-S **1** α,ω -диолами **2–5** и органическими кислотами **11–14** под действием неорганических ИЖ: [Et₃NH]⁺–[Zn₂Cl₅][–]; [Et₃NH]⁺–[Sn₂Cl₅][–]; [Et₃NH]⁺–[Al₂Cl₇][–]; [Et₃NH]⁺–[Al₂Cl₇][–]–CuSO₄; [Et₃NH]⁺–[Fe₂Cl₇][–];

Схема 1.



$[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{FeCl}_4]^-$; $\text{EMIM}^+[\text{AlCl}_4]^-$; $\text{BMIM}^+[\text{BF}_4]^-$. На основании серии экспериментов установлено, что лучшим катализатором алкоголиза и ацидолиза бинора-S диолами и кислотами является алюминатная ИЖ – $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$.

Алкоголиз гептацикло[8.4.0.0^{2,12}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}.0^{11,13}]тетрадекана (**1**) α,ω -диолами: 1,2-этиленгликолем (**2**), 1,3-пропандиолом (**3**), 1,4-бутандиолом (**4**) и 1,6-гександиолом (**5**), под действием $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ сопровождается образованием 10-экзо-гидрокси-алкоксигексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадеканов **6–9**. Реакция проходит в результате региоизбирательного раскрытия C⁴–C⁵-связи циклопропанового кольца бинора-S при температуре 120–150°C в течение 6–8 ч. Кроме эфиров **6–9**, в реакционной массе присутствует 10-экзо-хлоргексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекан (**10**) – продукт взаимодействия бинора-S с HCl, содержащимся в составе катализатора, выход не превысил 12% (схема 1).

Согласно [26], алкоголиз бинора-S низшими спиртами удобно проводить при температурах их кипения, а с высшими спиртами – при 100°C. Что касается α,ω -диолов, то реакции с их участием проводили без растворителя в запаянных ампулах и в автоклаве при температуре 120–150°C. Дальнейшее увеличение температуры нежелательно из-за протекания побочной реакции межмолекулярной дегидратации диолов и смолообразования.

Таблица 1. Взаимодействие бинора-S **1** с α,ω -диолами **2–5** в присутствии ИЖ $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$.

α,ω -Диол	Температура, °C	Время, ч	Продукт реакции	Выход, %
1,2-Этандиол (2)	150	6	6	88
1,3-Пропандиол (3)	120	8	7	95
1,4-Бутандиол (4)	120	8	8	98
1,6-Гександиол (5)	150	6	9	92

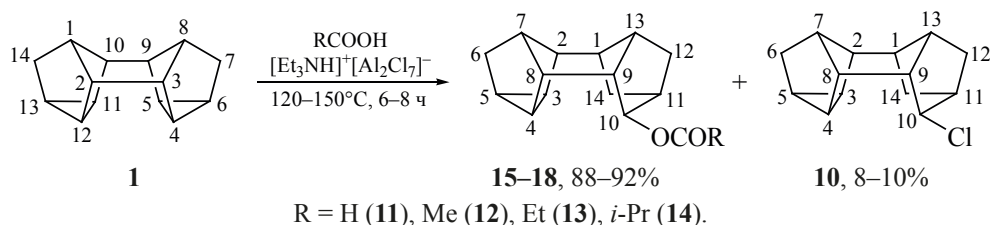
Мольное соотношение субстратов [бинор-S]–[диол]–[ИЖ] = 10:2:1 является оптимальным. Увеличение концентрации ИЖ (3÷5:1) приводит к изменению соотношения продуктов реакции **6–9**:**10** до 2:1, а уменьшение концентрации ИЖ (20:1 и более) способствует снижению конверсии бинора-S **1** до 10% (табл. 1). Выход хлорпроизводного **10** не зависит от природы спирта и условий реакции и составляет 2–10%.

На следующем этапе исследования было интересно выяснить, как поведут себя в реакции с бинором-S **1** под действием ИЖ органические кислоты: муравьиная (**11**), уксусная (**12**), пропионовая (**13**) и масляная (**14**).

Установлено, что ИЖ $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ при температуре 120–150°C в течение 6–8 ч эффективно катализирует ацидолиз бинора-S **1** органическими кислотами с образованием 10-экзо-карбоксихексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадеканов **15–18**. В данном случае реакция проходит с региоизбирательным раскрытием C⁴–C⁵-связи циклопропанового кольца [26].

Максимальная конверсия бинора-S **1** и высокие выходы 10-экзо-карбоксихексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадеканов **15–18** (схема 2) наблюдаются при соотношении **1**–[ИЖ], равном 5:1, при этом увеличения выхода 10-экзо-хлоргексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекана **10** не происходит (табл. 2).

Схема 2.



Соединения **6–9** и **15–18** выделены в индивидуальном виде методом колоночной хроматографии на SiO₂ (элюент петролейный эфир–этилацетат, 10:1).

Строение эфиров **6–9** и **15–18** доказано на основании данных спектров ЯМР ¹H и ¹³C. Так в спектрах ЯМР ¹H эфиров **6–9** имеются характеристические сигналы при 3.35–3.27 м.д., принадлежащие протонам –CH₂O группы. А протоны CH₂–OH группы резонируют при 3.51–3.47 м.д. Сигнал при 3.61–3.59 м.д. принадлежит протонам гидроксильной группы. В спектрах ЯМР ¹³C соединений **6–9** имеются характеристические сигналы C¹⁰-углеродного атома при 83.19–85.46 м.д., а также сигналы углеродных атомов –CH₂O (67.70–68.01 м.д.) и CH₂OH групп (62.77–62.94 м.д.).

В спектрах ЯМР ¹H сложных эфиров **15–18** имеются сигналы при 4.75–4.76 м.д., принадлежащие протону при атоме C¹⁰. А в спектрах ЯМР ¹³C соединений **15–18** имеются характеристические сигналы C¹⁰-углеродного атома при 81.03–81.23 м.д. и 170.86–173.45 м.д. для CO₂R группы.

Таким образом установлено, что неорганическая ИЖ [Et₃NH]⁺–[Al₂Cl₇][–] активно катализирует алколиз бинора-S **1** α,ω -диолами – 1,2-этиленгликолем (**2**), 1,3-пропандиолом (**3**), 1,4-бутандиолом (**4**) и 1,6-гександиолом (**5**) – с образованием 10-экзо-гидроксиалкоксигексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадеканов **6–9** с выхо-

дами 88–98% и ацидолиз органическими кислотами [муравьиной (**11**), уксусной (**12**), пропионовой (**13**) и масляной (**14**)] с образованием 10-экзо-карбоксигексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадеканов **15–18** с выходом 88–92%. Кроме того, на основании данных ЯМР доказано, что реакции проходят с селективным разрывом связи C⁴–C⁵ в молекуле бинора-S **1**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C зарегистрированы на приборе Bruker Avance-III 400 Ascend (Германия) (400 МГц для ¹H и 100 МГц для ¹³C в CDCl₃). Масс-спектры снимали на приборе Shimadzu GCMS-QP2010Plus (Япония) (капиллярная колонка SPB-5 30 м×0.25 мм, газ носитель – гелий, температура программирования от 40 до 300°C со скоростью 8 град/мин, температура испарения 280°C, температура ионного источника 200°C, энергия ионизации 70 эВ). ИК спектры снимали на приборе Bruker Vertex-70v (Германия). Элементный состав образцов определяли на элементном анализаторе фирмы Carlo Erba, модель № 1106 (Италия). Ход реакции и чистоту полученных соединений контролировали методом газо-жидкостной хроматографии на приборе Shimadzu GC-9A, GC-2014 [колонка 2 м×3 мм, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%) на Chromaton N-AW-HMDS, температурный режим от 50 до 270°C со скоростью 8 град/мин, газ-носитель – гелий (47 мл/мин)].

Таблица 2. Реакция бинора-S **1** с органическими кислотами **11–14** под действием ИЖ [Et₃NH]⁺–[Al₂Cl₇][–].

Органическая кислота	Температура, °С	Время, ч	Продукт реакции	Выход, %
Муравьиная (11)	120	8	15	88
Уксусная (12)	120	8	16	89
Пропионовая (13)	150	6	17	90
Масляная (14)	150	6	18	92

Исходные соединения – 1,2-этандиол, 1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол, муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная кислоты – коммерческие реактивы. Перед реакцией их тщательно высушивали по известным методикам [27].

Реакции бинора-S 1 с α,ω -диолами (общая методика). В ампулу в токе аргона загружали 0.04 г (0.1 ммоль) $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$, 0.184 г (1 ммоль) гептацикло[8.4.0.0^{2,12}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}.0^{11,13}]тетрадекана, 0.124–0.236 г (2 ммоль) диола $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ (где $n = 2-4$ и 6). Запаянную ампулу помещали в автоклав, автоклав герметично закрывали и нагревали при 120–150°C в течение 6–8 ч при постоянном перемешивании. После окончания реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры, ампулу вскрывали, реакционную массу фильтровали через слой оксида алюминия (элюент петролейный эфир). Растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Продукты выделяли колоночной хроматографией, силикагель фирмы Astus (0.060–0.200 мм), элюент петролейный эфир–этилацетат, 10:1.

10-экзо-2'-Гидроксиэтоксигексацикло-[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекан (6). Выход 0.162 г (88%), т.кип. 191–192°C (2 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.5422. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3605, 3051, 2936, 1460, 1085. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.95–0.99 м (1H), 1.09–1.15 м (2H), 1.19–1.25 м (2H), 1.29–1.33 м (2H), 1.40–1.45 м (3H), 1.55–1.58 м (2H), 1.75–1.79 м (2H), 1.89–1.94 м (2H), 2.23–2.27 м (2H), 2.75 т (2H), 3.54–3.57 м (1H) 3.58–3.62 м (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 16.22, 16.49, 19.31, 25.63, 26.16, 33.95, 37.07, 39.05, 39.74, 43.46, 46.51, 48.69, 51.63, 71.12, 72.42, 83.97. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 246 (100) $[M]^+$. Найдено, %: С 78.01; Н 9.00. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 78.06; Н 9.06.

10-экзо-3'-Гидроксипропоксигексацикло-[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекан (7). Выход 0.175 г (95%), т.кип. 182–183°C (0.5 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.5413. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3595, 3049, 2960, 1461, 1358, 1092, 824. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.97–0.99 м (1H), 1.11–1.16 м (2H), 1.17–1.23 м (3H), 1.29–1.35 м (3H), 1.41–1.46 м (3H), 1.54–1.57 м (2H), 1.88–1.92 м (2H), 2.23–2.27 м (2H), 2.74–2.77 м (2H), 3.27–3.33 м (2H), 3.49–3.53 м (1H), 3.59–3.65 м (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 15.92, 16.47, 19.36, 24.90, 26.70, 32.31, 33.96, 37.01, 39.20, 39.48,

43.49, 46.53, 48.96, 51.42, 53.41, 67.29, 85.96. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 260 (100) $[M]^+$. Найдено, %: С 78.42; Н 9.29. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 78.51; Н 9.32.

10-экзо-4'-Гидроксибутоксигексацикло-[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекан (8). Выход 0.180 г (98%), т.кип. 193–194°C (1 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.5402. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3601, 3054, 2957, 1461, 1352, 1092, 795. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.94–0.99 м (1H), 1.18–1.22 м (2H), 1.23–1.28 м (2H), 1.29–1.33 м (3H), 1.41–1.46 м (2H), 1.57–1.62 м (3H), 1.72–1.75 м (2H), 1.88–1.94 м (3H), 2.11–2.14 м (3H), 2.24–2.28 м (2H), 3.26–3.32 м (1H), 3.47–3.53 м (1H), 3.59–3.64 м (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.88, 15.46, 15.90, 27.16, 30.42, 30.52, 32.56, 33.62, 34.55, 35.41, 39.38, 43.40, 46.44, 48.76, 51.41, 62.41, 70.78, 85.86. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 274 (100) $[M]^+$. Найдено, %: С 78.86; Н 9.61. $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 78.79; Н 9.55.

10-экзо-6'-Гидроксигексаноксигексацикло-[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекан (9). Выход 0.169 г (92%), т.кип. 211–212°C (0.5 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.5396. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3665, 3053, 2924, 2853, 1462, 1354, 1100, 809, 724. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.95–1.02 т (1H), 1.12–1.15 м (2H), 1.22–1.28 м (3H), 1.31–1.36 м (3H), 1.41–1.46 м (3H), 1.72–1.77 м (3H), 1.86–1.94 м (3H), 2.11–2.18 м (2H), 2.27–2.30 м (3H), 2.74–2.78 м (2H), 3.26–3.33 м (1H), 3.47–3.52 м (1H), 3.61 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.92, 15.48, 19.37, 24.44, 25.99, 26.34, 30.67, 32.65, 33.92, 37.59, 39.04, 39.42, 43.51, 46.49, 48.89, 51.48, 62.77, 62.83, 70.24, 81.46. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 302 (100) $[M]^+$. Найдено, %: С 79.50; Н 10.05. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 79.42; Н 10.00.

Реакции бинора-S 1 с органическими кислотами (общая методика). В ампулу в токе аргона загружали 0.04 г (0.1 ммоль) $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$, 0.184 г (1 ммоль) гептацикло[8.4.0.0^{2,12}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}.0^{11,13}]тетрадекана (1), 0.092–0.264 г (2–3 ммоль) RCOOH (где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9$). Запаянную ампулу помещали в автоклав, автоклав герметично закрывали и нагревали при 120–150°C в течение 6–8 ч при постоянном перемешивании. После окончания реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры, ампулу вскрывали, реакционную массу фильтровали через слой оксида алюминия (элюент петролей-

ный эфир). Растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Продукты выделяли колоночной хроматографией, силикагель фирмы Acgus (0.060–0.200 мм), элюент петролейный эфир–этилацетат, 10:1.

10-экто-Формилоксигексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекан (15). Выход 0.162 г (88%), т.кип. 94–95°C (0.1 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.5396. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2940, 1785, 1324, 1100, 809, 724. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.93–0.97 м (1H), 1.12–1.16 м (1H), 1.23–1.29 м (1H), 1.31–1.36 м (1H), 1.41–1.46 м (2H), 1.72–1.77 м (2H), 1.84–1.90 м (2H), 2.11–2.18 м (2H), 2.27–2.30 м (1H), 2.74–2.78 м (1H), 3.26–3.34 м (1H), 3.47–3.52 м (1H), 3.61 с (1H), 4.71 с (1H). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 15.65, 16.64, 21.35, 32.16, 33.61, 34.47, 37.57, 38.62, 39.71, 43.48, 46.23, 48.67, 51.67, 79.11, 87.28. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 230 (100) [M]⁺. Найдено, %: C 78.31; H 7.94. C₁₅H₁₈O₂. Вычислено, %: C 78.23; H 7.88.

10-экто-Ацетоксигексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекан (16). Выход 0.164 г (89%), т.кип. 119–120°C (0.5 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.5385. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2940, 1790, 1462, 1450, 1354, 1100, 809, 724. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.94–0.98 м (1H), 1.11–1.14 м (1H), 1.24–1.29 м (1H), 1.32–1.36 м (2H), 1.41–1.45 м (2H), 1.74–1.77 м (2H), 1.82–1.88 м (2H), 2.11–2.18 м (2H), 2.27–2.30 м (2H), 2.74–2.78 м (1H), 3.24–3.30 м (1H), 3.46–3.51 м (1H), 3.59 с (1H), 4.68 с (1H). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 15.84, 16.73, 21.47, 30.33, 32.29, 33.66, 34.51, 35.62, 36.67, 39.14, 43.48, 46.23, 48.67, 51.67, 74.11, 170.21. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 244 (100) [M]⁺. Найдено, %: C 78.60; H 8.31. C₁₆H₂₀O₂. Вычислено, %: C 78.65; H 8.25.

10-экто-Пропиоксигексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекан (17). Выход 0.166 г (90%), т.кип. 119–120°C (0.5 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.5379. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2936, 1794, 1468, 1442, 1347, 1095, 801, 754. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.93–0.98 м (1H), 1.12–1.15 м (1H), 1.21–1.27 м (2H), 1.30–1.35 м (3H), 1.40–1.45 м (2H), 1.71–1.77 м (2H), 1.83–1.88 м (2H), 2.13–2.18 м (2H), 2.27–2.31 м (2H), 2.71–2.78 м (1H), 3.25–3.31 м (1H), 3.47–3.52 м (1H), 3.58 с (1H), 4.69 с (1H). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 14.88, 15.01, 15.77, 21.50, 27.58, 30.35, 32.31, 33.67, 34.53, 35.64, 36.68, 40.15, 41.50, 43.19,

45.04, 81.29, 170.25. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 258 (100) [M]⁺. Найдено, %: C 78.96; H 8.66. C₁₇H₂₂O₂. Вычислено, %: C 79.03; H 8.58.

10-экто-Бутироксигексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекан (18). Выход 0.169 г (92%), т.кип. 127–128°C (0.3 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.5371. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2928, 1777, 1463, 1450, 1340, 1088, 793. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.99–1.03 м (1H), 1.11–1.17 м (1H), 1.19–1.24 м (2H), 1.29–1.35 м (3H), 1.39–1.45 м (2H), 1.70–1.75 м (2H), 1.82–1.88 м (3H), 2.13–2.17 м (3H), 2.26–2.31 м (2H), 2.71–2.77 м (1H), 3.25–3.31 м (1H), 3.47–3.52 м (1H), 3.58 с (1H), 4.71 с (1H). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 13.66, 14.83, 15.03, 15.71, 18.49, 30.33, 32.33, 33.65, 34.50, 35.66, 36.54, 36.70, 40.21, 41.49, 43.23, 45.27, 81.03, 173.48. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 274 (100) [M]⁺. Найдено, %: C 79.01; H 8.94. C₁₈H₂₄O₂. Вычислено, %: C 79.37; H 8.88.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки (№ АААА-А19-119022290009-3), при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки России Грантом ФЦП № 2019-05-595-000-058, в рамках Программы для поддержки молодых российских ученых – стипендия Президента Российской Федерации (СП-1601.2018.1). Исследование структуры синтезированных соединений выполнено с использованием оборудования Регионального центра коллективного пользования «Агидель» (Институт нефтехимии и катализа РАН).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Насиров Ф.А., Новрузова Ф.М., Асланбейли А.М., Азизов А.Г. *Нефтехимия*. **2007**, *47*, 339–348. [Nasirov F.A., Novruzova F.M., Aslanbeili A.M., Azizov A.G. *Pet. Chem.* **2007**, *47*, 309–317.] doi 10.1134/S0965544107050015
2. Белецкая И.П., Кустов Л.М. *Усп. хим.* **2010**, *79*, 493–515. [Beletskaya I.P., Kustov L.M. *Russ. Chem. Rev.* **2010**, *79*, 441–461.] doi 10.1070/RC2010v-079n06ABEH004137
3. Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонтов В.А. *Рос. хим. ж.* **2004**, *6*, 13–35. [Kustov L.M., Vasina T.V., Ksenofontov V.A., *Ross. Khim. Zh.* **2004**, *6*, 13–35.]

4. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Пашаева З.Н., Абдуллаева Ф.М., Юсифзаде Ф.Ю., Дадашева С.Д. *Химия в интересах устойчивого развития*. **2015**, *23*, 225–233. doi 10.15372/KhUR20150301
5. Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. *Ионные жидкости в ряду растворителей*. М: МГУ, **2005**, 277.
6. Ratti R. *Adv. Chem.* **2014**, 1–16. doi 10.1155/2014/729842
7. Plechkova N.V., Seddon K.R. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123–150. doi 10.1039/b006677j
8. Ghandi K. *Green Sus. Chem.* **2014**, *4*, 44–53. doi 10.4236/gsc.2014.41008
9. Qiao K., Deng Y., *J. Mol. Catal. A: Chemical.* **2001**, *17*, 81–84. doi 10.1016/s1381-1169(01)00107-8
10. Wilkes J.S., Frye J.S., Reynolds G.F. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3870–3872. doi 10.1021/ic00168a011
11. Xin H., Wu Q., Han M., Wang D., Jin Y. *Appl. Catal., A.* **2005**, *292*, 354–361. doi 10.1016/j.apcata.2005.06.012
12. Sun X.W., Thao S.Q. *Pet. Sci.* **2011**, *8*, 495–501. doi 10.1007/s12182-011-0167-4
13. Kim D.S., Ahn W.S. *Korean J. Chem. Eng.* **2003**, *20*, 39–43. doi 10.1007/bf02697182
14. Boon J.A., Levisky J.A., Pflug J.L., Wilkes J.S. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 480–483. doi 10.1021/jo00354a013
15. Adams C.J., Earle M.J., Seddon K.R. *Chem. Commun.* **1998**, 2097–2098. doi 10.1039/a805599h
16. Xin-hua Y., Min C., Qi-xun, D. Xiao-nong C. *Chem. Eng. J.* **2009**, *146*, 266–269. doi 10.1016/j.cej.2008.09.022
17. Adams C.J., Earle M.J., Seddon K.R. *Chem. Commun.* **1999**, 1043–1044. doi 10.1039/a901302d
18. Yoo K., Namboodiri V.V., Varma R.S., Smimiotis P.G. *J. Catal.* **2004**, *222*, 511–519. doi 10.1016/j.jcat.2003.11.018
19. Zhang J., Huang C., Chen B., Ren P., Pu M. *J. Catal.* **2007**, *249*, 261–268. doi 10.1016/j.jcat.2007.04.019
20. Rongan X., Rui Z., Xianghai M., Zhichang L., Jiaying M., Chunming X. *Pet. Sci.* **2011**, *8*, 219–223. doi 10.1007/s12182-011-0138-9
21. Huang M.Y., Wu J.C., Shieu F.S., Lin J.J. *Fuel.* **2011**, *90*, 1012–1017. doi 10.1016/j.fuel.2010.11.041
22. Huang M.Y., Wu J.C., Shieu F.S., Lin J.J. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1747–1751. doi 10.1016/j.catcom.2009.05.030
23. Khusnutdinov R.I., Mukminov R.R., Aminov R.I., Khalilov L.M., Mescheryakova E.S., Dzhemilev U.M. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 536–538. doi 10.1016/j.tetlet.2014.12.006
24. Olivier-Bourbigou H., Magna L. *J. Mol. Catal.* **2002**, *49*, 182–183. doi 10.21741/9781644900239-7
25. Chabakova A.K., Shchepetova E.V., Abdurakhmanova N.M. *Adv. Curr. Nat. Sci.* **2018**, *12*, 216–226. doi 10.17513/use.37000
26. Аминов Р.И., Хуснутдинов Р.И. *ЖОрХ.* **2019**, *55*, 676–681. [Аминов Р.И., Хуснутдинов Р.И. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 587–591.] doi 10.1134/S0514749219050021
27. Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. *Органические растворители. Физические свойства и методы очистки*. М.: Иностранная литература, **1958**.

Reactions of Binor-S with α,ω -Diols and Organic Acids under the Action of Ionic Liquids

R. I. Aminov*, I. M. Karimova, and R. I. Khusnutdinov

Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS, 4500075, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, pr. Oktyabrya 141
**e-mail: inklab4@gmail.com*

Received May 28, 2020; revised June 5, 2020; accepted June 12, 2020

New methods for the synthesis of previously undescribed 10-*exo*-hydroxyalkoxyhexacyclo[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]tetradecanes and 10-*exo*-carboxyhexacyclo[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]tetradecanes have been developed by the reaction of heptacyclo[8.4.0.0^{2,12}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}.0^{11,13}]tetradecane (binor-S) with α,ω -diols and organic acids under the action of inorganic ionic liquids. The reaction proceeds at 120–150°C for 6–8 h via regioselective cleavage of the cyclopropane C⁴–C⁵ bond in binor-S.

Keywords: alcoholysis, acidoliz, binor-S, α,ω -diols, organic acids, inorganic ionic liquids, catalysis