

КОНДЕНСАЦИЯ ДИАМАНТАН-3-ОНА С МАЛОНОНИТРИЛОМ, МЕТИЛ- И ЭТИЛЦИАНОАЦЕТАТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТОВ FeHY И NiHY БЕЗ СВЯЗУЮЩЕГО

© 2021 г. Р. И. Хуснутдинов*, Н. А. Щаднева, Ю. Ю. Маякова, Р. И. Аминов

*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
Россия, 450075 Уфа, просп. Октября, 141
e-mail: inklab4@gmail.com

Поступила в редакцию 12.02.2021 г.

После доработки 24.02.2021 г.

Принята к публикации 25.02.2021 г.

Установлено, что железо- и никельсодержащие микро-, мезо- и макропористые цеолиты FeHY и NiHY без связующего – эффективные катализаторы конденсации диамантан-3-она с малонитрилом, метил- и этилцианоацетатами при 40°C в течение 5 ч с образованием продуктов конденсации с выходом 94–98%.

Ключевые слова: диамантан-3-он, малонитрил, метил- и этилцианоацетаты, цеолитный катализатор, железо, никель

DOI: 10.31857/S0514749221060100

ВВЕДЕНИЕ

Конденсация карбонильных соединений с соединениями, содержащими активированную метиленовую группу, известная как реакция Кнёвенагеля, широко используется для конструирования новой С=C-связи [1]. Продукты конденсации по Кнёвенагелю служат прекурсорами для синтеза лекарственных препаратов, парфюмерных, косметических средств, гербицидов и инсектицидов [2–5].

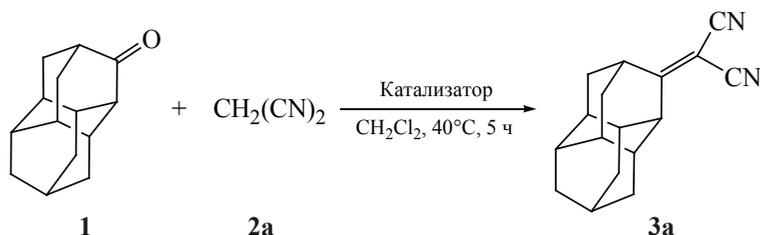
Реакция Кнёвенагеля проходит в присутствии катализаторов. В качестве катализаторов конденсации использовали вторичные и третичные амины, пиперидин, пиридин и их соли [6, 7]. Установлено, что эффективными катализаторами реакции Кнёвенагеля могут служить ионные жидкости [8, 9], фосфат циркония, силикагели с привитыми на поверхности аминами, цеолиты, допированные карбонатами щелочных металлов [10].

Согласно [11, 12], конденсацию кетонов и альдегидов с малонитрилом и этилцианоацетатом с образованием алкилиден-, циклоалкилиденмалонитрилов и алкилиденцианоацетатов катализуют системы Mo(CO)₆-пиридин, Mo(CO)₆-морфолин и VO(acac)₂-пиридин.

В качестве соединений с активированной метиленовой группой в реакции Кнёвенагеля наиболее часто используют малонитрил и этилцианоацетат. Изучению конденсации этилцианоацетата с альдегидами посвящено значительное количество исследований. Однако сообщения об аналогичных реакциях этилцианоацетата с кетонами немногочисленны. В частности, в литературе нам не удалось найти сведения о вовлечении в реакцию конденсации с малонитрилом и этилцианоацетатом диамантан-3-она.

Цель настоящей работы – разработка эффективных цеолитных катализаторов конденсации малонитрила, метил- и этилцианоацетатов с диамантан-3-оном (1).

Схема 1



Катализатор: NiHY (5 масс %)–пиридин (1 масс %) 98%
 FeHY (5 масс %)–пиридин (1 масс %) 84%

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам испытаний цеолитов микро-, макро- и мезопористой структуры без связующего NaY, 0.94HY, NaHY, LiHY, FeHY и NiHY установлено, что эффективные катализаторы конденсации диамантан-3-она с малонитрилом и этилцианоацетатом – FeHY и NiHY. Катализаторы FeHY и NiHY приготовлены согласно [13–15] пропиткой микро-, макро- и мезопористого цеолита без связующего 0.94HY с помощью Fe(NO₃)₃·9H₂O и Ni(NO₃)₂·6H₂O с последующей термообработкой при 450°C (3 ч). Полученные таким методом образцы содержат 5% Fe₂O₃ и 5% NiO, содержание Na₂O в цеолите NaHY – 11.5%, Li₂O в цеолите LiHY – 2.9%.

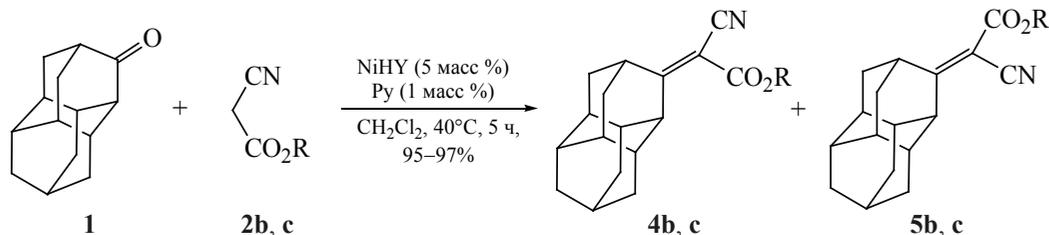
Диамантан-3-он (**1**) и малонитрил (**2a**) имеют твердое агрегатное состояние, поэтому конденсацию с их участием проводили в растворителе. Наиболее удобный растворитель для данной реакции – хлористый метилен. Он инертен по отношению к диамантан-3-ону и малонитрилу и легко удаляется из реакционной массы. Умеренную активность в конденсации диамантан-3-она (**1**) с ма-

лонитрилом проявили цеолиты в H-форме: HY, NaHY, LiHY (см. таблицу). Более высокая активность в указанной реакции характерна для цеолитных композиций FeHY и NiHY. Так, конденсация соединений **1** и **2a** в присутствии FeHY (5 масс %) при температуре 40°C в течение 10 ч при мольном соотношении реагентов [1]–[2a]–[FeHY] = 1:1:5 масс % проходит с образованием (диамантан-3-илиден)малонитрила (**3a**) с выходом 72%. При добавлении к FeHY пиридина (1 масс %) происходит увеличение выхода продукта **3a** до 84%. Более высокую активность в исследованной реакции проявил NiHY, в присутствии которого выход соединения **3a** составил 95%. В присутствии каталитической системы NiHY (5 масс %)–пиридин (1 масс %) реакция завершается за 5 ч. Выход соединения **3a** при этом количественный. Ход реакции контролировали методом газо-жидкостной хроматографии (схема 1).

В холостом опыте с использованием в качестве катализатора пиридина (20 масс %) выход продукта **3a** составил 12%.

В выбранных условиях в конденсацию с соединением **1** в присутствии NiHY–пиридин активно

Схема 2



Выход
4b + 5b = 97%
4c + 5c = 95%

R = CH₃ (**b**), CH₂CH₃ (**c**).

вступают метил- **2b** и этилцианоацетаты **2c**, приводя к смеси стереоизомеров **4b**, **5b** и **4c**, **5c** в соотношении 1:1 с общим выходом 95–97%. Изомеры **4b**, **5b**, а также **4c**, **5c** практически не отличаются по физико-химическим свойствам, поэтому они охарактеризованы в виде смеси (схема 2).

Наши попытки вовлечь в реакцию в типичных условиях малоновый эфир не привели к успеху. Инертность $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$ можно объяснить низкой кислотностью, его pK_a составляет 13.5. Малонитрил, метилцианоацетат и этилцианоацетат – более сильные $\text{C}=\text{N}$ -кислоты с pK_a 11.0, 2.75 и 3.19 соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакции, чистотой полученных соединений осуществляли методом газожидкостной хроматографии на приборе Shimadzu GC-9A, GC-2014 (Япония), колонка 2 м×3 мм, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%) на носителе Chromaton N-AW-HMDS, температурный режим от 50 до 270°C (8 град/мин), газ-носитель – гелий (47 мл/мин).

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на приборе Bruker Avance-400 (Германия) (100.62 МГц) в CDCl_3 . Масс-спектры снимали на приборе Shimadzu GCMS-QP2010Plus (Япония), капиллярная колонка SPB-5, 30 м×0.25 мм, газ-носитель – гелий, температура от 40 до 300°C (8 град/мин), температура испарения 280°C, энергия ионизации 70 эВ. Элементный состав образцов определяли на элементном анализаторе Carlo Erba 1106 (Италия).

Исходные соединения получали по методикам: диамантан [16], диамантан-3-он [17]; малонитрил, метил- и этилцианоацетаты – коммерческие реагенты («Acros»), хлористый метилен (х.ч., «Компонент-Реактив», Россия), которые предварительно перегоняли или перекристаллизовывали. Катализаторы FeHY и NiHY получали из микро-, мезо- и макропористых цеолитов NaY и HY по методикам [13–15].

Взаимодействие диамантан-3-она с малонитрилом, метил- и этилцианоацетатами под действием цеолита NiHY (общая методика). В стеклянный реактор объемом 30 мл, снабженный обратным холодильником и термометром, помещали цеолитный катализатор NiHY (5 масс %), лиганд

(пиридин, 1 масс %), 10 ммоль диамантан-3-она, 10 ммоль малонитрила (или метилцианоацетата, или этилцианоацетата), 5 мл хлористого метилена. Реакционную смесь перемешивали при 40°C в течение 5 ч. По окончании реакции реактор охлаждали, реакционную массу фильтровали через слой силикагеля [элюент хлороформ–гексан (1:3)], растворитель отгоняли, остаток перекристаллизовывали из этанола. Выходы приведены в расчете на выделенный продукт.

(Диамант-3-илиден)малонитрил (3a). Выход 98%, т.субл. 88°C (2 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 24.95 (C^9), 30.33 ($\text{C}^{8,13}$), 35.99 ($\text{C}^{6,12}$), 36.18 ($\text{C}^{1,7}$), 36.48 ($\text{C}^{5,14}$), 37.28 (C^{11}), 38.79 (C^{10}), 44.42 (C^4), 47.84 (C^2), 76.80 (C^{15}), 111.81 (CN), 111.88 (CN), 188.05 (C^3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 250 (100) [M] $^+$, 235 (5), 221 (5), 208 (3), 194 (4), 168 (5), 154 (4), 145 (5), 128 (5), 115 (10), 107 (12), 91 (19), 79 (17), 67 (7), 53 (5), 41 (15). Найдено, %: C 81.23; H 6.95; N 11.82. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$. Вычислено, %: C 81.56; H 7.25; N 11.19. M 250.338.

(Диамант-3-илиден)метилцианоацетат (4b, 5b). Общий выход 97%, т.субл. 82°C (4 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д., [(Диамант-3E-илиден)метилцианоацетат (**4b**)]: 27.45 (C^9), 30.45 ($\text{C}^{8,13}$), 35.31 ($\text{C}^{1,7}$), 35.88 ($\text{C}^{6,12}$), 36.38 ($\text{C}^{5,14}$), 37.58 (C^{11}), 38.81 (C^{10}), 47.24 (C^2), 50.31 (C^4), 53.35 (CH_3), 103.33 (C^{15}), 119.07 (CN), 162.28 ($\text{C}=\text{O}$), 188.05 (C^3); [(диамант-3Z-илиден)метилцианоацетат (**5b**)]: 27.45 (C^9), 30.45 ($\text{C}^{8,13}$), 35.31 ($\text{C}^{1,7}$), 35.88 ($\text{C}^{6,12}$), 36.38 ($\text{C}^{5,14}$), 37.58 (C^{11}), 38.81 (C^{10}), 46.91 (C^4), 47.28 (C^2), 53.35 (CH_3), 103.15 (C^{15}), 114.49 (CN), 162.18 ($\text{C}=\text{O}$), 180.45 (C^3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 283 (100) [M] $^+$, 253 (2.6), 252 (14.7), 251 (16), 238 (3.3), 223 (17), 189 (4), 91 (29.6), 79 (23.5), 41 (20). Найдено, %: C 75.72; H 5.15; N 4.19. $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 76.29; H 7.47; N 4.94. M 283.364.

(Диамант-3-илиден)этилцианоацетат (4c, 5c). Общий выход 95%, т.субл. 86°C (5 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д., [(Диамант-3E-илиден)этилцианоацетат (**4c**)]: 13.43 (CH_3), 27.52 (C^9), 30.48 ($\text{C}^{8,13}$), 34.33 ($\text{C}^{1,7}$), 34.68 ($\text{C}^{6,12}$), 36.06 ($\text{C}^{5,14}$), 36.58 (C^{11}), 38.81 (C^{10}), 40.67 (C^4), 47.27 (C^2), 64.59 (OCH_2), 103.63 (C^{15}), 115.17 (CN), 160.88 ($\text{C}=\text{O}$), 178.05 (C^3); [(диамант-3Z-илиден)этилцианоацетат (**5c**)]: 13.55 (CH_3), 27.52 (C^9), 30.48

(C^{8,13}), 34.33 (C^{1,7}), 34.68 (C^{6,12}), 36.08 (C^{5,14}), 36.58 (C¹¹), 38.52 (C⁴), 38.81 (C¹⁰), 47.27 (C²), 61.34 (OCH₂), 100.45 (C¹⁵), 114.59 (CN), 160.98 (C=O), 176.74 (C³). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 297 (100) [M]⁺, 269 (25), 252 (20), 251 (8), 223 (12), 184 (2), 168 (3), 144 (5), 129 (6), 105 (8), 91 (19), 79 (15), 67 (5), 55 (6), 41 (12). Найдено, %: C 75.92; H 7.15; N 4.19. C₁₉H₂₃NO₂. Вычислено, %: C 76.73; H 7.80; N 4.71. *M* 297.391.

ВЫВОДЫ

Железо- и никельсодержащие цеолиты FeHY и NiHY, активированные пиридином, – эффективные катализаторы конденсации малонитрила, метил- и этилцианоацетатов с диамантан-3-оном по Кнёвенагелю, приводящей к (диамант-3-илиден)малонитрилу и (диамант-3-илиден)цианоацетатам с высокими выходами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России. грант ФЦП № 2019-05-595-00-058.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Beurden K., Koning S., Molendijk D., Schijndel J. *Green Chem. Lett. Rev.* **2020**, *13*, 349–364. doi 10.1080/17518253.2020.1851398
- Heravi M.M., Janati F., Zadsirjan V. *Monatsh. Chem.* **2020**, *151*, 439–482. doi 10.1007/s00706-020-02586-6
- Molnar M., Brahmanhatt H., Rastija V., Pavic V., Komar M., Karnas M., Babic J. *Molecules*. **2018**, *23*, 1897–1912. doi 10.3390/molecules23081897
- Ali G.M.E., Ibrahim D.A., Elmetwali A.M., Ismail N.S.M. *Bioorg. Chem.* **2019**, *86*, 1–14. doi 10.1016/j.bioorg.2019.01.008
- Ramireddy N., Abbaraju S., Zhao C.G. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6792–6795. doi 10.1016/j.tetlet.2011.10.040
- Schijndel J., Canalle L.A., Molendijk D., Meuldijk J. *Green Chem. Lett. Rev.* **2017**, *10*, 404–411. doi 10.1080/17518253.2017.1391881
- Shirini F., Daneshva N. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 110190–110205. doi 10.1039/c6ra15432h
- Ying A., Lio L., Wu G., Chem X., Ye W., Chen J., Zhang K. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2009**, *25*, 876–881.
- Pandolfi F., Feroci M., Chiarotto I. *ChemistrySelect.* **2018**, *3*, 4745–4749. doi 10.1002/slct.201800295
- Elhamifar D., Kazempoor S. *J. Mol. Catal. Chem.* **2016**, *417*, 74–81. doi 10.1016/j.molcata.2016.01.001
- Хуснутдинов Р. И., Щаднева Н. А., Маякова Ю. Ю., Ошнякова Т. М., Джемилев У. М. *Изв. АН. Сер. хим.* **2013**, *62*, 682–685. [Khusnutdinov R.I., Shchadneva N.A., Mayakova Yu.Yu., Oshnyakova T.M., Dzhe-milev U.M. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2013**, *62*, 683–686.] doi 10.1007/S11172-013-0092-3
- Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., Маякова Ю.Ю. *ЖОХ.* **2018**, *88*, 375–381. [Khusnutdinov R.I., Shchadneva N.A., Mayakova Yu.Yu. *Russ. J. Gen. Chem.* **2018**, *88*, 403–409.] doi 10.1134/S1070363218030052
- Кутепов Б.И., Травкина О.С., Павлова И.Н., Хазипова А.Н., Григорьева Н.Г., Павлов М.Л. *ЖПХ.* **2015**, *88*, 70–77. [Kutepov B.I., Travkina O.S., Pavlova I.N., Khazipova A.N., Grigor'eva N.G., Pavlov M.L. *Russ. J. Appl. Chem.* **2015**, *88*, 65–71.] doi 10.1134/S1070427215010103
- Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., Khazipova A.N., Danilova I.G., Grigoreva N.G., Narender N., Pavlov M.L., Kutepov B.I. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 32581–32590. doi 10.1039/C7RA04742H
- Павлов М.Л., Травкина О.С., Кутепов Б.И., Павлова И.Н., Басинова Р.А., Хазипова А.Н. Пат. 2456238 (2012). РФ. *Б.И.* **2012**, № 20.
- Аминов Р.И., Хуснутдинов Р.И. *ЖОрХ.* **2017**, *53*, 1845–1847. [Aminov R.I., Khusnutdinov R.I. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 1881–1883.] doi 10.1134/S107042801712017X
- Fokin A.A., Zhuk T.S., Pashenko A.E., Dral P.O., Gunchenko P.A., Dahl J.E.P., Carlson R.M.K., Koso T.V., Serafin M., Schreiner P.R. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3068–3071. doi 10.1021/ol901089h

Condensation of Diamantan-3-one with Malononitrile, Methyl and Ethyl Cyanoacetates in Presence of Binger-free FeHY and NiHY Zeolite

R. I. Khusnutdinov*, N. A. Shchadneva, Yu. Yu. Mayakova, and R. I. Aminov

*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences,
prosp. Oktyabrya, 141, Ufa, 450075 Russia
e-mail: inklab4@gmail.com

Received February 12, 2021; revised February 24, 2021; accepted February 25, 2021

Iron- and nickel-containing micro-, meso- and macroporous zeolites FeHY and NiHY are an effective catalysts for the condensation of diamantan-3-one with malononitrile, methyl- and ethyl cyanoacetates under the conditions: 40°C, 5 h, with the formation of condensation products with a yield of 84–98% have been found.

Keywords: diamantan-3-one, malononitrile, methyl and ethyl cyanoacetates, zeolite catalyst, iron, nickel