

УДК 547.492 : 542.934.2

## НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ОБЛАСТИ ГИДРАТАЦИИ НИТРИЛОВ

*Зильберман Е. Н.*

Рассмотрены достижения в области гидратации нитрильных лигандов в комплексных соединениях с различными центральными ионами, использования комплексных соединений в качестве гомогенных катализаторов гидратации нитрилов, присоединения воды к нитрильной группе в присутствии оксида марганца (IV) и других оксидов металлов, а также катализаторов, содержащих металлическую медь и другие металлы. Обсуждены условия получения амидов, влияние строения исходных веществ на направление реакции и на побочные превращения, сопровождающие гидратацию, схемы реакций и практическое значение отдельных путей превращения нитрилов в амиды.

Библиография — 123 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1548
II. Гидратация с получением координационно связанных амидов . . . . .	1548
III. Гомогенно-катализическая гидратация . . . . .	1554
IV. Гетерогенно-катализическая гидратация . . . . .	1557

### I. ВВЕДЕНИЕ

Для получения амидов карбоновых кислот очень часто используется гидратация соответствующих нитрилов. Классические способы гидратации основаны на взаимодействии нитрилов с водой и хлористым водородом, серной кислотой или другими минеральными кислотами, а также на реакции нитрилов с пероксидом водорода в водной щелочи. Эти и некоторые другие способы, подробно рассмотренные в монографии [1], охватывающей литературу, в основном, по 1970 г. не утратили своего значения в настоящее время. Однако в минувшие 10—12 лет был предложен и быстро развивается ряд принципиально новых путей превращения нитрилов в амиды. Так, достигнуты успехи при гидратации координационно связанных нитрилов; осуществлена и совершенствуется гомогенно-катализическая гидратация с применением в качестве катализаторов, главным образом, комплексных соединений; особенно существенные результаты получены при жидкофазной гетерогенно-катализической гидратации нитрилов на некоторых оксидах металлов или металлах, что, в частности, уже позволило организовать крупнотоннажные производства акриламида гидратацией акрилонитрила на катализаторах, содержащих металлическую медь [2].

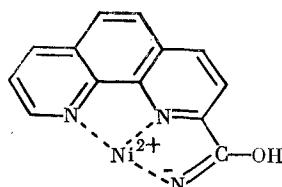
В данном обзоре рассмотрено современное состояние этих вопросов, причем в основном использована литература до 1982 г.

### II. ГИДРАТАЦИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ КООРДИНАЦИОННО СВЯЗАННЫХ АМИДОВ

Химия комплексных соединений, содержащих молекулы нитрилов, во внутренней сфере, привлекает значительное внимание [3]. В этих комплексах, как правило, имеет место *n*-координирование нитрилов с центральным ионом, но в отдельных случаях образуются и  $\pi$ -комплексы. Координирование нитрилов резко повышает их электрофильную реакционную способность [3].

Гидратация координационно связанных нитрилов с получением координационно связанных амидов была впервые изучена на примере пиридиновых соединений, содержащих цианогруппу в положении 2, очевидно, в связи с тем, что образующиеся амиды, как бидентатные лиганды, дают относительно стабильные комплексы со многими ионами, и в том числе с двухвалентными ионами кобальта, никеля, меди, цинка; в то же время комплексы на основе этих ионов с монодентатными амидными лигандами весьма нестабильны.

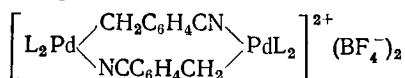
Гидратация 2-циан-1,10-фенантролина уже при комнатной температуре сильно ускоряется солями меди (II), а также никеля (II) и цинка [4]. Из образующихся продуктов реакции обработкой денатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты с количественным выходом выделяется 1,10-фенантролин-2-карбоксамид. Для гидратации в присутствии солей никеля были изучены кинетика и механизм реакции и показано, что она имеет первый порядок по комплексу иона металла с субстратом и первый порядок по гидроксид-ионам. Константа скорости второго порядка для реакции, катализируемой  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\sim 10^7$  раз больше, чем для гидратации в той же основной среде, в отсутствие ионов металла. Это ускорение обусловлено значительным изменением энтропии активации (от  $-50$  в отсутствие никеля до  $+59$  Дж/моль·К в его присутствии). Согласно предложенному механизму нитрил и  $\text{Ni}^{2+}$  образуют комплекс, в котором CN-группа расположена близко от атома металла, но не координирована с ним; эта группа подвергается атаке ионом  $\text{OH}^-$  с получением комплекса, в котором  $\text{Ni}^{2+}$  взаимодействует уже с тремя атомами азота:



Положительная энтропия активации, по-видимому, связана с тем, что при образовании переходного состояния координированная молекула воды вытесняется из исходного никелевого комплекса и происходит значительная десольватация нуклеофилла. Приведенной схеме отдается предпочтение перед альтернативной схемой, согласно которой нитрильная группа подвергается нуклеофильной атаке не свободным ионом  $\text{OH}^-$ , а гидроксогруппой, координированной на центральном ионе [4, 5]. Следует отметить, что дальнейший гидролиз образующегося 1,10-фенантролин-2-карбоксамида также ускоряется в присутствии солей  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  и  $\text{Zn}$ , но в значительно меньшей степени, чем гидратация нитрила [4].

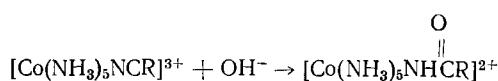
2-Цианипиридин, координированный на меди (II) или никеле (II), при нагревании в водных растворах с большой скоростью гидратируется до пиридин-2-карбоксамида, который остается связанным с ионом металла в виде хелатного соединения [6]. Аналогично протекает гидратация комплексов 2-циан-8-оксихинолина с  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$  и  $\text{Cu}(\text{II})$ . По своим кинетическим особенностям реакция мало отличается от выше рассмотренной гидратации координационно связанного 2-циан-1,10-фенантролина. И здесь резкое увеличение скорости при переходе от свободного нитрила к координированному связано с ростом энтропии активации — от  $-113$  до  $-4$  в никелевом и  $-13$  Дж/моль·К в кобальтовом комплексе (при неизменной энталпии активации) [7, 8].

Нитрильная группа бидентатно координированного на платине (II) [9] и палладии (II) [10] о-цианбензильного лиганда в комплексах типа

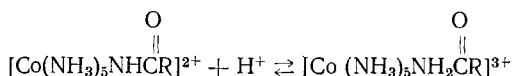


где  $L_2$  —  $2PPh_3$ , 1,2-бис(фенилфосфино)этилен или 1,2-бис(фенилфосфино)этан подвергается гидратации при  $50^\circ$  в водноацетоновом растворе. Считается [9], что реакция начинается с нуклеофильного замещения координированной цианогруппы водой, после чего происходит внутримолекулярное взаимодействие воды, координированной на центральном ионе, с занимающим *цикло*-положение циансодержащим лигандом. Обработкой димерных карбоксамидокомплексов соляной кислотой получили о-толуайд и комплексы типа  $PtL_2Cl_2$ .

Трехвалентный кобальт образует с амидами значительно более стабильные комплексы, чем рассмотренные выше двухвалентные металлы. При этом значительной устойчивостью отличаются даже комплексы с амидами, не содержащими группировок, способных образовать дополнительную координационную связь с центральными ионами; поэтому различные нитрильные комплексы на основе  $Co(III)$  оказались удобными объектами для детального исследования гидратации. Реакция впервые [11] была осуществлена с пентаамминкобальтовыми комплексами, содержащими в качестве лигандов бензонитрил, 3- и 4-оксибензонитрил:



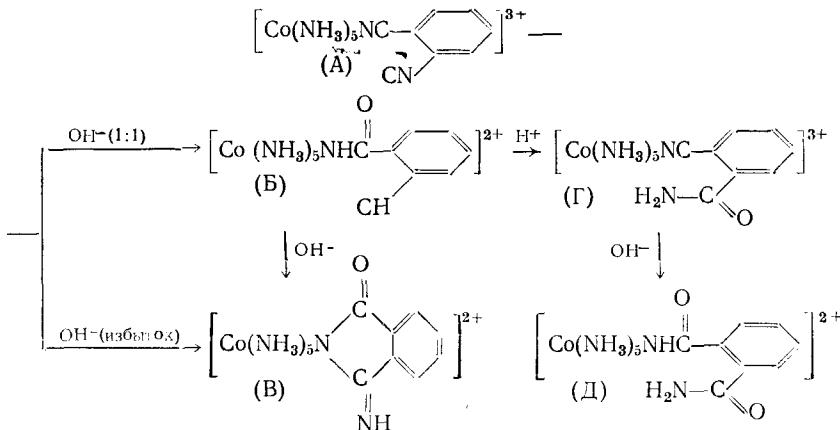
В кислой среде эти комплексы обратимо протонируются:



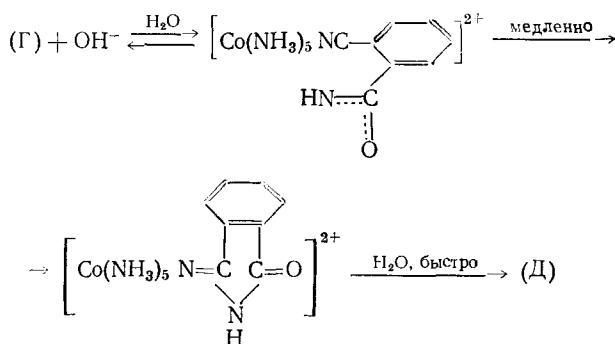
Аналогично протекает реакция и при использовании пентаамминкобальтовых комплексов с 3- и 4-циан-, 4-ацетил-, 3- и 4-формилзамещенными бензонитрилами, а также с 2-, 3- и 4-цианпиридинами [12, 13]. Кинетика реакции гидратации описывается уравнением второго порядка — первого по комплексам и первого по гидрооксид-ионам. (При гидратации координационно связанных формилбензонитрилов кинетика гидратации осложняется параллельно протекающей равновесной реакцией присоединения ионов  $OH^-$  к карбонильной группе [12].) *n*-Координирование бензонитрилов с  $Co^{3+}$  позволяет повысить константы скорости их гидратации в  $10^6$ — $10^7$  раз. При этом значения констант скоростей растут по мере увеличения электроноакцепторной способности заместителей в бензонитриле. Активационные параметры гидратации координированных бензонитрилов [11, 12]:  $\Delta H^\# = 51,5$ — $69,1$  кДж/моль,  $\Delta S^\# = -31 \div +21$  Дж/моль·К. Эти значения  $\Delta S^\#$  значительно больше, чем  $\Delta S^\#$  при гидратации некоординированных бензонитрилов.

Нитрильная группа гидратируется в мягких условиях и с высокими выходами также в пентаамминкобальтовых (III) комплексах с ацетонитрилом [14] и акрилонитрилом [15].

Существенное влияние на ход гидратации нитрила, координированного на переходном металле, могут оказывать соседние функциональные группы. В частности, интересные результаты получены при гидратации 1,2-дицианбензола, координированного на  $Co(III)$  [16]. Пентаамминкобальтовый комплекс динитрила (A) реагирует со стехиометрическим количеством основания, образуя комплекс цианбензамида (B), который в избытке основания циклизуется в комплекс 1-оксо-3-иминоизоиндолина (B'). Координирование, резко ускоряющее реакцию (A) +  $OH^- \rightarrow$  (B), очень мало влияет на скорость циклизации. В кислой среде комплекс (B) подвергается внутримолекулярной перегруппировке с образованием комплекса (Г), в котором на кобальте координированы нитрильная группа, а амидная группа свободна. Этот нитрильный комплекс в присутствии основания гидратируется во фталамидный комплекс (Д). Константа скорости последней реакции в  $10^3$  раза больше константы скорости реакции (A) +  $OH^- \rightarrow$  (B).



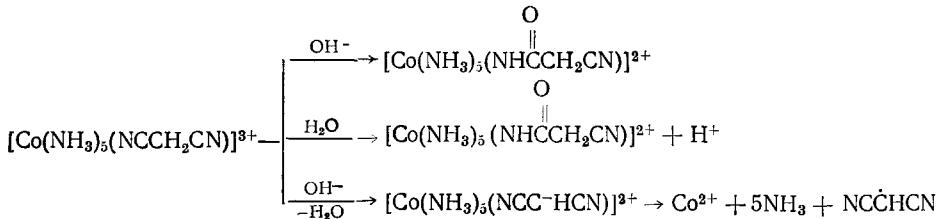
Подробное изучение кинетики гидратации координированных дицианбензолов и 2-цианбензамида позволило уточнить механизм катализа гидратации нитрильной группы под действием соседней карбоксамидной группы в комплексе (Г) [17]. Поскольку скорость гидратации 1,2-дицианбензола всего в ~3 раза больше скорости гидратации 1,3- и 1,4-дицианбензолов, сделан вывод о том, что *o*-нитрильная группа влияет на реакционную способность координированной CN-группы в комплексе (А) только благодаря своей электроноакцепторной способности. Значительное же ускорение реакции в комплексе (Г) под действием менее электроноакцепторной *o*-карбоксамидной группы указывает на то, что эта группа влияет на гидратацию по другому механизму. Энтропия активации гидратации в комплексе (А) (+4 Дж/моль·К) такого же порядка, что и для других комплексов с нитрилами в составе внутренней сферы ( $-31 \div +21$  Дж/моль·К); в то же время энтропия активации гидратации в комплексе (Г) необычно высока (+184 Дж/моль·К). На основании этих данных и учитывая, что гидратация CN-группы в комплексе (Г) катализируется специфически OH<sup>-</sup>-ионами, предложена схема реакции, в соответствии с которой вначале происходит депротонирование амидной группы, а затем внутрисферная нуклеофильная атака на CN-группу с получением изоиндольного гетероцикла, который легко гидролизуется в соединение (Д):



Согласно [17] высокое значение  $\Delta S^\ddagger$  обусловлено десольватацией как OH<sup>-</sup>-иона, так и карбоксамидного аниона, наряду с частичной нейтрализацией заряда при циклизации. Таким образом, большая скорость гидратации CN-группы в комплексе (Г) объясняется сочетанием эффекта координации и катализа под действием *o*-карбоксамидной группы.

Координация нитрилов приводит не только к повышению электрофильной реакционной способности CN-группы, но также к значительному увеличению подвижности  $\alpha$ -водородных атомов нитрильного лиганда. В условиях гидратации координированного ацетонитрила в щелочной среде это выражается в протекающем параллельно обмене протонов метильной группы [14]. Координация малононитрила, циануксусной

кислоты и ее этилового эфира на пентаамминкобальте (III) приводит к столь резкому увеличению кислотности этих соединений, что в щелочных водных растворах быстро устанавливается равновесие между исходными комплексами и комплексами, содержащими депротонированную метиленовую группу. В этих системах исходные комплексы гидратируются под действием как ионов  $\text{OH}^-$ , так и воды, а в координированных карбанионах происходит смещение электрона с образованием иона  $\text{Co(II)}$  и соответствующего свободного радикала [15, 18]:

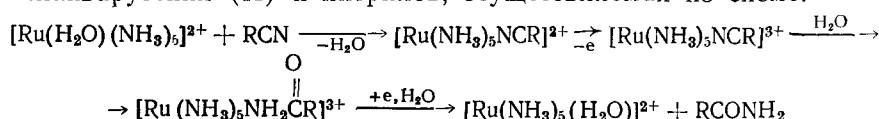


Свободные радикалы, образующиеся в результате превращения лигандов в нейводной среде, инициируют полимеризацию акриловых мономеров и стирола [15].

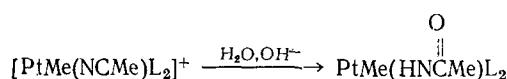
В работах [19—21] описана гидратация нитрилов, связанных в виде лигандов с центральным ионом пентаамминокомплексов на основе металлов платиновой группы. Реакция в слабощелочных растворах протекает с большой скоростью, пропорциональной концентрации как комплекса, так и ионов  $\text{OH}^-$ . Пентаамминрутениевые (III) комплексы ацетонитрила и бензонитрила гидратируются в  $\sim 10^8$  раз быстрее, чем несвязанные нитрилы, и в  $\sim 10^2$  раз быстрее, чем пентаамминродиевые (II) комплексы тех же нитрилов. В соответствующем  $\text{Ru(II)}$ -комплексе ацетонитрила реакция протекает в  $\sim 10^6$  раз медленнее, чем в  $\text{Ru(III)}$ -комплексе. Высокая реакционная способность комплекса рутения (III) объясняется тем, что ион  $\text{Ru(III)}$ , являясь сильным  $\pi$ -акцептором, стабилизирует отрицательный заряд, образующийся на лиганде в результате атаки гидроксидного аниона на атом углерода нитрильной группы. Сравнительно низкая реакционная способность комплекса рутения (II) связана с тем, что в данном случае центральный ион — слабый  $\pi$ -акцептор. Найдено, что при гидратации в очень слабощелочной среде ( $\text{pH} 8—9$ ) комплекс  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NCPh}]^{3+}$  в небольшой степени подвергается побочному превращению — диспропорционированию в комплексы  $\text{Ru(II)}$  и  $\text{Ru(IV)}$  [20]. Согласно [22, 23], этиловый эфир циануксусной кислоты и  $\alpha\beta$ -насыщенные нитрилы, координированные на  $\text{Ru(III)}$ , также гидратируются в соответствующие амиды.

Были определены [21] константы скорости реакции родий(III)- и иридий(III)-пентаамминокомплексов бензонитрила с  $\text{OH}^-$ -ионами. Сравнение с реакцией такого же комплекса кобальта (III) в аналогичных условиях [11] показало, что константы скорости убывают в ряду  $\text{Co} > > \text{Rh} > \text{Ir}$ , т. е. в гомологической серии комплексов с одинаковым распределением электронов в достраивающейся оболочке центрального иона реакционная способность убывает по мере увеличения радиуса этого иона. Этим подтверждается существенное влияние электростатического притяжения между центральным ионом и нитрильным лигандом на способность последнего подвергаться нуклеофильной атаке [21].

Вследствие высокой стабильности комплексов  $\text{Co(III)}$ ,  $\text{Ru(III)}$  и других трехвалентных металлов [22—25] с амидами карбоновых кислот, для выделения свободных амидов центральный ион в этих комплексах приходится восстанавливать до двухвалентного, в результате чего получаются значительно менее устойчивые комплексы. Предложена [22—24] также методика получения амидов из трифторацетата пентаамминаквартения (II) и нитрилов, осуществляемая по схеме:

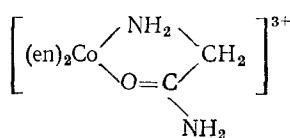


Описано присоединение воды к ацетонитрилу и бензонитрилу, координированным на Pt(II) в *транс*-ацетонитрил-бис(трифенилфосфино)-метилплатиновом катионном комплексе в щелочной среде [26]. Позднее [27] были получены аналогичные результаты, исходя из таких же комплексов, но с другими третичными фосфиновыми лигандами:



Взаимодействие  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  с ацетонитрилом в сочетании с окислением центрального иона кислородом приводит к получению ацетамидного комплекса Pt(IV). Предполагается [28], что реакция идет через промежуточное образование комплексов  $[\text{Pt}(\text{NCMe})\text{Cl}_3]^-$  и  $\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})\text{Cl}_2$ .

Представляют интерес работы по изучению гидратации нитрильной группы, которая входит во внутреннюю сферу комплексного соединения, но непосредственно не связана с центральным ионом. В работе [29] показано, что в комплексе *цикло*- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CN})]^{3+}$  в нейтральной и щелочной среде гидратируется CN-группа аминоацетонитрильного лиганда и образуется пятичленное хелатное соединение:



Реакция рассматривается как внутрикомплексная, с гидратацией молекулой воды, координированной на ионе кобальта. В аналогичном комплексе на основе 3-аминопропионитрила в тех же условиях гидратация не идет и, следовательно, соответствующее шестичленное хелатное соединение не образуется. В кислой среде гидратируются комплексы обоих нитрилов, но первый в  $\sim 10^5$  раз быстрее. Присутствие ионов ртути (II) позволяет увеличить скорость гидратации аминоацетонитрильного и 3-аминопропионитрильного лигандов в одинаковой степени (в  $\sim 10^7$  раз). Различное поведение при гидратации аминоацетонитрила и 3-амино-пропионитрила, входящих в состав комплекса, указывает на то, что принадлежность нитрила и воды к одной координационной сфере не является достаточным условием для протекания внутрикомплексной гидратации; необходимо также соответствующее расположение реагирующих групп в пространстве, (в рассматриваемом случае — возможность образования пятичленного хелатного соединения). Сочетание ускоряющего действия, вызванного возможностью хелатирования, и наличия ионов ртути, в целом, позволяет увеличить скорость гидратации в нейтральной среде в  $10^{15}$ — $10^{18}$  раз. Катализ ионами ртути (II) объясняется тем, что они образуют комплекс с нитрильной группой, оттягивая на себя электронную плотность; это облегчает нуклеофильную атаку гидроксид-ионом и образование неустойчивого комплекса  $\text{Hg}^{2+}$  с амидной группой [30]. Менее эффективным катализатором внутрикомплексной гидратации является  $\text{Ag}^+$ , который в свою очередь значительно превосходит  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  [29].

Гидратация нитрильной группы в присутствии ионов ртути (II) в комплексе *цикло*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN})\text{X}]^{2+}$ , где  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ , основана на удалении галогенид-иона под действием  $\text{Hg}^{2+}$ , занятии освободившегося координационного места OH-лигандом и последующей катализируемой ионом  $\text{Hg}^{2+}$  внутрикомплексной нуклеофильной атаке нитрильной группы OH-лигандом с образованием хелатного соединения. В случае аналогичных комплексов на основе аминоацетонитрила гидратация также частично идет по этой схеме [25, 29, 31].

В отсутствие  $\text{Hg}^{2+}$  комплексы  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CN})\text{X}]^{2+}$  (при значениях pH 7,3 и более) не подвергаются гидратации; вместо этого наблюдается быстрое внутримолекулярное присоединение депротонированной аминогруппы, расположенной в *транс*-положении по отношению к гало-

генид-иону, к координационно не связанной нитрильной группе, причем получаются комплексы, имеющие амидинный заместитель с координационной емкостью, равной трем —  $[\text{Co}(\text{en})\{\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NCH}_2\text{CH}_2\cdot\cdot\text{NH}_2\}\text{X}]^{2+}$ . Реакция имеет первый порядок как по исходному аминоацетонитрильному комплексу, так и по  $\text{OH}^-$ -ионам [31, 32].

### III. ГОМОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГИДРАТАЦИЯ

Выше было указано, что хелатные комплексы двухвалентных  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Cu}$  с пиридин-2-карбоксамилом и другими близкими по строению амидами в условиях их синтеза весьма стабильны. Однако найдены условия, в которых амидные лиганды в этих комплексах замещаются нитрильными. Это позволяет использовать рассматриваемые комплексы как катализаторы гидратации.

Комплексные соединения на основе двухвалентных никеля, меди и кобальта с пиколиновой кислотой или ее амидом [33—35] оказались эффективными и высокоселективными катализаторами гидратации 2-цианпиридина ( $\text{pH } 5,5\text{---}8,5$ , температура реакции  $60^\circ$  и выше). В большинстве случаев катализаторы после реакции оставались неизменными. Эти же комплексные соединения не проявляли каталитической активности при попытке осуществить гидратацию 3- и 4-цианпиридинов. С другой стороны, 2-цианпиридины не гидратируются в присутствии комплексов, содержащих  $\text{Co(III)}$  и  $\text{Pt(IV)}$ , хотя первый из них при нагревании в водном растворе реагирует с 2-цианпиридином [35]. Катализ гидратации 2-цианпиридина, очевидно, основан на вытеснении 2-карбоксилидного лиганда из комплекса молекулой 2-цианпиридина, последующей гидратации координационно-связанного нитрила и повторном замещении образующегося амидного лиганда нитрильным [35].

Являющееся катализатором гидратации комплексное соединение может образоваться в реакционной смеси *in situ*. Для его получения в качестве исходного продукта используются соли металлов<sup>1</sup>, способные давать комплексы с 2-карбоксилидами и их производными. Так, при нагревании водных растворов 2-цианпиридина [33], а также 4-замещенных 2-цианпиридинов [38], с большим избытком хлорида никеля (II) или меди (II) получены хелатные соединения, в которых на один центральный ион приходятся две молекулы соответствующего пиридин-2-карбоксамида в качестве лигандов. С меньшим количеством хлорида металла наряду с хелатными соединениями образуются также свободные амиды. Образованием хелатного соединения, непосредственно катализирующего гидратацию, можно объяснить и превращение 2,6-дицианпиридина в пиридин-2,6-дикарбоксамид при кипячении смеси этого динитрила с водой в присутствии каталитических количеств ацетата кобальта (II) [39].

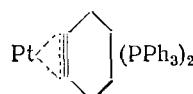
При изучении гидратации замещенных 2-цианпиридинов в присутствии комплекса  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2]\text{Cl}_2$  в среде, близкой к нейтральной, установлено, что реакционная способность убывает в ряду [38]: 4-метил-2-цианпиридин  $>$  2-цианпиридин  $>$  2,4-дицианпиридин. Поскольку электронодонорный заместитель в положении 4 способствует, а электроноакцепторный — препятствует гидратации, можно считать, что лимитирующей стадией процесса является нуклеофильная реакция включения нитрила во внутреннюю сферу комплекса. 2-Цианхинолин оказался значительно менее реакционноспособным, чем 2-цианпиридин, по-видимому, ввиду меньшей способности азота пиридинового кольца в этом соедине-

<sup>1</sup> Соли металлов обычно не являются катализаторами гидратации нитрилов, хотя имеются сообщения о том, что различные амиды получены из комплексов нитрилов с  $\text{PdCl}_2$  при кипячении с водой [36], а также при действии  $\text{TiCl}_4$  и воды на растворы нитрилов в уксусной кислоте [37]. Следует однако отметить, что механизм этих реакций не изучался, так что неясно, в какой степени за гидратацию ответственны комплексы, а в какой хлористый водород, являющийся продуктом гидролиза  $\text{PdCl}_2$  и  $\text{TiCl}_4$ .

нии образовать координационную связь с центральным ионом. Если в 2,4-дицианпиридине избирательно гидратируется 2-нитрильная группа, а 4-нитрильная группа инертна, то в 2,6-дицианпиридине реагируют обе нитрильные группы и продуктом реакции является пиридин-2,6-дикарбоксамид. Следует отметить, что повышение температуры (до кипения реакционной смеси) и увеличение продолжительности нагревания водных растворов нитрилов и комплексных катализаторов приводят к гидролизу пиридинкарбоксамидов и получению соответствующих карбоновых кислот [38].

Таким образом, реакция гидратации нитрилов с CN-группой в положении 2 пиридинового кольца в присутствии некоторых комплексных соединений двухвалентных металлов может быть использована для синтеза соответствующих амидов. Об успешной гомогенной гидратации других нитрилов, в молекулах которых нет группировок, обусловливающих хелатирование лигандов, пока имеется мало сведений.

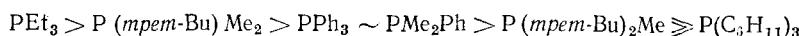
Ацетонитрил в присутствии катализитических количеств комплексов нульвалентной платины с фосфинами и циклогексином, например,



при длительном нагревании с небольшим выходом превращается в ацетамид [26, 40]. Аналогично гидратируется бензонитрил [40]. Предполагается, что за катализ ответственна координационно связанный гидроксогруппа, появляющаяся в платиновом комплексе в условиях реакции. Фенилацетонитрил [26], являющийся более сильной CH-кислотой, чем ацетонитрил, в тех же условиях не гидратируется, а лишь включается во внутреннюю сферу комплексного соединения  $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)[\text{CH}(\text{CN})\text{Ph}] \cdot (\text{PPh}_3)_2$ . При взаимодействии неионных фосфоциклогексиновых комплексов платины с  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными нитрилами проявляется способность этих комплексов катализировать присоединение воды к C=C-связи. Из акрилонитрила, в основном, получены 2,2'-дициандиэтиловый эфир и 3-оксипропионитрил и лишь 8% акриламида [26].

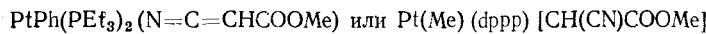
Образующиеся при обработке водой комплексов нульвалентной платины с фосфинами, например  $\text{Pt}[\text{P}(\text{трет-Ви})_2\text{Ph}]_2$ ,  $\text{Pt}[\text{P}(\text{изо-Pr})_3]_2$ , сильные гидроксо-основания оказались катализаторами гидратации нитрилов [41]. Катализаторы после реакции выделяются в неизменном виде. Предполагается, что промежуточными продуктами реакции являются комплексы, содержащие нитрилы, координированные на платине, и образующиеся из них в результате атаки OH<sup>-</sup>-ионами соответствующие амидокомплексы. Конверсия исходных нитрилов невысока, а при гидратации  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных нитрилов присоединение воды не региоселективно; в ряде случаев гидратация по C=C-связи преобладает. В условиях гидратации акрилонитрила образовался также димер  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ .

В работе [42] описана гидратация ацетонитрила при 80° С в присутствии различных метил- и фенил-гидроксокомплексов  $\text{PtRL}_2(\text{OH})$  и аналогичных ацтамидокомплексов  $\text{PtRL}_2(\text{NHCOMe})$ . Фенильные комплексы активнее метильных. При R=Ph активность комплексов убывает в зависимости от природы лиганда (L) в ряду:



При использовании наиболее каталитически активного комплекса  $\text{PtPh}(\text{PEt}_3)_2(\text{OH})$  при малой степени превращения ацетонитрила (~11%) на моль катализатора получено 173 моля ацетамида. Акрилонитрил в этих же условиях дает продукты гидратации как по C≡N-, так и по C=C-связи. Высшие насыщенные алифатические нитрилы и бензонитрил подвергаются гидратации в меньшей степени, чем ацетонитрил, частично ввиду негомогенности реакционной среды. Метилциан-

ацетат реагирует с указанными гидроксокомплексами, образуя метоксикарбонилкетенимино- или цианметоксикарбонилметильные комплексы, например,



где d<sub>ppp</sub> — 1,3-бис (дифенилфосфин)пропан

Катализическая гидратация бензонитрила проводилась и в присутствии катионного комплекса  $[\text{цис-Pt}(\text{PPh}_3)_2(o-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH}_2)]_2(\text{BF}_4)_2$ . Однако при этом на 1 моль катализатора получено не более 5 молей бензамида. Показано [9], что потеря каталитической активности в данной системе связана с превращением исходного комплекса в комплекс  $[\text{цис-Pt}(\text{PPh}_3)_2(o-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH})]_2$ .

Фосфиновые комплексы нульвалентных родия и иридия *транс*-Rh(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH) и *транс*-Ir(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH) при гидратации ацетонитрила более активны, чем аналогичные фосфиновые комплексы платины. В присутствии иридевого комплекса катализически гидратируются в амиды и такие нитрилы, как фенилацетонитрил, акрилонитрил и кротононитрил [40].

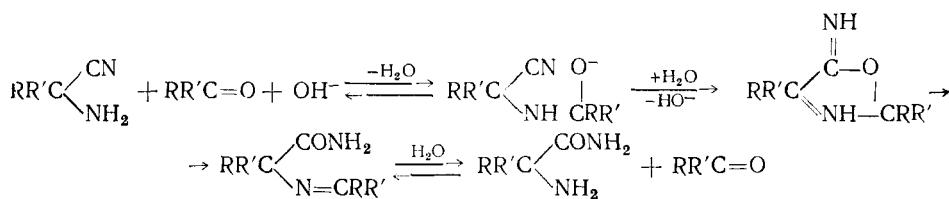
Значительное повышение выходов при гомогенно-катализической гидратации достигнуто в работах [43—45]. Авторы исходили из данных [46], согласно которым ацетонитрил в присутствии хлорпallадата натрия и 2,2'-бипиридина (bipy) при pH 10,4 гидратируется в ацетамид с хорошим выходом и высокой селективностью. Было показано [43], что в условиях реакции образуется ряд продуктов взаимодействия хлорплатината натрия и 2,2'-бипиридинина, среди которых наиболее активным катализатором реакции гидратации оказался нейтральный комплекс Pd(bipy)Cl<sub>2</sub>. Обработкой этого комплекса эквивалентным количеством гидроксидных ионов получен комплекс Pd(H<sub>2</sub>O)(bipy)(OH)Cl, обладающий еще более высокой катализической активностью. Последняя сохраняется при замене в палладиевом комплексе хлорид-иона другими анионами (MeCOO<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>) и бипиридинина другими бидентатными азотсодержащими лигандами [44]. При гидратации (76° С, pH 5,5) ацетонитрила и бутиронитрила в присутствии избытка воды и катализических количеств указанных комплексов амиды получены с выходами 70—84% при селективности равной 100%. Выходы адипамида, бензамида и фенилацетамида при гидратации соответствующих нитрилов невысоки. Из гетерогенной смеси акрилонитрила и воды в присутствии катализического количества растворимого в нитриле комплекса Pd(H<sub>2</sub>O) · · (bipy)(OH)<sub>2</sub> при 60° С акриламид образуется с выходом 80% [45]. Для выделения амida из реакционной смеси катализатор разрушали кислотой, выпавший комплекс палладиевой соли этой кислоты и бипиридинина отфильтровывали, а фильтрат упаривали. В результате изучения кинетики гидратации ацетонитрила установлено [44], что образующийся амид ингибитирует присоединение воды к нитрильной группе. Полученные данные также свидетельствуют в пользу того, что гидратация основана на внутримолекулярной атаке OH-группы на координированную CN-группу.

Дихлоро-бис(η-циклопентадиенил)цирконий, по-видимому, является катализатором гидратации α-оксиизобутиронитрила<sup>2</sup>.

Описана специфическая для α-аминонитрилов гидратация, протекающая в щелочной среде и катализируемая карбонильными соединениями. Реакция изучена на примере ряда α-аминонитрилов с аминогруппой у вторичного или третичного атомов углерода, причем в качестве карбонильных соединений использованы ацетальдегид, изобутиральдегид, ацтон и др. [47—49]. Карбонильное соединение может образоваться непосредственно в реакционной смеси наряду с аммиаком и синильной кислотой в результате гидролитического распада α-аминонитрила. Реакция

<sup>2</sup> См. [118].

гидратации протекает по следующей схеме:



Скорость процесса определяется скоростями обратимой реакции образования геминального аминоалкоголят-аниона и последующей циклизации в замещенный 5-иминооксазолидин. При этом скорость циклизации (с изобутириальдегидом в качестве катализатора) в  $\sim 10^8$  раз больше скорости нуклеофильной атаки нитрильной группы  $\text{OH}^-$ -ионами, чем и обусловлено каталитическое действие карбонильных соединений [49]. Гидролиз реакционных смесей (без выделения  $\alpha$ -аминоамидов) позволяет получить  $\alpha$ -аминокислоты с почти количественными выходами [50].

#### IV. ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГИДРАТАЦИЯ

Гетерогенно-катализическая гидратация нитрилов может протекать в присутствии нерастворимых в реакционной среде кислот или оснований. Ранее наиболее часто в качестве катализаторов использовались анионообменные смолы, а гидратации подвергались 3-, а также 4-цианпиридин. При этом 85—96% 3-цианпиридина превращаются в амид. Одновременно в результате дальнейшего гидролиза образуется 3-карбоксиципридин, химически связанный с катализатором (до 5—10%), что снижает его активность и обуславливает необходимость периодической регенерации [1, 51—55]. Ниже основное внимание уделяется новым направлениям в области гидратации нитрилов в присутствии гетерогенных катализаторов, действие которых основано не на их кислотности и основности (или не только на них), а на других свойствах.

##### 1. Гидратация на оксидах металлов

Из оксидов металлов наиболее эффективным катализатором гидратации нитрилов является оксид марганца (IV). Еще в 1934 г. было обнаружено образование бензамида при контакте бензонитрила с активным  $\text{MnO}_2$  при комнатной температуре [56, 57]. Предполагалось [57], что реакция проходит за счет воды, связанной с  $\text{MnO}_2$ , а выход амида (~3%) лимитируется ее содержанием. Впоследствии гидратация проводилась в среде метиленхлорида [58] и диоксана [59] в присутствии большого количества  $\text{MnO}_2$ , содержащего связанную воду в количествах, достаточных, исходя из стехиометрии реакции. Только в семидесятых годах было установлено, что оксид марганца (IV) является катализатором и для эффективного осуществления гидратации нет необходимости предварительного «насыщения» его водой [60, 61].

Изучение гидратации бенzonитрила на  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификациях  $\text{MnO}_2$  показало, что активность катализатора определяется не типом кристаллической решетки, а величиной его удельной поверхности [62], которая обычно составляет 30—80  $\text{m}^2/\text{г}$ . От способа приготовления [55] активность  $\text{MnO}_2$  как катализатора зависит постольку, поскольку условия синтеза оказывают влияние на величину поверхности оксида. Катализатор используется в порошкообразном или таблетированном виде. Ввиду низкого заполнения нитрилом поверхности оксида марганца (IV) при гидратации [63] выход амида с единицы массы катализатора в единицу времени небольшой, поэтому для получения амидов берется сравнительно много  $\text{MnO}_2$ , масса которого при гидратации, проводимой периодическим способом, обычно в несколько раз превышает массу нитрила.

Ароматические нитрилы, в том числе  $\sigma$ -замещенные, и вода, взятые в мольных соотношениях 1 : 1,2 при 100—140° в присутствии  $\text{MnO}_2$  об-

разуют амиды с высокими выходами. В очень небольшой степени (1—2%) происходит гидролиз [60, 64], но при повышении температуры выход кислоты растет (в случае реакции с бензонитрилом при 200° С он достигает 28%). Ароматические нитрилы гидратируются весьма гладко и в среде органических растворителей — метиленхлорида [58] и диоксана [59].

Галогенацетонитрилы с большими выходами и высокой селективностью гидратируются на MnO<sub>2</sub> в амиды при температурах ниже 100° С. При более высоких температурах существенную роль играют побочные реакции. Так, в случае трихлорацетонитрила наряду с амидом в заметных количествах получены аммиак, хлористый водород, углекислый газ и хлороформ. Образование последнего объясняется гидролизом трихлорацетамида, декарбоксилированием трихлорацетатного аниона и взаимодействием трихлорметильного аниона с водой [64].

Гидратация алифатических нитрилов на MnO<sub>2</sub> в присутствии малых количеств воды в заметной степени протекает только при нагревании до 140—170° С [60, 64]. При этом получают с низкими выходами амиды, загрязненные продуктами побочных реакций — гидролиза и окисления [65]. (Одновременное восстановление Mn<sup>4+</sup> в Mn<sup>2+</sup> приводит к дезактивации катализатора.) Образование NH<sub>3</sub> и CO<sub>2</sub> при гидратации ацетонитрила обусловлено, главным образом, гидролизом ацетамида и последующим «окислительным декарбоксилированием» [66] уксусной кислоты:



Происходят также более медленные реакции окисления ацетамида и ацетонитрила, причем при окислении последнего образуются цианистый водород и углекислый газ. При гидратации изобутиронитрила основные побочные продукты — цианистый водород и ацетон, которые образуются через  $\alpha$ -оксиизобутиронитрил; ацетон получается также при окислении и декарбоксилировании  $\alpha$ -оксиизомасляной кислоты [65].

Хорошие выходы амидов из незамещенных, а также  $\beta$ -окси- и  $\beta$ -метоксизамещенных алифатических нитрилов достигаются гидратацией на MnO<sub>2</sub> в мягких условиях (60—80° С) в разбавленных водных растворах [61, 67].

В случае плохо растворимых в воде нитрилов исходные реакционные смеси гомогенизируют органическими растворителями или проводят реакцию в присутствии эмульгаторов.

При гидратации сукционитрила в разбавленных водных растворах вначале образуется 3-цианопропионамид, который затем, присоединяя молекулу воды, превращается в сукципамид. Найдены условия, в которых каждое из этих соединений получается с высоким выходом [67]. При 60° С константы скорости реакций присоединения первой (энергия активации 56 кДж/моль) и второй молекул воды относятся как 4 : 1. Такая зависимость указывает на то, что влияние заместителей в обеих реакциях основано, главным образом, на индукционном эффекте. Непосредственное же воздействие соседней группы CONH<sub>2</sub>, приводящее к существенному изменению скорости (как в координированном на кобальте 2-цианбензамиде [16]), и тем более к изменению направления реакции (как при гидратации сукционитрила на медьсодержащем катализаторе [68]), не наблюдается. Вместе с тем, влияние заместителей в молекулах нитрилов на их реакционную способность обусловлено не только полярными эффектами [63, 67]. Так, эффективные константы скорости (60° С) при гидратации 3-цианпропионамида, 3-оксипропионитрила и 3-метоксипропионитрила относятся как 2,1 : 1,3 : 1, хотя полярные константы  $\sigma^*$  для всех трех заместителей близки (1,75; 1,60; 1,73 [69]). Причины этой зависимости будут рассмотрены ниже при обсуждении механизма гидратации.

Акрилонитрил и метакрилонитрил под действием MnO<sub>2</sub> в присутствии небольших количеств воды, как и без нее, частично полимеризуются

по C=C-связям. В макромолекулах полимера на основе метакрилонитрила наряду с нитрильными группами идентифицированы амидные группы, а также короткие сопряженные участки ( $\text{C}=\text{N}-$ )<sub>n</sub>. Предполагается [64], что полимеризация протекает по радикальному механизму и непосредственно инициируется свободными радикалами, образующимися в результате окисления органических соединений оксидом марганца [70]. Из акрилонитрила в водном растворе в присутствии ингибитора радикальных реакций удалось получить акриламид в качестве основного продукта реакции (70%), но и в этих условиях происходят побочные реакции окисления оксидом марганца, что приводит к его быстрой дезактивации [71].

Нитрильные группы полиакрилонитрила в водном растворе роданида калия при 80° С в присутствии MnO<sub>2</sub> подвергаются гидратации (до-стигнута степень превращения 50%) [72].

3-Цианпиридин в водном растворе в присутствии MnO<sub>2</sub> при 85° С превращается в практически важный никотинамид с высоким выходом (96%). В предложенных условиях реакция протекает в кинетической области и удовлетворительно описывается уравнением первого порядка [62]. Близкие результаты по гидратации 3-цианпиридина на MnO<sub>2</sub> позднее получены в работах [55, 73]. В присутствии MnO<sub>2</sub> в водных растворах гидратируется циангруппа цианамида [74, 75].

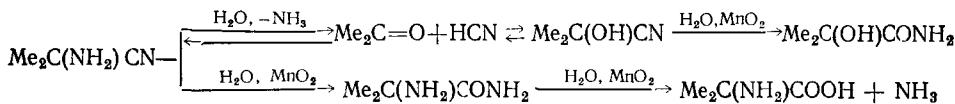
При нагревании нитрилов фенил- и дифенилуксусной кислоты с водой и MnO<sub>2</sub> соответствующие амиды не были получены, поскольку преобладали реакции окисления [76]. Из фенилацетонитрила и MnO<sub>2</sub> при 80—125° С образовался растворимый в органических растворителях полимер, в состав молекул которого входили сопряженные цепи (C=N—), а также амидные, нитрильные и карбоксильные группы (в работе [76] приведена схема реакции). Из дифенилацетонитрила, имеющего в  $\alpha$ -помещении только один атом водорода, при окислении оксидом марганца с высоким выходом получен тетрафенилсукиционитрил [76].

$\alpha$ -Оксинитрилы, OH-группы которых расположены у первичного или вторичного атома углерода, в разбавленных водных или водно-диоксановых растворах при комнатной температуре в присутствии MnO<sub>2</sub> избирательно и с высокими выходами гидратируются в  $\alpha$ -оксиамиды [77]. Повышение температуры реакции способствует гидролизу образующихся амидов. Обращено внимание на заметную адсорбцию  $\alpha$ -оксиамидов оксидом марганца (IV). Реакционная способность  $\alpha$ -оксинитрилов RCH(OH)CN уменьшается в ряду R: H>Me>Et>n-Pr>изо-Pr. Сложнее происходит гидратация  $\alpha$ -оксинитрилов, являющихся третичными спиртами. В условиях реакции параллельно протекает дегидроцианирование этих оксинитрилов [78], что приводит к снижению выходов  $\alpha$ -оксиамидов. Ввиду того, что  $\alpha$ -оксизобутирамид, образующийся при гидратации  $\alpha$ -оксизобутиронитрила, может быть использован как исходный продукт для получения метакриловых мономеров [79—81], наибольшее внимание уделено изучению превращений указанного нитрила [63, 82]<sup>3</sup>. Найдено, что дегидроцианирование, которое в отсутствие MnO<sub>2</sub> является обратимым, под действием MnO<sub>2</sub> становится практически необратимым. Образующаяся синильная кислота быстро адсорбируется на поверхности оксида марганца (IV), а затем сравнительно медленно окисляется до дициана, который при гидратации дает оксамид. В условиях гидратации дегидроцианирование протекает до равновесия менее, чем за 5 мин. В течение приблизительно этого же периода времени устанавливается адсорбционное равновесие между растворенной синильной кислотой и синильной кислотой, находящейся на поверхности MnO<sub>2</sub>. Гидратация  $\alpha$ -оксизобутиронитрила, а также окисление HCN протекают значительно медленнее, т. е. в основном, период дегидроцианирования и адсорбции отделен во времени от периода гидратации и окисления. Поэтому при гидратации  $\alpha$ -оксизобутиронитрила в водной среде

<sup>3</sup> См. также [119].

выход амида не превышает 70%. Осуществление реакции в менее полярной среде (водно-диоксановые растворы), в которой дегидроцирование в заметной степени замедляется, позволяет повысить выход  $\alpha$ -оксиизобутирамида. Еще более эффективно добавление в реакционную смесь ацетона, приводящее к сдвигу равновесия в сторону гидроцирования с образованием исходного вещества. Важной особенностью гидратации в присутствии ацетона является экстремальный характер зависимости эффективных констант скорости от содержания воды в водно-ацетоновой смеси (минимум при мольной доле воды 0,8), что может быть связано с изменением внутренней структуры смеси воды и ацетона [82]. Оптимизация процесса с учетом его торможения образующимся  $\alpha$ -оксиизобутирамидом (адсорбция на  $MnO_2$ ) выявила условия (45° С, 1,3 моль//л нитрила, 3,4 моль/л ацетона, 7—8 ч), в которых на использованном образце катализатора  $\alpha$ -оксиизобутирамид получается с выходом 95% при селективности 96%. Смещение равновесия дегидроцирования путем введения в реакционную смесь кетона, образующегося в результате этой реакции, оказывается эффективным и при гидратации других неустойчивых в воде  $\alpha$ -оксинитрилов [63, 82].

$\alpha$ -Аминоизобутиронитрил в водных растворах в присутствии оксида марганца (IV) превращается в  $\alpha$ -аминоизомасляную кислоту,  $\alpha$ -аминоизобутирамид,  $\alpha$ -оксиизобутирамид, ацетон, аммиак, синильную кислоту и продукты ее окисления. Очевидно, наряду с гидратацией  $\alpha$ -аминоизобутиронитрила протекают гидролиз как этого соединения, так и продуктов гидратации, а также вторичные превращения продуктов гидролиза [63]:



Замена в указанной системе  $\alpha$ -аминоизобутиронитрила его гидрохлоридом практически полностью исключает гидролиз и в заметной степени ускоряет гидратацию, что приводит к почти количественному выходу гидрохлорида  $\alpha$ -аминоизобутирамида (45° С, 1 ч). Последующее связывание хлористого водорода сильным основанием и повышение температуры реакционной смеси до 90° С позволяет с таким же выходом осуществить катализируемый оксидом марганца (IV) гидролиз полученного амида в  $\alpha$ -аминоизомасляную кислоту. Аналогично из 2-амино-2-метилбутиронитрила образуются 2-амино-2-метилбутирамид и 2-амино-2-метилмасляная кислота [63].

Представляют интерес данные о кинетике и механизме гидратации нитрилов на оксиде марганца (IV). S-Образные кинетические кривые гидратации бензонитрила на  $MnO_2$  в присутствии малых количеств воды, ускорение реакции путем предварительной обработки катализатора бензонитрилом, замедление ее при такой же обработке водой и другие кинетические закономерности гидратации позволили предположить, что первой стадией процесса является образование промежуточного комплекса нитрила с  $MnO_2$ , который затем подвергается нуклеофильной атаке водой [83]. Из приведенных выше зависимостей скорости гидратации от полярных свойств заместителей в молекулах нитрилов вытекает, что при гидратации в избытке воды лимитирующей является вторая стадия [63, 67]. При этом как вытекает из кинетических данных [63], комплекс нитрила с  $MnO_2$  подвергается атаке водой из объема.

В случае оксинитрилов наряду с нитрильной группой с поверхностью катализатора может взаимодействовать и гидроксильная группа, например, за счет образования водородных связей. В условиях гидратации  $\alpha$ -оксинитрилов с третичной OH-группой такое взаимодействие, вероятно, является причиной выше упомянутого ускорения побочной реакции дегидроцирования в присутствии оксида марганца.

Ввиду заметной электроноакцепторной способности группы  $\alpha$ -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, можно было ожидать, что как гидратация  $\alpha$ -аммонийнитрила, так и гид-

ролиз  $\alpha$ -аммонийамида будут протекать с большей скоростью, чем соответствующие реакции  $\alpha$ -аминосоединений. Однако, как было показано выше, это имеет место лишь в случае гидролиза. Противоположная зависимость при гидратации может быть связана с тем, что  $\alpha$ -амминитрил адсорбируется на кислотных центрах катализатора за счет сильно-основных  $\text{NH}_2$ -групп; поскольку обе  $\sigma$ -связи в группировке  $\text{C}=\text{C}\equiv\text{N}$  расположены на одной прямой [1], в адсорбированном  $\alpha$ -амминитриле по геометрическим соображениям затрудняется контакт занимающей в значительной степени фиксированное положение  $\text{CN}$ -группы с поверхностью катализатора и, следовательно, замедляется ее реакция с водой. При гидратации  $\alpha$ -аммонийнитрила, адсорбирующегося на катализаторе за счет нитрильной группы, подобные стерические затруднения не возникают.

В зависимости от своего положения в молекуле нитрила одни и те же функциональные группы могут оказывать противоположное влияние на реакционную способность нитрильной группы. Если способные взаимодействовать с катализатором заместители в  $\alpha$ -положении нитрила играют отрицательную роль при гидратации, то  $\beta$ -заместители в результате взаимодействия с катализатором приводят к ускорению гидратации. Можно предположить, что большая реакционная способность 3-амино-карбонил- и 3-оксипропионитрила по сравнению с 3-метоксипропионитрилом (стр. 1559) обусловлена взаимодействием с поверхностью катализатора как  $\text{CONH}_2$ - или  $\text{OH}$ -группы, так и  $\text{CN}$ -группы, а это приводит к образованию энергетически выгодных замкнутых структур и повышению поверхностной концентрации субстрата.

Обращает на себя внимание, что синильная кислота в присутствии  $\text{MnO}_2$  не гидратируется, а окисляется в дициан. Это может быть следствием образования  $\text{H}$ -связи между атомом водорода  $\text{HCN}$  и кислородсодержащими группировками на поверхности катализатора с последующим отщеплением атома водорода от молекулы  $\text{HCN}$  [63].

Несмотря на то, что оксид марганца (IV) оказался высокоактивным катализатором гидратации нитрилов, в некоторых случаях его применение ограничено, как показано выше, сильной окислительной способностью этого соединения, ввиду чего присоединение воды к нитрильной группе не всегда является главным направлением взаимодействия реагентов. Поэтому представляет интерес и гидратация на оксидах других металлов.

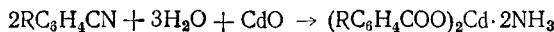
Многочисленные оксиды, предложенные в качестве катализаторов гидратации, неактивны или малоактивны<sup>4</sup> в температурном интервале, в котором осуществляется гидратация на  $\text{MnO}_2$ . Исследование взаимодействия бензонитрила с водой в присутствии различных оксидов в сравнимых условиях [84] показало, что гидратация с заметной скоростью, как правило, идет лишь при 175—225° С. Гидратацию вызывают почти все оксиды переходных металлов, но, не считая  $\text{MnO}_2$ , наиболее активными оказались оксиды элементов подгруппы железа. Практически интересные результаты получены с оксидом железа (III). При 225° С бензамид получен с 71%-ным выходом (выход бензойной кислоты 7,5%); при повторном использовании  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  его активность не понижается. Оксид железа (III) в отличие от  $\text{MnO}_2$  оказался весьма эффективным катализатором гидратации таких легко окисляемых нитрилов, как фенилacetонитрил и дифенилацетонитрил. Показано, что гидратации нитрилов на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , как и на  $\text{MnO}_2$  предшествует взаимодействие катализатора с  $\text{CN}$ -группой [84]. Оксиды кобальта (III) и никеля (III) при гидратации бенzonитрила не менее активны, чем  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , но эти оксиды в изученных условиях ( $\text{Co}_2\text{O}_3$  при 225°,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  уже при 175°) в заметной степени взаимодействуют с продуктами реакции, что исключает их повторное использование. При длительном кипячении водных растворов 3- и 4-цианпиридинов в присутствии  $\text{NiO}$  с высокими выходами получены амиды [33]. В случае же 2-цианпиридина в тех же условиях получаемый

<sup>4</sup> См. [120].

амид гидролизуется в 2-карбоксиридин, который образует хелатное соединение с катализатором. Предполагается, что геминальное положение азота пиридинового кольца и амидной группы этого соединения обуславливает их одновременную и специфическую адсорбцию на одном катализитическом центре поверхности, а это является причиной легкой гидролизуемости амидной группы [33]. Вместе с тем в другой работе [38] на NiO осуществлена гидратация 2,4- и 2,6-дицианпиридинов в соответствующие дикарбоксамиды.

При гидратации бензонитрила (225° С) оксиды меди (II) и цинка оказались близкими по активности к оксидам подгруппы железа. Однако в случае CuO наблюдается взаимодействие продуктов реакции с катализатором, а в случае ZnO гидратация в большой степени сопровождается гидролизом образующегося бензамида [84]. В более мягких условиях (кипячение водных растворов) оксид меди(II) оказался слабым катализатором гидратации 3- и 4-цианпиридинов, но как и NiO он вызывает значительный гидролиз 2-цианпиридина и образование хелатного соединения [33]. Оксид цинка в небольшой степени ускоряет гидролиз стеаронитрила при 180° С [85].

Аналоги оксида цинка по подгруппе — оксиды кадмия и ртути (II) необратимо изменяются в ходе реакции [84]. Было показано [86], что оксид кадмия связывается с образующейся бензойной кислотой в виде соли. Взаимодействие бенzonитрила, а также *n*-замещенных бенzonитрилов с водой и CdO удалось направить в сторону получения диаммиакатов бензоатов кадмия с количественным выходом:



Реакции, катализируемые оксидами металлов, часто катализируются и сульфидами тех же металлов. В присутствии сульфида меди (II) из бенzonитрила при 225° С получено 25% бензамида. При этом проявлялась также нестабильность CuS в присутствии воды [87].

Активность оксидов элементов главной подгруппы II группы оказалась невысокой и приблизительно одинаковой [84]. Из оксидов элементов третьей группы оксид алюминия оказался слабым, но весьма избирательным катализатором гидратации [84]. Адсорбция нитрилов на этом оксиде сопровождается их частичным превращением в амиды [88, 89]. Высокие выходы ароматических и насыщенных алифатических амидов получены [90] при кипячении растворов соответствующих нитрилов в трет-бутиловом спирте в присутствии оксида алюминия, модифицированного путем обработки его фторидом калия [91]. Необходимая для гидратации вода содержится в катализаторе. Оксид алюминия и фторид калия в отдельности при прочих равных условиях не вызывают заметной гидратации нитрилов.

Среди оксидов элементов четвертой группы хороший выход бензамида (59%) дает оксид свинца (II). Оксиды циркония и германия (IV) проявляют слабую катализитическую активность, оксиды титана (IV) и кремния практически неактивны. В оксидах пятой группы также выявляется тенденция к повышению активности с ростом атомного веса. В присутствии  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  бензамид получен с почти одинаковым хорошим выходом, но оба оксида вызывают также значительный гидролиз бензамида [84]. (Гидролиз амидов в присутствии  $\text{V}_2\text{O}_5$  при 150—180° С использован как препаративный метод синтеза карбоновых кислот [92].) Активность оксидов металлов шестой группы повышается в ряду:  $\text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{MoO}_3 < \text{WO}_3$ . С последним из них при 225° С получен 41% бензамида (селективность 95%) [87].

При сравнении гидратирующей способности различных окисей и окисей тех же металлов было замечено, что во всех случаях высшие оксиды более активны. Связь между активностью разных оксидов и их кислотно-основными свойствами не найдена. Так, активности  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ , первый из которых обладает основными свойствами, а второй — кислотными, близки [84]. Не удалось корректировать активность различных оксидов металлов и с электронной конфигурацией соответствую-

щих катионов. В целом наиболее активными и селективными в рассматриваемой реакции оказались оксиды переходных металлов с умеренными кислотно-основными свойствами.

## 2. Гидратация на металсодержащих катализаторах

Из известных металсодержащих катализаторов наиболее активными при гидратации нитрилов являются катализаторы на основе меди. Известно, что металлическая медь является катализатором щелочного гидролиза поликарилонитрила [93]. Однако первые попытки осуществить гидратацию нитрилов в присутствии катализаторов на основе металлической меди описаны в работах [33, 94, 95]. Лучшие результаты получены при гидратации 2-, 3- и 4-цианпиридинов в водных растворах: выходы амидов при невысокой селективности достигли 50%. Позднее появился первый патент [96] по гидратации акрилонитрила и других нитрилов в присутствии катализаторов, в состав которых наряду с солями меди, которые авторы ошибочно считали главными носителями каталитических свойств, входила нульвалентная медь. С тех пор главным образом в патентной литературе (см. [2]), были описаны многочисленные варианты медных катализаторов гидратации нитрилов (меди на оксидных и органических полимерных [97] носителях, медь Ренея и порошкообразная медь с развитой поверхностью). Катализаторы получают как обычно, т. е. путем восстановления заранее приготовленных смесей тонкодисперсных оксида меди и других оксидов, например, катализатора Адкинса. Наиболее часто оксид меди восстанавливают при 170—250° С водородом, причем активность катализатора увеличивается при снижении содержания водорода в его смеси с азотом или другим инертным газом [98]. При температуре восстановления 210° С оптимальное содержание водорода в азотноводородной смеси 3 мол. %. Скорость гидратации растет с увеличением степени восстановления  $\text{CuO}$ , но наличие небольших количеств  $\text{Cu}_2\text{O}$  в медном катализаторе не оказывает заметного влияния на его активность [99, 100]. На скорость гидратации оказывают влияние также неорганические соли, содержащиеся в виде примесей в жидкой части реакционной смеси и в катализаторе [121, 122].

Для получения активных медных порошков соли меди (сульфаты, хлориды, ацетаты и др.) восстанавливают также гидридами металлов, боргидридами щелочных металлов, металлами, гидразином, формальдегидом и другими восстановителями [2]. Как правило, нет прямой зависимости активности катализаторов от их поверхности ( $10—120 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Большое влияние на активность оказывает природа носителя.

При длительном использовании в непрерывных процессах медьсодержащие катализаторы гидратации постепенно дезактивируются, что объясняется окислением меди следами кислорода воздуха, растворенного в реакционной смеси, и блокированием поверхности катализатора оксидом меди (II). Регенерация окисленных катализаторов заключается в их восстановлении, в первую очередь, водородом, как описано выше. Может оказаться полезным доокисление частично отработанного катализатора кислородом воздуха перед его восстановлением.

Эффективность регенерации катализаторов, потерявших свою активность, в большой степени зависит от природы носителя. Так, катализатор, полученный термолизом (в присутствии водорода) формиата меди, нанесенного на сшитый сополимер 4-винилпиридина и 1,4-дивинилбензола, содержит очень мелкодисперсную медь и обладает высокой начальной активностью при гидратации [97]. Однако после дезактивации катализатора не удается полностью восстановить его активность путем пропускания водорода, в то время как полученные в тех же условиях менее диспергированные медные катализаторы на оксидах металлов легко регенерируются. Предполагается [97], что мелкодисперсная медь на полимерном носителе при контакте с кислородом воздуха частично агрегирует. Возможно также, что в условиях высокотемпературного восстанов-

лению носитель подвергается химическим превращениям, а это обуславливает изменение его влияния на активность меди.

Один из путей увеличения продолжительности жизни медьсодержащих катализаторов — введение в реакционную смесь галогенид-ионов [101], в частности, бромида калия [102]. Каталитическая активность окисленной меди полностью восстанавливается при обработке ее иодидом калия [103].

Ароматические и незамещенные алифатические нитрилы в присутствии различных медьсодержащих катализаторов гидратируются с высокой селективностью; заметные количества побочных продуктов не обнаруживаются. Выходы алифатических амидов при 100—110° С близки к теоретическим [104]. На гидратации ароматических нитрилов в присутствии меди, по-видимому, основан синтез бензамидов с замещенной аминогруппой в 2-положении из 2-хлорбензонитрила и пиперидина или другого циклического амина в присутствии бронзы [105].

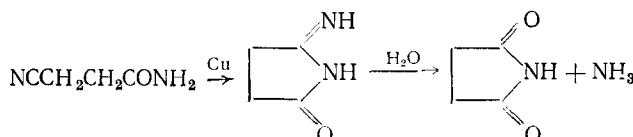
Кинетика гидратации ароматических нитрилов при мольном соотношении воды и нитрила 1,5 : 1 в диоксане в присутствии катализатора Cu—MgO описывается уравнением второго порядка. Эффективные удельные константы скорости гидратации увеличиваются по мере роста электроноакцепторной способности заместителя в бензольном кольце нитрила. Установлена хорошая корреляция значения этих констант с б-константами Гамметта ( $\rho = +0,33$ ) [104]. Кинетика гидратации алифатических нитрилов в избытке воды в присутствии катализатора Cu—MgO подчиняется уравнению реакции первого порядка. Для гидратации нитрилов уксусной, пропионовой, масляной, 3-оксипропионовой и акриловой кислот наблюдается хорошая корреляция эффективных удельных констант скоростей с  $\sigma^*$ -константами Таfta ( $\rho = +1,78$ ). Небольшие абсолютные величины реакционных констант указывают на то, что при гидратации нитрилов на медных катализаторах переходное состояние малополярно [104].

В присутствии катализатора Cu—MgO хлорацетонитрил частично вступает в побочные реакции с выделением хлористого водорода, который взаимодействует с катализатором. При понижении температуры гидратации до комнатной удалось в значительной степени подавить образование HCl и получить хлорацетамид с высоким выходом. 3-Хлорпропионитрил на этом катализаторе наряду с гидратацией подвергается также дегидрохлорированию, что ведет к получению акриламида в качестве главного продукта реакции [104].

3-Оксипропионитрил, в отличие от 2-оксинитрилов, гидратируется на меди весьма гладко (энергия активации  $E_a = 60$  кДж/моль при 90—110° С) [104, 106]. Гидратации подвергается и 2-метоксиизобутиронитрил, хотя, ввиду стерических препятствий, очень медленно [107].

Описана гидратация нитрилов двухосновных алифатических кислот в избытке воды на катализаторе Cu—ZnO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [68]. Адипонитрил гидратируется, как и на оксиде марганца (IV), вначале в 5-цианвалерамид, который затем переходит в адипамид. При гидратации сукцинонитрила образуются 3-цианпропионамид и сукцинимид (вместо сукцинамида на MnO<sub>2</sub>). Малононитрил гидратируется в 2-цианацетамид и параллельно частично превращается в полимерный продукт. При избытке воды отношение констант скорости присоединения первой молекулы воды к адипо-сукцино- и малононитрилу составляет 1,35 : 1 : 9. Наиболее высокая реакционная способность малононитрила, естественно, объясняется взаимной активацией обеих нитрильных групп. Однако неожиданным является более низкое, чем при гидратации адипонитрила, значение константы скорости для сукцинонитрила, так как отрицательный полярный эффект 2-цианэтильной группы сукцинонитрила несколько больше, чем 4-цианбутильной группы адипонитрила. Можно предположить, что гидратации сукцинонитрила предшествует взаимодействие близко расположенных активных центров катализатора с обеими нитрильными группами динитрила с образованием циклического комплекса, в котором по крайней мере одна CN-группа координирована с металлом посредст-

вом  $\pi$ -электронов. При гидратации же адипонитрила подобный циклический комплекс был бы напряженным, и поэтому в данном случае донорные свойства проявляются только  $n$ -электронами CN-группы, что и обуславливает более высокую реакционную способность адипонитрила. Своебразное взаимодействие производных янтарной кислоты с медным катализатором, возможно, ответственно и за то, что 3-цианпропионамид в водном растворе в присутствии Cu(0) не гидратируется, а подвергается циклизации:



Следует также отметить, что константа скорости гидратации адипонитрила в  $\sim 1,7$  раза больше, чем для 5-цианвалерамида [68]. Большая реакционная способность нитрильной группы в молекуле адипонитрила, чем в соединении, в котором одна нитрильная группа уже прореагировала, наблюдалась и в ряде других реакций адипонитрила [1].

Гидратация акрилонитрила на медьсодержащих катализаторах изучена более обстоятельно, чем какого-либо другого нитрила. Многочисленные описанные разновидности катализаторов на основе Cu(0) в первую очередь, предлагались для процесса гидратации акрилонитрила. В присутствии медьсодержащих катализаторов акриламид образуется с высокими выходами. На Cu—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах не выше 120° С до 90% акрилонитрила превращается в акриламид при многократном использовании катализатора [108]. Большую активность при гидратации акрилонитрила проявляют также катализаторы Cu—MgO, Cu—ZnO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и медь Ренея [97, 108, 109]. При длительной гидратации на катализаторе Cu—SiO<sub>2</sub>—MgO выход акриламида 85% [97]. В работах [71, 108, 110, 111] рассмотрены некоторые технологические аспекты гидратации акрилонитрила на Cu—ZnO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в избытке воды, и в частности, количественные зависимости скорости гидратации в непрерывном процессе от температуры, линейной скорости потока в реакторе и начальной концентрации акрилонитрила в реакционной смеси, а также фазовые равновесия в системах, образованных исходным нитрилом, амидом, водой и другими веществами. Гидратация акрилонитрила на скелетной меди в проточноциркуляционной системе описана в работе [112], в которой также приводится эмпирическое уравнение кинетики процесса.

Гидратация акрилонитрила на медьсодержащих катализаторах не является полностью региоселективной. В условиях реакции наряду с гидратацией нитрильной группы происходит присоединение воды по C=C-связи с образованием 3-оксипропионитрила, который далее частично реагирует со второй молекулой акрилонитрила или подвергается гидратации. При этом получаются 2,2'-дициандиэтиловый эфир и 3-оксипропионамид [106]. При гидратации на катализаторе Cu—ZnO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> эти реакции изучены количественно [106]. Найдено, что благодаря их протеканию в интервале 80—120° С селективность гидратации в акриламид составляет 97—93%. При 100° в непрерывном процессе вследствие вымывания из катализатора следов щелочи, катализирующих присоединение воды по C=C-связи, селективность увеличивается до 99,5% (при конверсии акрилонитрила 90%). Гидратация по двойным связям ускоряется также оксидом меди (II); который в большей или меньшей степени входит в состав катализаторов на основе металлической меди [123]. Однако возможность побочной реакции образования 3-оксипропионитрила зависит не только от примесей в катализаторе, но также от его строения. Если при гидратации в присутствии меди Ренея, тщательно промытой водой, акриламид является практически единственным продуктом реакции, то при использовании катализаторов на некоторых носителях 3-оксипропионитрил образуется в заметных количествах; при этом чем более основным является носитель, тем меньше селективность

гидратации в акриламид (например, присоединение воды по  $C=C$ -связи особенно интенсивно идет на катализаторе  $Cu-MgO$ ) [71, 97]. Замена основного  $MgO$  носителем  $SiO_2-MgO$ , проявляющим кислотные свойства, позволила в значительной степени подавить образование 3-оксипропионитрила: в сравнимых условиях приготовления катализаторов и их испытания селективность образования акриламида повысилась от 75 до 97% [97]. Поэтому нецелесообразно использовать катализаторы, содержащие основные компоненты, для гидратации  $C \equiv N$ -группы ненасыщенных нитрилов, способных присоединять воду по двойной  $C=C$ -связи, хотя эти же катализаторы могут быть вполне пригодны при получении амидов из других нитрилов.

При гидратации акрилонитрила образуются в малых количествах и другие побочные продукты. Так, в реакционной смеси находят следы продуктов гидролиза акриламида — акриловой кислоты и амиака [106, 113]. Лишь выше  $120^\circ C$  эти примеси образуются в более заметных количествах [108]. В акриламиде обнаружены [114] микропримеси ряда ненасыщенных амидов — гептатриенамида, пентадиенамида, и 5-циан-2-пентенамида, которые могут быть продуктами каталитической гидратации соответствующих нитрилов, являющихся примесями в исходном акрилонитриле. В условиях гидратации на меди Ренея, содержащей адсорбированный водород, возможно побочное гидрирование акрилонитрила, что приводит к появлению в акриламиде примесей  $\alpha$ -пропиламина [2].

Кинетика начального периода гидратации акрилонитрила в избытке воды описывается уравнением первого порядка по нитрилу ( $E_a = 75,8 - 86,7$  кДж/моль) [100, 108]. В избытке акрилонитрила порядок реакции по воде также первый [100]. При гидратации акрилонитрила, как и других нитрилов, в избытке воды до глубоких степеней превращения кинетика реакции не подчиняется уравнению, выведенному для начального периода гидратации, что объясняется торможением реакции образующимися амидами вследствие предпочтительной адсорбции акриламида на поверхности катализатора [71, 97, 100, 109, 122]. Исходя из кинетических данных при глубоких конверсиях с использованием разных медных катализаторов на носителях, вычислено [97], что отношение коэффициентов адсорбции для ряда амидов и соответствующих нитрилов составляет  $10 : 1 \div 50 : 1$ . Недавно показано, что акриламид не является единственным продуктом реакции, тормозящим гидратацию акрилонитрила. Образующаяся при гидролизе акриламида акриловая кислота уже в количестве 0,7 мол.% от исходного нитрила в сравнимых условиях вызывает уменьшение скорости гидратации более, чем в два раза. Под действием акриламида такой же эффект достигается при его содержании, равном  $\sim 15\%$ . Другой побочный продукт — 3-оксипропионитрил не оказывает влияния на скорость гидратации акрилонитрила [100].

В условиях гидратации метакрилонитрила в присутствии медьсодержащих катализаторов, в отличие от акрилонитрила, побочные реакции в заметной степени не протекают; из продуктов реакции выделены метакриламид (96%), являющийся промышленным мономером, и непрореагировавший нитрил. Константа скорости реакции первого порядка уменьшается при гидратации по мере увеличения содержания амида в реакционной смеси. Энергия активации в интервале  $61 - 90^\circ C$  составляет 55,7 кДж/моль [115].

Медь Ренея использована как катализатор гидратации нитрильных групп полиакрилонитрила в насыщенном водном растворе роданида калия. Был получен полимер, содержащий до 34% акриламидных элементарных звеньев. В условиях гидратации протекает также полимеризация по нитрильным группам с образованием азаполиеновых участков в макромолекулах [71, 72].

На основании данных о гидратации нитрилов в присутствии оксидных катализаторов (стр. 1560, 1562) можно предположить, что гидратация на меди включает стадию взаимодействия нитрила с катализатором (активация нитрильной группы) и последующее присоединение воды.

Изложенные выше (стр. 1564) данные о кинетике гидратации динитрилов [68] согласуются с предположением о взаимодействии нитрильной группы с поверхностью катализатора. Важным свидетельством в пользу этого является полимеризация по нитрильным группам поликарилонитрила под действием катализатора гидратации, т. е. протекание на меди реакции, в которой вода не принимает участия. Приведенные выше положительные значения реакционной константы  $\rho$  в уравнениях Гамметта и Тафта указывают на то, что скорость гидратации нитрилов лимитируется скоростью нуклеофильной атаки CN-группы водой [104]. Если бы лимитирующей стадией было взаимодействие катализатора с нитрилом, например, образование комплекса, то константа  $\rho$  имела бы обратный знак. Предложенная [109] схема, согласно которой катализатором активируется как нитрил, так и вода, тоже не согласуется с найденными корреляционными зависимостями. Таким образом, последовательность основных стадий процесса гидратации, по-видимому, ясна. Однако, как было показано [100], для уточнения механизма реакции необходимы дополнительные исследования адсорбции и других процессов, протекающих при гидратации.

Сделана попытка гидратировать на медном катализаторе тиоцианатную группу в органических соединениях [116]. Однако при нагревании водного раствора метилтиоцианата в присутствии скелетной меди в продукте реакции найдены лишь незначительные количества S-метилтиокарбамата. Оказалось, что основные превращения метилтиоцианата обусловлены гидролизом SCN- и SCONH<sub>2</sub>-групп по связи сера — углерод и гомолитическими реакциями SCN-группы, вызванными присутствием меди.

Для гидратации нитрилов использованы также катализаторы на основе металлического никеля [33, 94, 95, 117]. Лучшими оказались никель Урушибары (Ni на цинковом носителе) и никель Ренея. Гидратация осуществлялась путем длительного кипячения нитрилов с избытком воды в присутствии этих катализаторов. Из бензонитрила, ряда *n*-замещенных бензонитрилов, 3-, 4-, а также 2-цианпиридинов, амиды получены с высокими выходами. *o*-Замещенные бенzonитрилы и алифатические нитрилы превращены в амиды с умеренными выходами. При гидратации нитрилов одновременно образуются кислоты и амины (последние, очевидно, в результате гидрирования водородом, адсорбированным на катализаторе). Гидратация амино- и нитробензонитрилов сопровождается побочными реакциями полученных амидов с катализатором. В случае *n*-окси, *o*- и *n*-цианбензонитрилов, *n*-цианбензойной кислоты, этил-*n*-цианбензоата, *n*-цианбензальдегида получены только комплексы с никелем или цинком. Введение в реакционную смесь пиридина приводит к увеличению выхода амидов, введению же тиофена и органических кислот — к снижению их выхода. Высказано предположение [95], что гидратации предшествует адсорбция нитрильных групп на никеле, главным образом, на его основных центрах.

Рассмотренные работы по гидратации на никелевых катализаторах относятся к шестидесятым годам. Позднее, по-видимому, ввиду больших практических успехов, достигнутых при использовании меди в качестве катализатора гидратации, никелевые катализаторы привлекали мало внимания [55].

Из других металлических катализаторов упоминаются «активированное железо» [55], железо-цинковые [2] и платиновые [1] катализаторы.

\* \* \*

Таким образом, из приведенного обзора видно, что успехи в различных новых направлениях гидратации нитрилов не равнозначны. Существенные результаты получены при гомогенной гидратации координационно связанных нитрилов. Установлено, что координированием обуславливается очень значительное увеличение скорости гидратации (до  $\sim 10^{18}$  раз). К настоящему времени накоплен значительный эксперимен-

тальный материал по получению в этих реакциях с высокими выходами амидов, координированных на различных ионах. В ряде случаев исследование кинетики гидратации позволило детально рассмотреть механизм реакции и предложить вполне достоверные схемы превращений исходных комплексов. Найдено также, что координационно связанные нитрилы в водных растворах вступают и в другие реакции, что обычно обусловливается строением нитрилов, а иногда условиями взаимодействия. Вместе с тем, еще нет систематических исследований по гидратации достаточно широкого круга нитрилов и влиянию строения исходных комплексов на закономерности гидратации. Препартивное значение данного направления гидратации пока, как правило, ограничено, ввиду того что для выделения свободных амидов приходится химически модифицировать или даже разрушать получаемые амидсодержащие комплексы.

Гомогенно-катализическая гидратация нитрилов в присутствии комплексных соединений в качестве катализаторов, приводящая к получению амидов, химически не связанных с имеющимися в реакционной смеси комплексами, еще сравнительно мало изучена. В настоящее время еще почти нет кинетических исследований реакции, не достигнуты высокие скорости гидратации и степени превращения, близкие к количественным. Однако предлагаемая принципиальная схема каталитического действия комплексных соединений представляется правильной. По-видимому, основной задачей в этой области является подбор новых катализически более активных комплексов, а также разработка условий выделения образующихся амидов, что позволит повысить препартивную ценность метода.

Наилучшие практические результаты к настоящему времени достигнуты при гетерогенно-катализической гидратации нитрилов. Этот метод гидратации обладает несомненными преимуществами над другими методами, рассмотренными в данном обзоре, а также описанными ранее [1], ввиду простоты его осуществления, высоких выходов амидов, а также вследствие того, что при получении амидов практически не расходуются другие реагенты, кроме нитрилов. Все это уже послужило основой для использования гетерогенно-катализической гидратации нитрилов в промышленном органическом синтезе. За последние 5—10 лет исследовались кинетика и механизм гидратации, стали понятными многие особенности ее протекания на оксиде марганца (IV), на медьсодержащих и других катализаторах, что позволило предложить достоверные схемы реакций, которые, однако, в определенной степени нуждаются в экспериментальном подтверждении и детализации. Учитывая близость закономерностей гидратации некоторых замещенных нитрилов в условиях гетерогенного катализатора и в гомогенной среде, содержащей комплексные соединения с теми же нитрилами в качестве лигандов, а также малую зависимость значений энергии активации гидратации нитрилов от способа гидратации, можно ожидать, что достижения в изучении механизма гомогенной гидратации будут способствовать решению актуальных вопросов гетерогенно-катализической гидратации нитрилов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зильберман Е. Н. Реакции нитрилов. М.: Химия, 1972.
2. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 3rd, v. 1. New York: J. Wiley & Sons, 1978, p. 398.
3. Storhoff B. N., Lewis H. C. Coord. Chem. Revs., 1977, v. 23, p. 1.
4. Breslow R., Fairweather R., Keana J. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 2135.
5. Breslow R., Schmit M. Ibid., 1971, v. 93, p. 4960.
6. Barnard P. F. B. J. Chem. Soc., A, 1969, p. 2140.
7. Clark C. R., Hay R. W. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, p. 2148.
8. Hay R. W., Clark C. R. Proc. Int. Conf. Coord. Chem., XVI, 1974, 4. 44, 2 pp.; C. A., 1976, v. 85, 37563.
9. Ros R., Renaud J., Roulet R. J. Organomet. Chem., 1976, v. 104, p. 271.
10. Ros R., Michelin R. A., Boschi T., Roulet R. Inorg. Chem. Acta, 1979, v. 35, p. 43.
11. Pinell D., Wright G. B., Jordan R. B. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 6104.
12. Balahura R. J., Cock P., Purcell W. L. Ibid., 1974, v. 96, p. 2739.

13. Balahura R. *J. Canad. J. Chem.*, 1974, v. 52, p. 1762.
14. Buckingham D. A., Keepe F. R., Sargeson A. M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 5649.
15. Creasen I. I., Harrowfield J. M., Keene F. R., Sargeson A. M. *Ibid.*, 1981, v. 103, p. 3559.
16. Balahura R. J., Purcell M. L. *Inorg. Chem.*, 1979, v. 18, p. 937.
17. Balahura R. J., Purcell W. L. *Ibid.*, 1981, v. 20, p. 4159.
18. Jordan R. B., Sargeson A. M., Taube H. *Ibid.*, 1966, v. 5, p. 1091.
19. Zanella A. W., Ford P. C. *Chem. Commun.*, 1974, p. 795.
20. Zanella A. W., Ford P. C. *Inorg. Chem.*, 1975, v. 14, p. 42.
21. Zanella A. W., Ford P. C. *Ibid.*, 1975, v. 14, p. 700.
22. Diamond S. E., Taube H. *Chem. Commun.*, 1974, p. 622.
23. Diamond S. E., Grant B., Tom G. M., Taube H. *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 4025.
24. Diamond S. E., Tom G. M., Taube H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 2661.
25. Buckingham D. A., Sargeson A. M., Zanella A. *Ibid.*, 1972, v. 94, p. 8246.
26. Bennett M. A., Yoshida T. *Ibid.*, 1980, v. 100, p. 1750.
27. Arnold D. P., Bennett M. A. *J. Organomet. Chem.*, 1980, v. 202, p. 107.
28. Johnson A. K., Miller J. D. *Inorg. Chim. Acta*, 1977, v. 22, p. 219.
29. Buckingham D. A., Morris P., Sargeson A. M., Zanella A. *Inorg. Chem.*, 1977, v. 16, p. 1910.
30. Sze Y. K., Irish D. E. *Canad. J. Chern.*, 1975, v. 53, p. 427.
31. Nolan K. B., Hay R. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, p. 914.
32. Buckingham D. A., Foxman B. M., Sargeson A. M., Zanella A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 1007.
33. Sakai K., Ito T., Watanabe K. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1967, v. 40, p. 1660.
34. Komiya S., Suzuki S., Watanabe K. *Ibid.*, 1971, v. 44, p. 1440.
35. Watanabe K., Komiya S., Suzuki S. *Ibid.*, 1973, v. 46, p. 2792.
36. Paraskewwas S. *Synthesis*, 1974, p. 574.
37. Mukaiyama T., Kamio K., Kobayashi S., Takei H. *Chem. Letters*, 1973, p. 357.
38. Watanabe K., Marayama K. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1974, v. 47, p. 1948.
39. Силе Д. Э., Милман И. А., Крейле Д. Р. *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 1978, № 3, с. 350.
40. Bennett M. A., Yoshida T. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 3030.
41. Yoshida T., Matsuda T., Okano T., Kitani T., Otsuka S. *Ibid.*, 1979, v. 101, p. 2027.
42. Arnold D. P., Bennett M. A. *J. Organomet. Chem.*, 1980, v. 199, p. 119.
43. Villain G., Constant G., Gaset A., Kalck P. *J. Mol. Catal.*, 1980, v. 7, p. 355.
44. Villain G., Gaset A., Kalck P. *Ibid.*, 1981, v. 12, p. 103.
45. Villain G., Kalck P., Gaset A. *Tetrahedron Letters*, 1980, v. 21, p. 2901.
46. Goetz R. W., Mador I. L. *Пат. США 3670021 (1972); С. А.*, 1972, v. 77, 100857.
47. Pascal R., Taillades J., Commeiyras A. *Bull. Soc. chim. France*, 1978, p. 177.
48. Pascal R., Taillades J., Commeiyras A. *Tetrahedron*, 1978, v. 34, p. 2275.
49. Pascal R., Taillades J., Commeiyras A. *Ibid.*, 1980, v. 36, p. 2999.
50. Commeiyras A., Taillades J., Mion L., Pascal R., Lasperas M., Rousset A. *Пат. Франции 2372797 (1978); РЖХим*, 1979, 21H192.
51. Galat A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, v. 70, p. 3945.
52. Козлова Е. Ф., Кустанович И. М., Янина М. М., Чекмарева И. Б. *Хим.-фарм. ж.*, 1968, т. 1, № 7, с. 28.
53. Никифоров В. А., Герасимова Л. Е., Строганова И. И., Гусейнов Э. М., Яковлев В. А. *Там же*, 1973, т. 7, № 8, с. 43.
54. Zieborak K., Ralajaczak W. *Przem. Chem.*, Soc., 1980, t. 55, s. 476.
55. Roy S. K., Roy S. C., Roy P. K. *J. Indian Chem. Soc.*, 1980, v. 57, p. 195.
56. Алексеевский Е. В., Гольбраих З. Е. *Ж. общ. химии*, 1934, т. 4, с. 936.
57. Алексеевский Е. В. *Активная двуокись марганца*. Л.: ОНТИ, 1937.
58. Cook M. J., Forbes E. J., Khan G. M. *Chem. Commun.*, 1966, p. 121.
59. Haefele L. R. *Пат. Франции 1489512 (1968); С. А.*, 1968, v. 69, 18632.
60. Зильберман Е. Н., Воронцова Н. Б., Френкель Р. Ш., Султанова Н. Б. *Ж. орг. химии*, 1972, т. 8, с. 426.
61. Haefele L. R., Young H. J. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. and Develop.*, 1972, v. 11, p. 364.
62. Зильберман Е. Н., Воронцова Н. Б., Лебедев В. П., Сучкова Т. А. *Ж. прикл. химии*, 1975, т. 48, с. 1561.
63. Еремеев И. В. *Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: Горьковский политехнич. ин-т им. А. А. Жданова*, 1982.
64. Зильберман Е. Н., Воронцова Н. Б., Афоньшин Г. Н., Френкель Р. Ш., Ромашенко Л. Г. *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, 1973, т. 18, с. 705.
65. Зильберман Е. Н., Воронцова Н. Б., Афоньшин Г. Н., Френкель Р. Ш., Халтурина Н. Н. *Тр. по химии и хим. технол. (Горький)*, 1975, № 5, с. 26.
66. Мицкевич Н. И., Ерофеев Б. В. *Сопряженное с окислением декарбоксилирование карбоновых кислот*. Минск: Наука и техника, 1970.
67. Еремеев И. В., Зильберман Е. Н., Нейман Л. Б. *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, 1982, т. 27, с. 337.
68. Траченко В. И., Зильберман Е. Н. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, 1980, т. 23, с. 1356.
69. Пальм В. А. *Основы количественной теории органических реакций*. Л.: Химия, 1977.
70. Коршунов С. П., Верещагин Л. И. *Успехи химии*, 1966, т. 35, с. 2255.

71. Траченко В. И. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: Горьковский политехнич. ин-т им. А. А. Жданова, 1979.
72. Траченко В. И., Зильберман Е. Н., Данов С. М., Клюжин Е. С. Авт. свид. СССР 927801 (1982); Бюл. изобр., 1982, № 18, с. 124.
73. Misra H. C., Roy S. K., Roy P. K., Roy S. K., Roy S. C. J. Indian Chem. Soc., 1980, v. 56, p. 208; РЖХим., 1980, 1B1062.
74. Radaelli L., Angelini L., Bruno V. Ann. Chim., 1967, v. 57, p. 855.
75. Radaelli L., Bruno V. Ibid., 1967, v. 57, p. 865.
76. Воронцова Н. Б., Зильберман Е. Н., Френкель Р. Ш., Померанцева Э. Г. Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1975, № 3, с. 96.
77. Еремеев И. В., Зильберман Е. Н., Мирошниченко С. В. Изв. вузов Химия и хим. технол., 1982, т. 25, с. 558.
78. Еремеев И. В., Траченко В. И., Зильберман Е. Н. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 1083.
79. Gruber W., Schroeder G. Пат. ФРГ 2527120 (1976); С. А., 1977, v. 85, 77677.
80. Gruber W., Schroeder G. Пат. ФРГ 2527120 (1976); С. А., 1977, v. 86, 89211.
81. Зильберман Е. Н., Хитрин С. В., Спасская Р. И., Афоньшин Г. Н. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1980, т. 23, с. 344.
82. Еремеев И. В., Зильберман Е. Н., Траченко В. И., Мирошниченко С. И. Ж. прикл. химии, 1982, т. 55, с. 1126.
83. Зильберман Е. Н., Воронцова Н. Б., Френкель Р. Ш., Ильчева И. Е. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 528.
84. Воронцова Н. Б., Зильберман Е. Н., Тютина Т. П. В сб.: Вопросы кинетики и катализа. Иваново: Ивановский хим.-технол. ин-т, 1973, № 1, с. 78.
85. Lupi A., Trifan M. Rev. chim. (Bucarest), 1981, v. 32, p. 952.
86. Зильберман Е. Н., Воронцова Н. Б., Френкель Р. Ш., Померанцева Э. Г. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1976, т. 19, с. 1625.
87. Воронцова Н. Б. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: Горьковский политехн. ин-т им. А. А. Жданова, 1975.
88. Della Gatta B., Fubini B. J. Calorimetric Anal. Therm. C. R., 1976; р. 1; С. А., 1977, v. 86, 127772.
89. Knoegeger H. Forschungsber. Wehrtech. (Bundesminist. Verteidigung), 1976, S. 53; С. А., 1978, v. 89, p. 12575.
90. Gundu Rao C. Synthetic Commun., 1982, v. 12, p. 177.
91. Clark J. H. Chem. Rev., 1980, v. 80, p. 429.
92. Зильберман Е. Н., Воронцова Н. Б., Смелова В. В. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1976, т. 21, с. 708.
93. Лифшиц А. К., Габриелова Л. И., Зильберман Е. Н., Куликова А. Е. Авт. свид. СССР 123482 (1959); Бюл. изобр., 1959, № 21, с. 6.
94. Watanabe K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1964, v. 37, p. 1325.
95. Watanabe K., Sakai K. Ibid., 1966, v. 39, p. 8.
96. Green J. L., Heights W., Godfrey M. Пат. США 3381034 (1968); С. А., 1968, v. 69, 35492.
97. Hayashi H., Nishi H., Watanabe Y., Okazaki T. J. Catal., 1981, v. 69, p. 44.
98. Григорян Э. П., Данов С. М., Лифанова В. А. В сб.: Основной органический синтез и нефтехимия. Л.: Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1979, № 12, с. 39.
99. Михайловин И. О., Мокровский Т. М., Толопко Д. К. Вест. Львовского политехн. ин-та. Химия технол. веществ и их применение, 1982, № 163, с. 108.
100. Лифанова В. А., Темкин О. Н. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, т. 868.
101. Jouynson R. B., Rakowitz D. H., Barber W. A., Fetchin J. A. Пат. США 3869511 (1975); С. А., 1975, v. 82, 171677.
102. Траченко В. И., Зильберман Е. Н., Данов С. М. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1978, т. 21, с. 1627.
103. Траченко В. И., Зильберман Е. Н., Данов С. М., Григорян Э. П., Семина Г. В. Авт. свид. СССР 719686 (1980); Бюл. изобр., 1980, № 9, с. 38.
104. Зильберман Е. Н., Траченко В. И., Данов С. М., Шипунова Н. Р. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1977, т. 20, с. 1141.
105. Moehrle H., Hemmerling H. J. Arch. Pharm., 1978, B. 311, S. 586; С. А., 1978, v. 89, 163531.
106. Траченко В. И., Григорян Э. П., Зильберман Е. Н., Лифанова В. А. Халикова Н. А. В сб.: Основной органический синтез и нефтехимия. Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1980, № 13, с. 24.
107. Наволокина Р. А., Зильберман Е. Н. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 1629.
108. Траченко В. И., Зильберман Е. Н., Матин Н. Б., Данов С. М., Шишкин С. К. Хим. пром-сть, 1979, № 4, с. 197.
109. Eismongy M. M., Onsager O. T. Acta Chem. Scand., B. 1978, v. B32, p. 167.
110. Траченко В. И. Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, с. 1570.
111. Матин Н. Б., Зильберман Е. Н., Траченко В. И., Григорян Э. П., Колесников В. А., Афанасьев В. А. Там же, 1979, т. 52, с. 2352.
112. Wainwright M. S., Onioha N. I., Chaplin R. P. Natl. Conf. Chem. Eng. Prepr. Pap. (Newcastle), 1979, p. 109; С. А., 1980, v. 92, 136021; РЖХим., 1981, 20Н55.
113. Onioha N. I., Chaplin R. P., Wainwright M. S. Chromatographia, 1979, v. 12, p. 709.
114. Hurlock J. R., Phillips K. G. Пат. США 4010142 (1977); С. А., 1977, v. 86, 156189.
115. Траченко В. И., Зильберман Е. Н., Данов С. М., Матин Н. Б., Комова С. Н. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, с. 2309.
116. Рыбин А. Г., Зильберман Е. Н., Траченко В. И. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 2102.

117. *Watanabe K.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1959, v. 32, p. 1280.
118. *Fernandez V., Blanco M.* An. Quim., B, 1981, v. 77, p. 186.
119. *Зильберман Е. Н., Еремеев И. В.* Ж. физ. химии, 1984, т. 58, с. 772.
120. *Miura H., Sugiyama K., Kawakami S., Aoyama T., Matsuda T.* Chemistry Letters, 1982, p. 163.
121. *Михайлишин И. О., Явна И. М., Мокриевский Т. М., Толопко Д. К.* Ж. прикл. химии, 1983, т. 56, с. 2292.
122. *Джозеф А. Д., Михайлишин И. О., Мокриевский Т. М., Толопко Д. К.* Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1984, т. 24, с. 116.
123. *Григорян Э. П., Андреева Н. А., Данов С. М., Савельзон О. И., Гудков В. П.* Ж. прикл. химии, 1984, т. 57, с. 375.

Горьковский политехнический  
институт им. А. А. Жданова