

直接酰胺化催化合成色酚 AS-PH 的研究

韩焕蓬¹, 姚斌², 武玉民¹, 冯维春^{2*}, 舒永²

(1. 青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042; 2. 山东省化工研究院, 山东 济南 250014)

摘要:为有效地解决传统合成色酚 AS-PH 方法中产生废盐、废酸的问题, 采用直接酰胺化方法合成色酚 AS-PH。以芳基硼酸为催化剂, 考察了催化剂种类、催化剂摩尔分数、溶剂配比、反应时间以及反应温度对合成反应的影响。结果表明, 在邻氨基苯乙醚作原料和溶剂、酰胺配比为 1:8、20% 苯硼酸作催化剂、反应温度为 170°C、反应时间为 3.5 h 的最佳反应条件下, 色酚 AS-PH 的收率可达 80% 以上, 母液套用次数可达 20 次。

关键词:一步法合成; 直接酰胺化; 催化; 羧酸; 胺

中图分类号: O621.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)11-0127-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.11.026

Catalytic synthesis of naphthol AS-PH through direct amidation

HAN Huan-peng¹, YAO Bin², WU Yu-min¹, FENG Wei-chun^{2*}, SHU Yong²

(1. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

2. Shandong Chemical Industry Research Institute, Jinan 250014, China)

Abstract: To solve the problems of waste salt and waste acid in traditional synthesis methods, direct amidation method is used to synthesize naphthol AS-PH. Aryl boric acid is used as catalyst to investigate the effects of catalyst type, catalyst dosage, solvent ratio, reaction time and reaction temperature on the synthesis. The results show that the yield of naphthol AS-PH exceeds 80% under the optimal reaction conditions that o-aminophenetidine is used as both raw material and solvent, the ratio of acid to amine is 1:8, 20% phenylboronic acid as catalyst, reaction performs at 170°C for 3.5 h. Mother liquor can be used up to 20 times.

Key words: one-step synthesis; direct amidation; catalysis; carboxylic acid; amine

色酚俗称纳夫妥(naphthol), 色酚 AS 系列产品是一类含有酰胺键的化合物, 是制备冰染染料和有机染料的中间体, 市场需求量大。然而由于工业的快速发展, 有毒有机物和污染物产生的越来越多^[1]。这些物质的扩散不仅破坏了环境的生态平衡, 而且危害了人类的健康^[2-5]。传统的色酚 AS-PH 合成方法如图 1 所示。在生产过程中有废酸废盐的生成, 因此开发新的工业合成路线迫在眉睫。

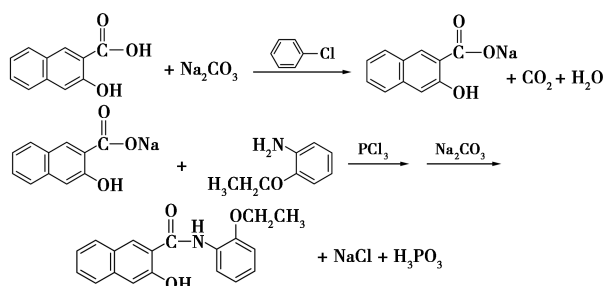


图 1 传统色酚 AS-PH 合成方法

酰胺键作为一种非常重要的化学键, 广泛存在于药物、聚合物和食品添加剂中^[6-13], 是合成很多高

分子的单元基础^[14]。目前用于形成酰胺键的方法主要包括 2 种: 一种是使用化学计量的偶联试剂如碳化二亚胺类缩合剂、磷正离子或磷酸酯类缩合剂和脲正离子类缩合剂^[15-20]; 另一种方法是通过活化羧酸形成更具活性的酰氯、酸酐或活化酯等, 然后氨解形成^[21-22], 然而这 2 种方法一方面会产生大量的副产物, 增加了分离所需酰胺的难度和成本^[23]; 另一方面原子经济性差, 对环境不友好。因此利用原子经济试剂生成酰胺已被美国化学学会(ACS)药物圆桌会议强调为迫切需要开发的领域之一^[24]。

在过去 10 多年里, 已经有许多催化直接酰胺化方案应用于羧酸和胺的直接酰胺化。其中过渡金属络合物作为催化剂受到越来越多的关注, 主要有铁盐及其络合物^[25]、钴盐及其络合物^[26-28]、钛盐及其络合物^[29]、镍盐及其络合物^[30]。然而, 这些金属催化剂的缺点是其对水和空气敏感或难以再循环。除此之外, 路易斯酸硼化合物自 1996 年由 Yamamoto 课题组报道以来^[31], 由于其具有良好的催化作用, 受到广泛科研工作者的研究。最近由 Whiting 等^[32]

收稿日期: 2020-01-08; 修回日期: 2020-09-17

基金项目: 泰山学者工程专项经费资助(ts20130918); 山东省重大科技创新工程项目(2018CXGC1016)

作者简介: 韩焕蓬(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事材料化工方面的研究, 906114738@qq.com; 冯维春(1968-), 男, 硕士, 研究员, 主要从事精细化工方面的研究, 通讯联系人, lghyfeng@vip.sina.com。

报道的催化机理如图 2 所示。

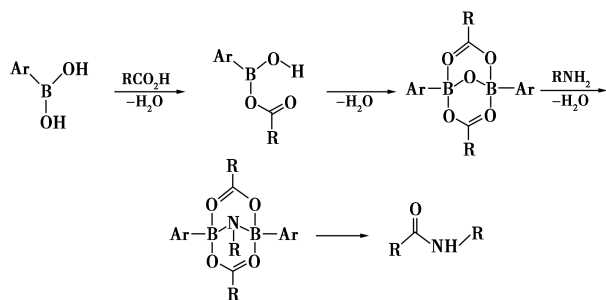


图 2 芳基硼酸催化机理

鉴于此,笔者从硼类催化剂中进行筛选,在获得较佳催化剂的基础上,有效地合成目标产物。在优化反应条件下,由苯硼酸直接酰胺化反应合成色酚 AS-PH。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

邻氨基苯乙醚、2-羟基-3-萘甲酸,均为分析纯;无水甲醇、高纯氮;催化剂包括 2,4-二甲氧基苯硼酸、3,5-二甲基苯硼酸、苯硼酸、3,4,5-三氟苯硼酸、3,5-双(三氟甲基)苯硼酸,均为分析纯。

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器;LC-20A 型高效液相色谱仪;DZF-6050 真空干燥箱。

1.2 实验方法

实验使用带有磁力搅拌的集热式恒温加热反应釜,在氮气保护下,将邻氨基苯乙醚、2-羟基-3-萘甲酸和催化剂一同加入到 250 mL 三口烧瓶中,抽真空置换氮气 3 次,加热至指定温度,然后保温反应,反应过程中鼓吹氮气,用于携带反应生成的水。反应结束,降至 65℃,加入无水甲醇继续搅拌降温,然后进行抽滤浓缩,再用无水甲醇进行二次提纯,经真空干燥,得到浅黄色粉末,滤液脱醇后作为母液,补加原料作套用。反应方程式如图 3 所示。

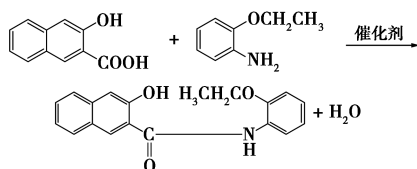


图 3 反应方程式

1.3 分析方法

利用 LC-20A 型高效液相色谱仪进行产物分析,流动相为 $V(\text{甲醇}):V(\text{水}) = 70:30$,柱温为 30℃,采用归一化法计算样品中各组分的质量分数:

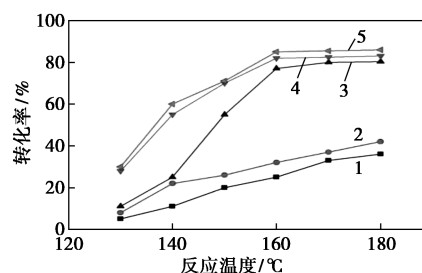
$$P_i\% = (A_i / \sum A_i) \times 100\% \quad (1)$$

式中: P_i 为组分 A_i 的质量分数; A_i 为组分 i 的峰面积, $\text{mV} \cdot \text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂种类对收率的影响

选择 2,4-二甲氧基苯硼酸、3,5-二甲基苯硼酸、苯硼酸、3,4,5-三氟苯硼酸和 3,5-双(三氟甲基)苯硼酸为催化剂,其他条件不变,考察色酚 AS-PH 的收率变化,结果如图 4 所示。



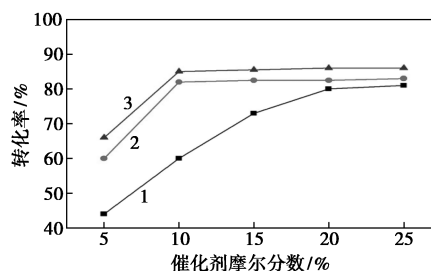
1—2,4-二甲氧基苯硼酸;2—3,5-二甲基苯硼酸;3—苯硼酸;
4—3,4,5-三氟苯硼酸;5—3,5-双(三氟甲基)苯硼酸

图 4 不同催化剂对收率的影响

由图 4 可知,5 种催化剂的催化活性大小为 3,5-双(三氟甲基)苯硼酸 > 3,4,5-三氟苯硼酸 > 苯硼酸 > 3,5-二甲基苯硼酸 > 2,4-二甲氧基苯硼酸,该催化规律与 Arnold 等^[33]的研究结果类似,即当苯环上带有吸电子基团时催化活性会增强,而带有供电子基团时催化活性会大大减弱。其中 3,4,5-三氟苯硼酸、苯硼酸的催化收率均达到 80% 以上,3,5-双(三氟甲基)苯硼酸催化收率达 85%。因此,选取了苯硼酸、3,4,5-三氟苯硼酸和 3,5-双(三氟甲基)苯硼酸作为优先催化剂进行下一步实验。

2.2 催化剂摩尔分数对收率的影响

以苯硼酸、3,4,5-三氟苯硼酸和 3,5-双(三氟甲基)苯硼酸为催化剂,在相同条件下对催化剂摩尔分数对收率的影响进行实验,实验结果如图 5 所示。



1—苯硼酸;2—3,4,5-三氟苯硼酸;3—3,5-双(三氟甲基)苯硼酸

图 5 催化剂摩尔分数对收率的影响

由图5可知,当其他反应条件相同时,反应收率随着催化剂摩尔分数的增加而提高。20%的苯硼酸催化效果与10%的3,4,5-三氟苯硼酸催化效果几乎相当,收率可达80%,继续增大催化剂摩尔分数,反应收率变化不大;而3,5-双(三氟甲基)苯硼酸的摩尔分数为10%时,催化收率达到85%,继续增加催化剂摩尔分数,收率提升很小。综合考虑,确定苯硼酸摩尔分数为20%,3,4,5-三氟苯硼酸和3,5-双(三氟甲基)苯硼酸的摩尔分数为10%。

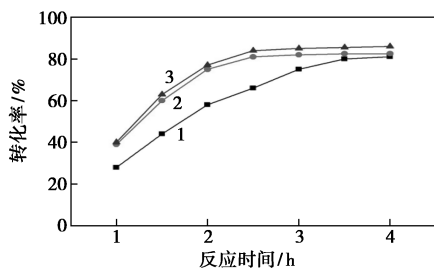
2.3 反应温度对收率的影响

温度是酰胺化反应的一个重要影响因素^[34-35],温度太低,酰胺键形成所需要的能量不够难以进行;温度太高,对原料和催化剂有极大的破坏。

不同反应温度对收率的影响如图4所示。由图4中可以看出,2,4-二甲氧基苯硼酸和3,5-二甲基苯硼酸的催化活性相对较低,反应温度为180℃时,反应收率最高只有40%左右,而苯硼酸、3,4,5-三氟苯硼酸和3,5-双(三氟甲基)苯硼酸催化剂随着温度的升高,转化率提高,其中3,4,5-三氟苯硼酸和3,5-双(三氟甲基)苯硼酸在反应温度为160℃时,催化收率达到80%以上,苯硼酸在反应温度为170℃时,催化收率达到80%。但是当反应温度继续升高时,收率提高变得缓慢。

2.4 反应时间对收率的影响

在优化条件的基础上,以苯硼酸、3,4,5-三氟苯硼酸和3,5-双(三氟甲基)苯硼酸为催化剂,考察反应时间对收率的影响,结果如图6所示。由图6可以看出,随着反应时间的增加,转化率逐渐升高,苯硼酸催化剂的催化收率在反应3.5 h后达到80%,而3,4,5-三氟苯硼酸和3,5-双(三氟甲基)苯硼酸催化剂在反应2.5 h后催化收率分别达到80%和85%,再继续延长反应时间,收率变化趋于缓慢。



1—苯硼酸;2—3,4,5-三氟苯硼酸;3—3,5-双(三氟甲基)苯硼酸

图6 反应时间对收率的影响

2.5 酸胺质量比对收率的影响

本实验中邻氨基苯乙醚即作反应原料,又作反

应溶剂。溶剂用量的多少影响反应平衡和反应过程是否为均一相反应,溶剂太多或太少,反应速率都会受到影响。酸胺质量比对实验收率的影响如表1所示。

表1 酸胺质量比对收率的影响 %

酸胺质量比	苯硼酸	3,4,5-三氟苯硼酸	3,5-双(三氟甲基)苯硼酸
1:2	0	0	0
1:3	45.1	52.3	55.0
1:4	62.4	68.5	69.2
1:5	76.9	77.7	80.2
1:6	80.2	80.9	85.1
1:7	80.8	81.2	85.8
1:8	81.7	81.5	86.0
1:9	81.3	82.0	86.4

由表1可以看出,当酸胺质量比为1:2时,由于溶剂量太少,反应液降温后成为熔融状的固体,没有得到对应的目标物;随着溶剂质量比的增加,收率提高,在质量比为1:6时,苯硼酸和3,4,5-三氟苯硼酸催化收率达到80%以上,3,5-双(三氟甲基)苯硼酸催化收率达到85%以上;再继续增大质量比,收率变化不大。优先选择酸胺质量比为1:6,但是在反应母液进行套用,发现1:6的质量比会出现黏稠现象,经过多批实验验证最终得出最优条件是酸胺质量比为1:8。

2.6 催化剂的循环次数的考察

催化剂的可回收利用是绿色化学的一个重要方面。为此,在已确定的最优条件的基础上,对催化剂苯硼酸、3,4,5-三氟苯硼酸和3,5-双(三氟甲基)苯硼酸的循环利用次数进行实验考察,结果如表2所示。

表2 酸胺质量配比对收率的影响 %

循环次数	苯硼酸	3,4,5-三氟苯硼酸	3,5-双(三氟甲基)苯硼酸
1	81.3	82.0	86.4
2	80.9	80.9	86.2
3	79.8	80.6	85.9
4	78.3	79.5	85.2
5	68.4	72.5	77.1
1:9	43.2	55.6	63.4

由表2中可以看出,考察的3种催化剂在第5个循环中,由于催化剂的部分失活,催化收率都出现了降低。其中苯硼酸收率降低明显,3,5-双(三氟

甲基)苯硼酸还具有较高的催化效果,但是在第 6 次循环利用时,收率降低更加明显。

3 结论

综上所述,通过对影响直接酰胺化反应条件的考察,开发了比传统工艺更好的合成方案。尽管在催化收率方面 3,4,5-三氟苯硼酸和 3,5-双(三氟甲基)苯硼酸略高于苯硼酸,同时反应温度和催化剂用量低于苯硼酸的反应温度和催化剂用量,但是从经济易得、工业化生产方面考虑,苯硼酸作催化剂更适合。因此得到最优反应条件为:氮气氛围下,20%苯硼酸作催化剂、邻氨基苯乙醚作原料和溶剂、酸胺质量比为 1:8、反应温度为 170℃、反应时间为 3.5 时,色酚 AS-PH 收率可达 80%。该方法制备的产品易于提纯,母液套用次数可达 20 次。

参考文献

- [1] Li Jianrong, Xu Lei, Fu Minglai, *et al.* Towards magnetic responsive chalcogenides for efficient separation in water treatment; Facile synthesis of magnetically layered chalcogenide $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KMS-1}$ composite adsorbents and their zinc removal application in water [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, 5: 403-412.
- [2] Adebajo M O, Frost R L, Klopprogge J T, *et al.* Porous materials for oil spill cleanup: A review of synthesis and absorbing properties [J]. *Journal of Porous Materials*, 2003, 10(3): 159-170.
- [3] Ceylan Deniz, Dogu Saadet, Karacik Burak, *et al.* Evaluation of butyl rubber as sorbent material for the removal of oil and polycyclic aromatic hydrocarbons from seawater [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(10): 3846-3852.
- [4] An Li, Sun Hanxue, Tan Dazhi, *et al.* Superhydrophobic conjugated microporous polymers for separation and adsorption [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 2062-2065.
- [5] Sun Hanxue, Li An, Zhu Zhaoqi, *et al.* Superhydrophobic activated carbon-coated sponges for separation and absorption [J]. *Chemsuschem*, 2013, 6(6): 1057-1062.
- [6] Funabashi Masanori, Yang Zhaoyong, Nonaka Koichi, *et al.* An ATP-independent strategy for amide bond formation in antibiotic biosynthesis [J]. *Nature Chemical Biology*, 2010, 6(8): 581-586.
- [7] Dwight D Baker, Min Chu, Uma Oza, *et al.* The value of natural products to future pharmaceutical discovery [J]. *Cheminform*, 2008, 24(6): 1225-1244.
- [8] Miljan Simonovi, Thomas A Steitz. A structural view on the mechanism of the ribosome-catalyzed peptide bond formation [J]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1789(9-10): 612-623.
- [9] Fischbach M A, Walsh C T. Assembly-line enzymology for polyketide and nonribosomal peptide antibiotics: Logic machinery, and mechanisms [J]. *Chemical Reviews*, 2006, 37(44): 3468-3496.
- [10] Benz G. 2. 3-Synthesis of amides and related compounds [J]. *Chemical Industry*, 1991, 6: 381-417.
- [11] Rahman A, Farocq M O. Preparation and hofmann rearrangement of benzoic acid amide [J]. *Naturwissenschaften*, 1954, 41(1): 15-16.
- [12] Lundberg H, Tinnis F, Selander N, *et al.* Catalytic amide formation from non-activated carboxylic acids and amines [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 45(24): 2714-2742.
- [13] Chaudhari, Pramod S, Suresh D, *et al.* Sulfated tungstate: A new solid heterogeneous catalyst for amide synthesis [J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(10): 1707-1710.
- [14] Burwell, David A, Thompson. Synthesis of amide- and ester-functionalized zirconium phosphonates [J]. *Chemistry of Materials*, 1991, 3(4): 730-737.
- [15] Sheehan J C, Hess G P. A new method of forming peptide bonds [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1955, 77(4): 1067-1068.
- [16] Sullivan P D, Bolton J R, Geiger W E. Oxygen-17 and carbon-13 hyperfine interactions in the electron paramagnetic resonance spectrum of the hydroquinone cation radical [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1970, 92(14): 4176-4180.
- [17] Caird J A, Carnall W T, Hessler J P. The terbium chloride-aluminum chloride vapor system. I. Absorption and excitation spectra [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1981, 74(2): 798-804.
- [18] Fernando Albericio, Bofill J M. Use of onium salt-based coupling reagents in peptide synthesis [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1998, 63(26): 9678-9683.
- [19] Li Peng, Xu Jiecheng. New and highly efficient immonium type peptide coupling reagents; Synthesis, mechanism and application [J]. *Tetrahedron*, 2000, 56(26): 4437-4445.
- [20] Kim S, Chang H, Ko Y K. Cheminform abstract; Benzotriazol-1-yl diethyl phosphate. a new convenient coupling reagent for the synthesis of amides and peptides [J]. *Chemischer Informationsdienst*, 1985, 16(10): 1341-1342.
- [21] David Eisenberg, Harindarpal S G, Gaston M U, *et al.* Structure-function relationships of glutamine synthetases [J]. *Biochim Biophys Acta*, 2000, 1477(1-2): 122-145.
- [22] John M H, A Richard Chamberlin. Chemical synthesis of natural product peptides: Coupling methods for the incorporation of noncoded amino acids into peptides [J]. *Chemical Reviews*, 1997, 97(6): 2243-2266.
- [23] Charville H, Jackson David, Whiting Andrew. The uncatalyzed direct amide formation reaction-mechanism studies and the key role of carboxylic acid h-bonding [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2011, (30): 5981-5990.
- [24] Constable D J C, Dunn P J, Hayler J D, *et al.* Key green chemistry research areas-A perspective from pharmaceutical manufacturers [J]. 2007, 9(5): 411-420.
- [25] A simple and greener approach for the amide bond formation employing FeCl_3 as a catalyst [J]. *New J Chem*, 2015, 39(10): 7746-7749.
- [26] Lundberg H, Tinnis F, Adolfsson H. Direct amide coupling of non-activated carboxylic acids and amines catalyzed by zirconium(IV) chloride [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18(13): 3822-3826.
- [27] Fredrik Tinnis, Helena Lundberg, Tove Kivijärvi, *et al.* Zirconium(IV) chloride catalyzed amide formation from carboxylic acid and amine: (S)-tert-butyl 2-(benzylcarbamoyl) pyrrolidine-1-carboxylate [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2016: 227-234.

这是因为催化剂中部分活性物质经过反应后流失,在过滤、干燥过程中产生损耗;从第3次到第5次实验中,催化剂对苯酚去除率的下降幅度逐渐趋于平稳,5次的实验后,苯酚和 TOC 的去除率分别为 79.6% 和 72.2%。整体而言,制备的 ZIF-67 衍生碳材料催化剂经多次使用后仍具有一定的催化效果,说明制得的 ZIF-67 衍生碳材料催化剂的稳定性良好,催化活性不易流失。

表 3 催化剂使用次数对去除率的影响

使用次数	1	2	3	4	5
苯酚去除率/%	90.6	88.3	86.4	83.4	76.4
TOC 去除率/%	82.3	80.4	76.2	73.5	70.3

3 结论

(1)通过对制得催化剂样品 XRD 谱图和 SEM 图进行分析发现,样品在 700、800、900℃ 温度热解下合成了具有良好分散的单质 Co 纳米颗粒的氮掺杂碳纳米材料。

(2)热解温度为 800℃ 下制得催化剂的催化活性最高,通过单因素发现,最优反应条件是:PMS 浓度为 1.2 mmol/L、反应时间为 2 h、催化剂质量浓度为 0.05 g/L,此时,苯酚和 TOC 的去除率分别为 90.6% 和 82.3%。

(3)ZIF-67-800 表现出良好的重复性能,经 5 次重复使用后,其性能没有明显下降,具有较好的稳定性能。

参考文献

- [1] 尚菊红.废水中苯酚处理方法研究进展[J].辽宁化工,2019,48(2):137-139.
- [2] 魏盟奇,段唯,代安福,等.高级氧化法处理难降解有机废水[J].科学技术创新,2018,35(2):171-172.
- [3] 刘俊逸,张宇,张蕾,等.含酚工业废水处理技术的研究进展[J].工业水处理,2018,38(10):12-16.
- [4] Zhang H, Fu H, Zhang D B. Degradation of C.I. Acid Orange 7 by ultrasound enhanced heterogeneous Fenton-like process [J]. J Hazard Mater, 2009, 172(2-3): 654-660.
- [5] 魏盟奇,段唯,代安福,等.高级氧化法处理难降解有机废水[J].科学技术创新,2018,35(2):171-172.
- [6] 黄家榜,朱守诚,孔殿超,等.Fenton 法去除老龄垃圾渗滤液 COD 的研究[J].环境保护与循环经济,2019,39(3):28-32.
- [7] 李桂菊,李弘涛,夏欣,等.臭氧催化氧化技术深度处理印染废水的研究[J].天津科技大学学报,2019,34(2):55-59.
- [8] 张剑桥. Cu²⁺ 强化 Fe²⁺ 活化过硫酸盐降解苯酚的效能与机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [9] 张小桃. ZIF-67 和 ZIF-69 材料的合成及吸附分离性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [10] 国家环境保护局标准处. GBHJ 503—2009 水质水中挥发酚类的测定 4-氨基安替比林分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [11] Lau T K, Chu W, Graham N J D. The aqueous degradation of buthy-lated hydroxyanisole by UV/S₂O₈²⁻: Study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41: 41613-619.
- [12] Huie R E, Clifton C L. Temperature dependence of the rate constants for reactions of the sulfate radicals, •SO₄⁻ with anions[J]. J Phys Chem, 1990, 94: 8561-8567.
- [13] Zhao J Y, Zhang Y, Quan X, et al. Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature[J]. Sep Purif Technol, 2010, 71: 302-307.
- [14] Peyton G R. The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers[J]. Mar Chem, 1993, 41: 91-103. ■
- [15] (上接第 130 页)
- [16] (13): 4196-4197.
- [17] [28] Lundberg H, Tinnis F, Zhang J, et al. Mechanistic elucidation of zirconium-catalyzed direct amidation [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(6): 2286-2295.
- [18] [29] Nagarajan S, Ran P, Shanmugavelan P, et al. The catalytic activity of titania nanostructures in the synthesis of amides under solvent-free conditions[J]. New Journal of Chemistry, 2012, 36(6): 1312-1319.
- [19] [30] Cheng Lidan, Ge Xiaoping, Huang Longjiang. Direct amidation of non-activated phenylacetic acid and benzylamine derivatives catalysed by NiCl₂, [J]. Royal Society Open Science, 2018, 5(2): 171870.
- [20] [31] Kazuaki Ishihara, Suguru Ohara, Hisashi Yamamoto. Cheminform abstract: 3,4,5-Trifluorobenzeneboronic acid as an extremely active amidation catalyst [J]. Journal of Organic Chemistry, 1996, 61(13): 4196-4197.
- [21] [32] Arkhipenko S, Batsanov A, Sabatini M, et al. Mechanistic insights into boron-catalysed direct amidation reactions [J]. Chemical Science, 2018, 9: 1058-1072.
- [22] [33] Kenny Arnold, Andrei S B, Bryan Davies, et al. Synthesis, evaluation and application of novel bifunctional N, N-di-isopropylbenzylamineboronic acid catalysts for direct amide formation between carboxylic acids and amines [J]. Cheminform, 2008, 10(1): 124-134.
- [23] [34] Braddock, Lickiss, Paul D, et al. Tetramethyl orthosilicate (TMOS) as a reagent for direct amidation of carboxylic acids [J]. Organic Letters, 2008, 20(4): 950-973.
- [24] [35] Zhang Yong, Zhang Qiaoyan, Liu Tiantian. Improvement of the synthetic process of fluopyram [J]. Journal of Hebei University of Science & Technology, 2017, 38(3): 263-268. ■