

Каталитическая активность медных наночастиц на аминомодифицированном силикагеле в реакции азид-алкинового циклоприсоединения в потоке с использованием макроциклических субстратов

© Нурмухаметова Альбина Тагировна, Белов Роман Николаевич, Бурилов*[†] Владимир Александрович и Антипин Игорь Сергеевич

Кафедра органической химии. Химический институт им. А.М. Бутлерова. Казанский (Приволжский) федеральный университет. ул. Кремлевская, 18. г. Казань, 420008. Республика Татарстан. Россия.

Тел.: (843) 233-73-44. E-mail: ultrav@bk.ru

*Ведущий направление; [†]Поддерживающий переписку

Ключевые слова: Модифицированный диоксид кремния, реакция азид-алкинового циклоприсоединения, гетерогенный катализ, наночастицы меди, проточная химия.

Аннотация

С использованием метода химического восстановления получен медь-содержащий катализатор на подложке амино-модифицированного диоксида кремния. Структура и состав полученного катализатора были охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Было обнаружено, что при модификации диоксида кремния аминогруппами и последующего осаждения меди происходит существенное изменение текстурных характеристик: наночастицы металла и модификатор в значительной степени заполняют поры катализатора в диапазоне размеров 5-10 нм. Полученный катализатор продемонстрировал высокую конверсию субстратов в реакции циклоприсоединения азидов и алкинов различной природы, включая макроциклические алкины, в проточном режиме. Проведен анализ сравнительной активности азидов и алкинов при проведении реакции в проточном режиме. Установлено, что в ряду исследованных азидов (бензилазид, *n*-нитробензилазид, *n*-метоксибензилазид, 2-азидоэтилацетат и 1-азидодекан) наибольшей активностью обладают алкил- и арилазиды с электроноакцепторными группами вследствие повышения электрофильности терминального атома азота N₃ азидной группы. В ряду изученных ацетиленов (фенилацетилен, гексина-1, триметилсилилацетилен и пропаргилового спирта) наиболее активным является пропаргиловый спирт, наименее активным – триметилсилилацетилен. Повышенная активность пропаргилового спирта может быть связана с наличием донорной гидроксильной группы, способной к координации с медью, а пониженная активность триметилсилилацетилена – со стерическими препятствиями со стороны триметилсилильной группы. В качестве субстратов в реакции были также использованы макроциклы: *n*-*трет*-бутил – и *n*-*H*-каликс[4]арен. Было установлено, что реакционная способность двух макроциклов, отличающихся лишь наличием/отсутствием *трет*-бутильных групп на верхнем ободе, оказалась сравнимой с таковой для пропаргилового спирта. Полная конверсия макроциклов была достигнута после проведения 3-х последовательных циклов реакции. Полученные триазолы были выделены и охарактеризованы комплексом физических методов исследования. Таким образом, продемонстрировано, что проведение реакции в потоке за счет поддержания стабильных и полностью воспроизводимых параметров реакции позволяет быстро оценить сравнительную реакционную способность молекул.