ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА HKUST-1 В КАТАЛИТИЧЕСКОМ АМИНИРОВАНИИ АРИЛЙОДИДОВ

Вергун В.В.⁽¹⁾, Исаева В.И.⁽¹⁾, Борисова А.С.⁽²⁾, Аверин А.Д.⁽²⁾

(1) Институт органической химии РАН
119334, г. Москва, Ленинский проспект, 47

(2) Московский государственный университет
119991 Москва, Ленинские горы, 1с3

Металл-органические каркасы — относительно новый класс координационных полимеров, структура которых состоит из ионов металлов, соединенных полифункциональными органическими молекулами - линкерами. Одна из известных структур - HKUST-1 (Cu_3btc_2 , btc = 1,3,5-бензолтрикарбоксилат), отличается высокой удельной поверхностью и пористостью.

Катализаторы на основе HKUST-1 известны в процессах окисления активированных алканов, спиртов, эпоксидирования, окислительного сочетания спиртов и аминов, реакциях Фридлендера, Анри, а также в реакции Чана-Лама (образования С-N связи). В настоящей работе изучено использование катализатора HKUST-1 для формирования С-N связи в реакции первичных аминов с арилиодидами (рис. 1).

Рисунок 1 - Схема синтеза ариламинов

HKUST-1 синтезировали СВЧ-активацией водно-органического раствора $Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$ и H_3 btc. Катализатор промывали ДМФА, МеОН и подвергали термовакуумной активации. Установлена его фазовая чистота, а также высокая удельная поверхность (1617 м²/г) и пористость (0.767 см³/г).

Каталитический процесс проводили при нагревании реагентов в растворе ДМСО в присутствии катализатора HKUST-1, а также основания (Cs_2CO_3) и лиганда (2-изобутирилциклогексанон либо рац-1,1′-би(2-нафтол).

Наибольший выход достигается для реакции н-октиламина с йодбензолом (84%). Для замещенных йодбензолов выход целевого продукта варьируется от 38% (4-йоданазол), до 83% (1-бром-4-иодбензол). Наблюдается зависимость выхода от пространственных затруднений в амине, так для 2-адамантилэтиламина выход достигал 71%, а для 1-адамантилэтиламина выход снижался до 24%. После 11 каталитических циклов выход практически не изменился (до 78%).

Впервые была показана возможность использования HKUST-1 в качестве катализатора реакции аминирования арилйодидов. Определены оптимальные условия процесса, влияние характера заместителей на выход, установлена возможность рециклизации катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00149).