

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

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 C-N связи). В настоящей работе изучено использование катализатора HKUST-1 для формирования C-N связи в реакции первичных аминов с арилиодидами (рис. 1).

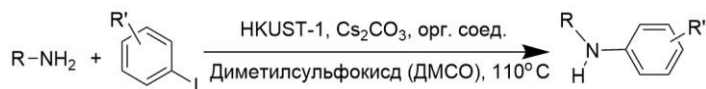


Рисунок 1 - Схема синтеза ариламинов

HKUST-1 синтезировали СВЧ-активацией водно-органического раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и H_3btc . Катализатор промывали ДМФА, MeOH и подвергали термовакuumной активации. Установлена его фазовая чистота, а также высокая удельная поверхность ($1617 \text{ м}^2/\text{г}$) и пористость ($0.767 \text{ см}^3/\text{г}$).

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-йодбензол). 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 арилиодидами. 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).