

Новые медьсодержащие катализаторы на основе модифицированного аморфного диоксида кремния и их использование в азид-алкиновом циклоприсоединении в проточном режиме*

В. А. Бурилов,^{a*} А. Т. Нурмухаметова,^a Р. Н. Белов,^a Д. А. Миронова,^a В. В. Воробьев,^b
Ю. Н. Осин,^b И. С. Антипин^a

^aХимический институт им. А. М. Бутлерова,
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Российская Федерация, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 18.
E-mail: ultrav@bk.ru

^bМеждисциплинарный центр «Аналитическая микроскопия»,
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Российская Федерация, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 18

С помощью химического восстановления получены медьсодержащие катализаторы, нанесенные на модифицированный аминами аморфный диоксид кремния. Морфология медных частиц и их химическое состояние зависят от типа используемого восстановителя. Применение аскорбиновой кислоты обуславливает образование на подложке монодисперсных субмикронных частиц Cu^0 размером 200–300 нм, в присутствии гидразин-гидрата возникают наночастицы Cu^0 размером 50–150 нм. Морфология и химическое состояние медных частиц, восстановленных с помощью боргидрида натрия, существенно зависят от количества восстановителя: при избытке восстановителя образуются наночастицы Cu^0 размерами 10–15 нм, при эквимольном количестве боргидрида натрия формируются слоистые пластинки Cu_2O , уменьшение количества боргидрида натрия приводит к сферическим частицам Cu_2O . При проведении реакции в проточном режиме все полученные катализаторы показали более высокую активность в каталитическом циклоприсоединении азидов к алкинам, чем коммерчески доступные медные катализаторы.

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

Материалы на основе меди нашли применение в каталитических реакциях различных органических соединений^{1,2}. Так, медь и медные системы используются в каталитических реакциях Ульмана³, окислительного сочетания^{4,5}, сочетания Кадио—Ходкевича⁶, сочетания Соногаширы⁷ и многих других. Особое место занимает реакция медь-катализируемого циклоприсоединения азидов к алкинам (CuAAC)^{8,9}. Данная реакция приводит к образованию исключительно 1,4-дизамещенных 1,2,3-триазолов и протекает в мягких условиях в полном соответствии с принципами клик-химии¹⁰. Высокая селективность, мягкие условия протекания реакции и исключительная толерантность к присутствию различных функциональных групп обусловили широкое применение CuAAC в различных областях химии, включая органическую и медицинскую химию, химию полимеров и материаловедение. Кроме того, реакция CuAAC часто используется для конъюгации биомолекул с флуоресцентными метками¹¹. Катализаторами реакций CuAAC являются соли меди(I) или соли меди(II) в комбинации

с восстанавливающими агентами. Однако в последнее десятилетие все большее распространение в катализе получают наночастицы меди^{12–14}, поскольку, в отличие от гомогенного катализа солями меди, данные катализаторы можно вводить в реакцию многократно с помощью, в частности, возможностей современных реакторов проточного режима.

Проточные реакторы имеют неоспоримые преимущества перед традиционными синтезами «в колбе» благодаря эффективному перемешиванию компонентов, быстрому тепло- и массопереносу¹⁵. Кроме того, технология регулирования обратного давления позволяет повысить температуру кипения растворителя и проводить реакции при существенно более высоких температурах, что значительно ускоряет реакцию¹⁶. Для использования наночастиц меди в проточных реакторах целесообразно иммобилизовать такие частицы на поверхности носителя. Подложка позволяет увеличить общую удельную поверхность катализатора, а также может быть источником дополнительных кислотных/основных каталитических центров. В качестве подложки для наночастиц меди широко применяют углеродные материалы, полимеры, а также оксиды цинка, циркония, алюминия, хрома, магния

* Посвящается академику Российской академии наук Ирине Петровне Белецкой.

и смешанные оксидные системы¹³. Среди подходящих подложек можно выделить диоксид кремния и мезопористые структуры на его основе. Эти носители отличаются низкой токсичностью, химической и термической стабильностью, возможностью контроля удельного объема пор и площади поверхности, высокой адсорбционной способностью. Кроме того, они позволяют проводить дальнейшую функционализацию поверхности необходимыми группами с использованием триалкоксисиланов¹⁷. Несмотря на множество публикаций, посвященных наночастицам меди на мезопористом диоксиде кремния, наночастицы меди на аморфном диоксиде кремния в литературе описаны недостаточно подробно.

Цель настоящей работы — синтез медьсодержащих катализаторов на основе модифицированного аморфного диоксида кремния, изучение их морфологии, а также их использование в катализе модельной реакции CuAAC в реакторе проточного режима.

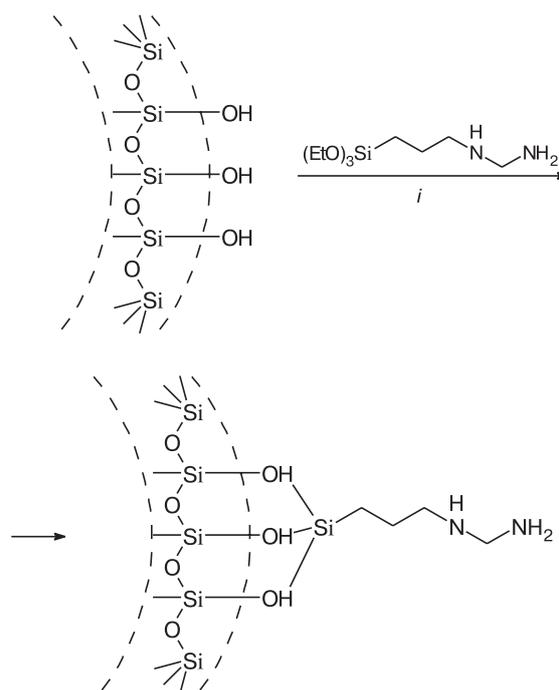
Обсуждение полученных результатов

Синтез медьсодержащих катализаторов. Как известно¹⁸, модификация поверхности диоксида кремния донорными аминогруппами (схема 1) приводит к более эффективному удержанию металла на носителе, что особенно важно при использовании катализатора в реакторах проточного типа. Модификацию проводили в две стадии. На первой стадии поверхность диоксида кремния активировали, добиваясь максимального гидроксильирования и удаления адсорбированной воды с поверхности диоксида кремния. С этой целью диоксид кремния нагревали в смеси азотной/серной кислот с последующей вакуумной сушкой в соответствии с описанной ранее методикой¹⁹. Активированный диоксид кремния затем вводили в реакцию с *N*-[3-(триметоксисилил)пропил]этилендиамином в толуоле при кипячении (см. схему 1).

Полученный модифицированный силикагель охарактеризован методом ИК-спектроскопии. Для идентификации полос регистрировали спектры образцов аморфного диоксида кремния, модификатора и модифицированного диоксида кремния. В ИК-спектре диоксида кремния (рис. 1) присутствуют полосы, соответствующие валентным колебаниям связей —Si—O—Si— (1089–1075 см⁻¹) и —Si—O—H (3474 см⁻¹), а также полосы, характерные для деформационных колебаний —Si—O— (475 см⁻¹). В спектре модифицированного диоксида кремния, помимо указанных выше полос, проявляются характеристические полосы, отвечающие валентным и деформационным колебаниям —C—H фрагментов —CH₂— (2855, 2935 и 1466 см⁻¹). Наличие данных полос однозначно указывает на то, что модификация поверхности диоксида кремния проведена успешно.

Для получения наночастиц меди на поверхности модифицированного диоксида кремния использовали метод химического восстановления CuSO₄ с помощью наиболее известных и доступных восстановителей:

Схема 1



i. PhCH₃, обратный холодильник, 24 ч.

аскорбиновой кислоты (AA), боргидрида натрия (NaBH₄) и гидразин-гидрата (N₂H₄). Во всех случаях в синтез вводили одинаковое количество CuSO₄, соответствующее 10%-ному содержанию меди в конечном катализаторе. Восстановление CuSO₄ с применением AA проводили при температуре 80 °С в течение 3 ч (обозначение @AA)²⁰, восстановление с использованием N₂H₄ выполняли по модифицированной методике²¹ в присутствии 20-кратного избытка восстановителя при температуре 60 °С в течение 3 ч (обозначение @N₂H₄). Для восстановления CuSO₄ с помощью NaBH₄ были взяты разные избытки восстановителя, поскольку известно²², что количество NaBH₄ непосредственно влияет на размер и морфологию образующихся наночастиц меди (обозначение @NaBH₄). В свою очередь, установлено, что катали-

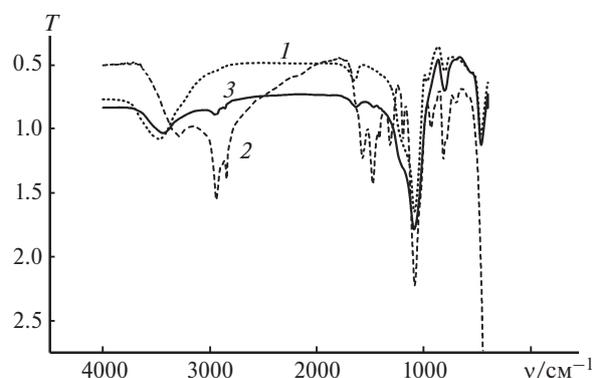


Рис. 1. ИК-спектры (КВг) диоксида кремния (1), *N*-[3-(триметоксисилил)пропил]этилендиамина (2) и модифицированного диоксида кремния (3); *T* — пропускание.

тическая активность медных катализаторов в различных реакциях, в том числе и CuAAC, зачастую зависит от морфологии медных частиц: увеличение удельной площади поверхности и наличие пор увеличивает доступность металлоцентров, ускоряя реакцию^{13,14}. Изучение морфологии особенно важно, если учесть недавно полученные данные²³, согласно которым каталитическая реакция CuAAC протекает на поверхности частиц меди. Содержание меди в образцах определяли путем комплексонометрического титрования маточных водных растворов после синтеза с использованием мурексида. Найдено, что все синтезированные катализаторы содержат 9–10% Cu. Для структурной характеристики полученных материалов применяли сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), а для качественного анализа состава — метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Согласно данным ЭДС (рис. 2) во всех образцах помимо Si и O присутствуют такие элементы, как Cu, N и C, что качественно свидетельствует об иммобилизации меди и лиганда на поверхность силикагеля.

На рисунке 3 приведены микрофотографии катализаторов, полученные методом СЭМ. При восстановлении CuSO₄ с использованием AA образуются субмикронные частицы металла регулярной полиэдрической формы размером 200–300 нм, осажденные на поверхность диоксида кремния (см. рис. 3, a, a'). При восстановлении с помощью N₂H₄ формируются более мелкие полидисперсные агрегированные сферические частицы металла размером 50–150 нм (см. рис. 3, b, b'). При применении NaBH₄ обнаружено, что количество восстановителя влияет на морфологию полученных металлических частиц (см. рис. 3, f, h, j). В случае двукратного избытка NaBH₄ образуются сферические металлические частицы размером 10–20 нм, собирающиеся в агрегаты различных размеров (см. рис. 3, e, e'), а при эквимольном количестве NaBH₄ — нанопластины различной формы толщиной 10–15 нм (см. рис. 3, g, g'). Уменьшение содержания NaBH₄ до 0.7 экв. привело к образованию полидисперсных ромбических частиц размером 20–250 нм (см. рис. 3, i, i'). Для всех образцов построены многослойные карты распределения элементов по данным ЭДС (см. рис. 3, b, d, f, h, j).

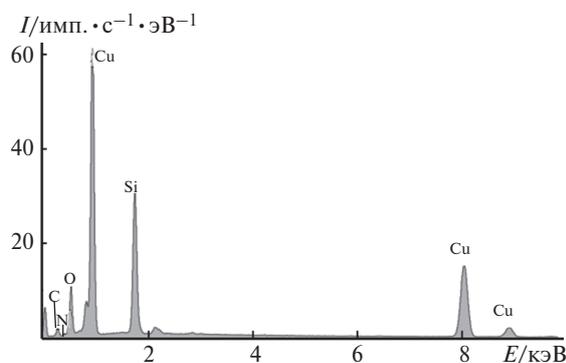


Рис. 2. Зарегистрированный методом ЭДС спектр катализатора SiO₂@AA.

Картирование с контрастированием по атому меди позволило однозначно приписать обнаруженные образования меди.

Структура полученных материалов охарактеризована с помощью метода порошковой рентгенографии (рис. 4). Интенсивные и острые пики на дифрактограммах образцов SiO₂@AA и SiO₂@N₂H₄ свидетельствуют о том, что частицы меди хорошо ориентированы. Дифракционные пики проявляются при 2θ = 43.2, 50.2 и 73.8° и соответствуют отражениям от плоскостей (111), (200) и (220). Согласно карте Объединенного комитета порошковых дифракционных стандартов (JCPDS № 85-1326) указанные данные полностью соответствуют присутствию гранцентрированных кубических кристаллов меди. На дифрактограмме образца SiO₂@NaBH₄(2 экв.) наблюдаются как дифракционные пики при 2θ = 43.2, 50.2 и 73.8°, так и малоинтенсивные пики при 2θ = 42.41 и 61.51°, отвечающие отражениям от плоскостей (200) и (220) кристалла Cu₂O (JCPDS № 05-0667). При уменьшении количества восстановителя в образце SiO₂@NaBH₄(1 экв.) проявляются лишь пики при 2θ = 36.51, 42.41, 61.5 и 73.71°, соответствующие плоскостям (111), (200), (220) и (311) кристалла Cu₂O. На дифрактограмме образца SiO₂@NaBH₄(0.7 экв.) регистрируется лишь один малоинтенсивный пик при 2θ = 36.51°, что может свидетельствовать о малом количестве кристаллического металла на поверхности диоксида кремния.

Степень окисления частиц меди в образцах SiO₂@AA и SiO₂@N₂H₄ оценивали с помощью методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС). В спектрах РФЭС образцов SiO₂@AA и SiO₂@N₂H₄ (рис. 5, a) зарегистрированы основные пики (933.3 и 953.2 эВ), а также сателлитные пики при энергии связывания 944.5 и 963.5 эВ. Известно²⁴, что в РФЭС-спектре Cu⁰ проявляются пики 2p^{3/2} 933 эВ и 2p^{1/2} 953 эВ, а в РФЭС-спектре Cu^I и Cu^{II} — пики 2p^{3/2} при 932.5 и 933.7 эВ. Кроме того, в РФЭС-спектрах Cu^I и Cu^{II} имеются важные различия в значениях полуширины пика 2p^{3/2}: 1.9 эВ в случае Cu^I и 3.4 эВ в случае Cu^{II}.²⁵ Полученное нами значение полуширины 2p^{3/2} 3.3±0.5 эВ в большей степени соответствует Cu^{II}. Наличие сателлитных пиков в спектрах образцов SiO₂@AA и SiO₂@N₂H₄ при 944.5 и 963.5 эВ также характерно для материалов, имеющих конфигурацию d⁹ в основном состоянии, в том числе и для Cu^{II}.²⁶ Однако интенсивность сателлитных пиков для образцов SiO₂@AA и SiO₂@N₂H₄ невысока, в то время как для образцов, содержащих Cu^{II}, она составляет ~40% от интенсивности пика 2p^{3/2}.²⁶ Можно сделать вывод, что образцы SiO₂@AA и SiO₂@N₂H₄ содержат CuO и Cu₂O. Кроме того, на основе данных РФЭС нельзя однозначно утверждать, присутствует ли в образцах Cu⁰, поскольку ее сигналы полностью перекрываются сигналами оксидов.

Более ярко выраженные различия между Cu⁰, Cu^I и Cu^{II} наблюдаются в спектрах ЭОС. Известно²⁴, что в спектрах ЭОС Cu⁰, Cu^I и Cu^{II} присутствуют макси-

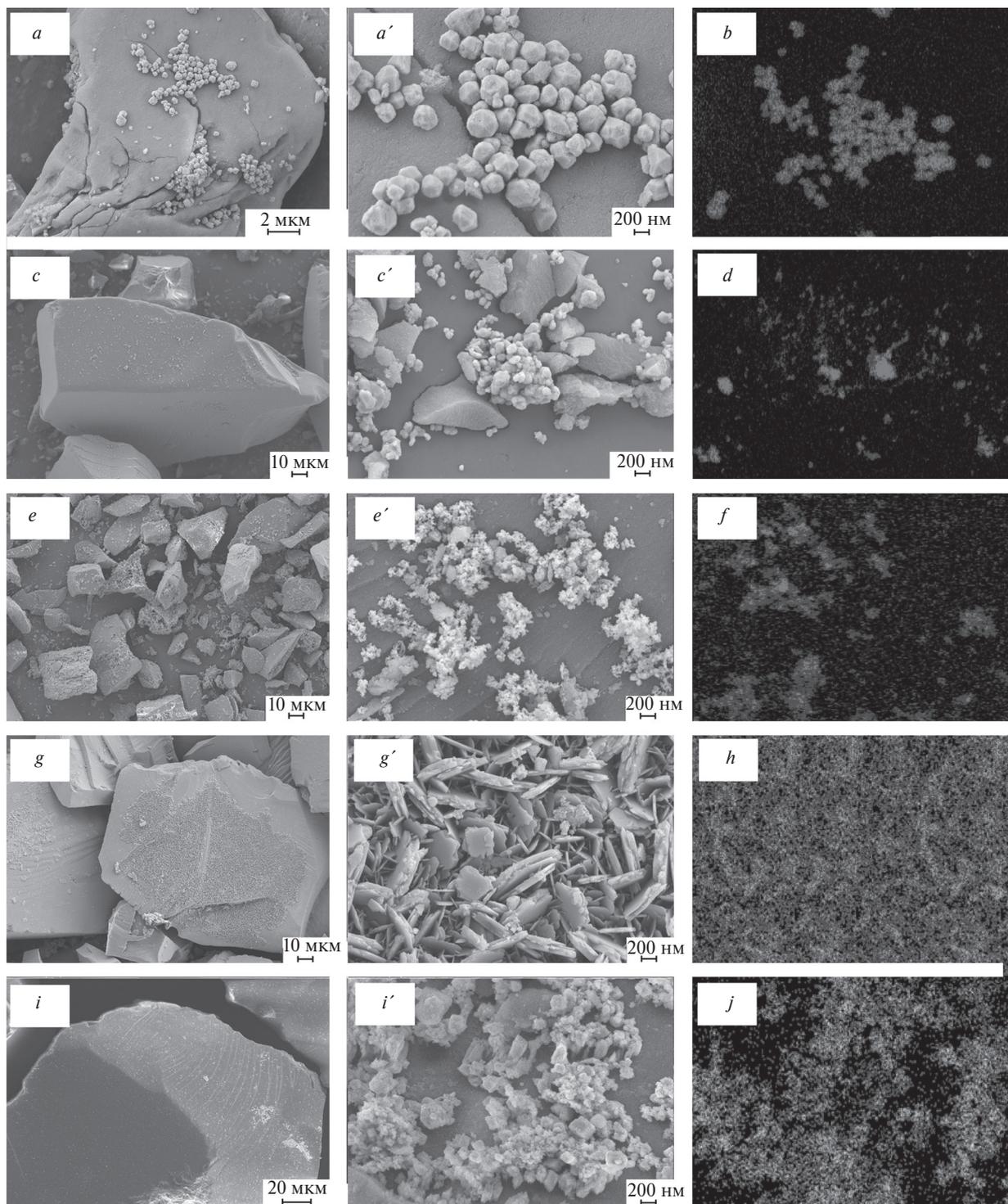


Рис. 3. Полученные методом СЭМ изображения катализаторов в различных масштабах (*a, a', c, c', e, e', g, g', i, i'*) и карты распределения меди по площади (*b, d, f, h, j*): $\text{SiO}_2@AA$ (*a, a', b*); $\text{SiO}_2@N_2H_4$ (*c, c', d*); $\text{SiO}_2@NaBH_4(2 \text{ экв.})$ (*e, e', f*); $\text{SiO}_2@NaBH_4(1 \text{ экв.})$ (*g, g', h*); $\text{SiO}_2@NaBH_4(0.7 \text{ экв.})$ (*i, i', j*).

мумы при 918.6, 916.2 и 918.1 эВ соответственно. Согласно полученным данным (см. рис. 5, *b*) образцы $\text{SiO}_2@AA$ и $\text{SiO}_2@N_2H_4$ дают максимум при 916.3 эВ, что однозначно соответствует оксиду Cu_2O . Итак, согласно РФЭС и ЭОС исследованные образцы $\text{SiO}_2@AA$ и $\text{SiO}_2@N_2H_4$ состоят преимущественно из Cu_2O с небольшой долей CuO . Учитывая проникающую способность метода РФЭС (5–10 нм) и дан-

ные порошковой рентгенографии, по которым оба исследованных образца соответствуют кубическим кристаллам меди, становится очевидным, что частицы металла на подложке покрыты оксидной пленкой, состоящей из оксидов меди(I) и (II).

Таким образом, если использовать в качестве восстановителей AA и N_2H_4 , то на поверхности модифицированного диоксида кремния образуются сфериче-

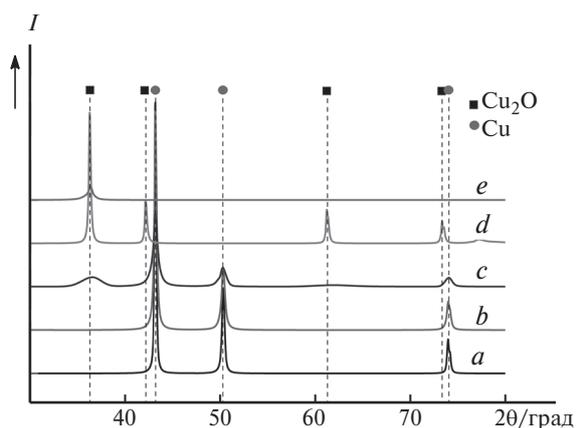
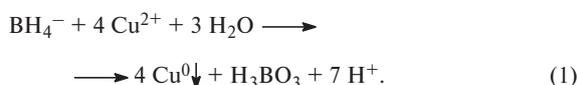
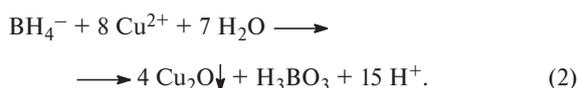


Рис. 4. Дифрактограммы образцов $\text{SiO}_2@AA$ (a), $\text{SiO}_2@N_2H_4$ (b), $\text{SiO}_2@NaBH_4$ (2 экв.) (c), $\text{SiO}_2@NaBH_4$ (1 экв.) (d) и $\text{SiO}_2@NaBH_4$ (0.7 экв.) (e).

ские металлические частицы меди(0), покрытые оксидной пленкой. В присутствии AA формируются монодисперсные субмикронные частицы регулярной структуры, в то время как в присутствии N_2H_4 — агрегаты, состоящие из мелких наночастиц меди, что может быть связано с большей восстанавливающей силой N_2H_4 по сравнению с AA.²⁷ Боргидрид натрия является более сильным восстановителем, чем N_2H_4 .²⁸ Восстановление меди(II) с помощью $NaBH_4$ в нейтральной среде происходит согласно уравнению (1) с образованием металлической меди²⁹:



При уменьшении содержания $NaBH_4$ в нейтральной среде согласно уравнению (2) получается медь(I):



При этом $NaBH_4$ частично расходуется на реакцию с водой согласно уравнению (3):



Кроме того, при наличии растворенного кислорода $NaBH_4$ претерпевает разложение. Восстановление с использованием $NaBH_4$ зависит от многих факторов, что требует индивидуального подбора избытков реагентов и условий проведения реакции. Подобранные нами избытки $NaBH_4$ в системах $\text{SiO}_2@NaBH_4$ (2 экв.) и $\text{SiO}_2@NaBH_4$ (1 экв.) позволяют производить селективное восстановление при нейтральном значении pH. Изменение морфологии при добавлении разных количеств $NaBH_4$ может быть связано с тем, что в присутствии больших количеств восстановителя повышается температура в местах локализации реакционных центров, что приводит к увеличению скорости роста частиц. Таким образом, при добавлении небольших количеств $NaBH_4$ получают сферические частицы Cu_2O , при увеличении концентрации $NaBH_4$

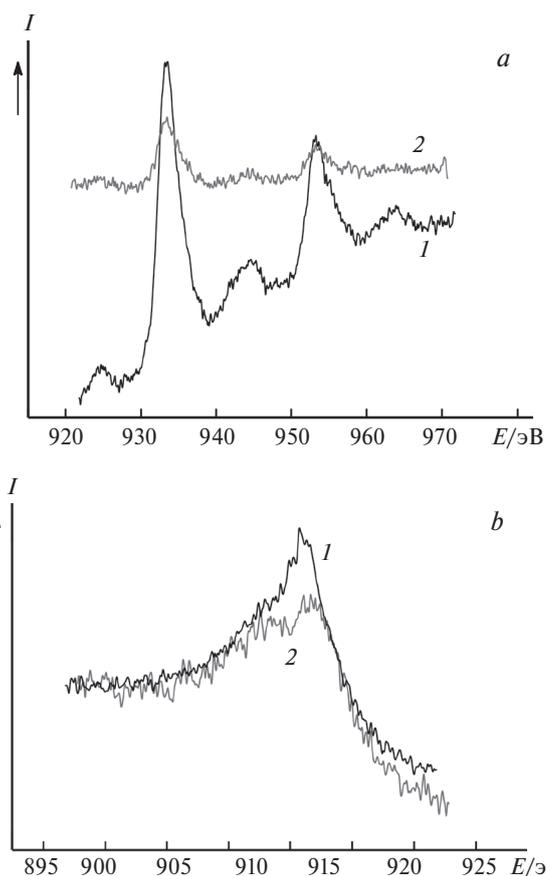
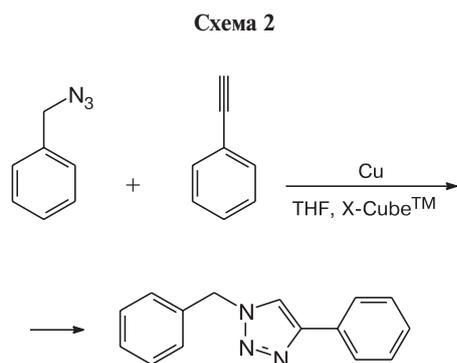


Рис. 5. Зарегистрированные методами РФЭС (a) и ЭОС (b) спектры образцов $\text{SiO}_2@AA$ (1) и $\text{SiO}_2@N_2H_4$ (2).

происходит сборка кристаллов в нанопластины Cu_2O , а при избытке $NaBH_4$ формируются агрегированные сферические частицы Cu нерегулярной структуры.

Использование полученных катализаторов в реакции СуААС. Комбинация медьсодержащего катализатора и проточного реактора более перспективна с точки зрения эффективности, воспроизводимости и безопасности, чем реакция «в колбе». В связи с этим полученные катализаторы были протестированы в модельной реакции медькатализируемого циклоприсоединения фенилацетилена (C_8H_6) с бензилазидом ($C_7H_7N_3$) в проточном реакторе «X-Cube™» («Thales Nano») (схема 2).

Катализаторы были упакованы в 30-мм стальные гильзы и установлены в проточном реакторе. Для определения конверсии реагентов отслеживали изменение концентрации бензилазида методом хромато-масс-спектрометрии с использованием внутреннего стандарта (*o*-ксилола). Предварительно построили калибровочный график — зависимость отношения площади хроматографических пиков *o*-ксилола и бензилазида от концентрации бензилазида при постоянной концентрации *o*-ксилола. Для количественного сравнения каталитической активности подобрали условия, при которых выход конверсия на самых лучших катализаторах достигала не более 70%: $T = 150$ °C, $P = 10$ бар, исходная концентрация $C_7H_7N_3$ составила 33 ммоль \cdot л⁻¹. Для оценки эффек-



тивности полученных катализаторов в сопоставление были также включены коммерчески доступные катализаторы фирмы «Thales Nano» Cu Ренея (THS 01117) и Cu/C 5% (THS 01819).

Значения конверсии в продукт реакции CuAAC представлены на рисунке 6. Во всех случаях реакция приводит к образованию 1-бензил-4-фенил-1*H*-1,2,3-триазола. Катализаторы на подложке диоксида кремния показали большую активность, чем коммерчески доступные катализаторы, при одинаковой селективности. Обнаружено, что эффективность катализаторов практически не зависит от морфологии и степени окисления меди. Известно¹⁰, что в реакции CuAAC каталитически активна медь в форме Cu^I. Таким образом, оксидной пленки на поверхности частиц Cu в системах SiO₂@AA, SiO₂@N₂H₄ и SiO₂@NaBH₄(2 экв.) достаточно для эффективного протекания каталитической реакции CuAAC. Реакция была проведена также в отсутствие основания (NEt₃). При этом конверсия во всех случаях, в том числе и в присутствии коммерчески доступных катализаторов, падала на 15–20%.

Таким образом, с помощью метода химического восстановления получены медьсодержащие катализаторы на подложке аминомодифицированного силикагеля. Установлено, что морфология медных частиц и их химическое состояние зависят от типа восстановителя. Использование аскорбиновой кислоты позволило получить монодисперсные частицы Cu⁰ раз-

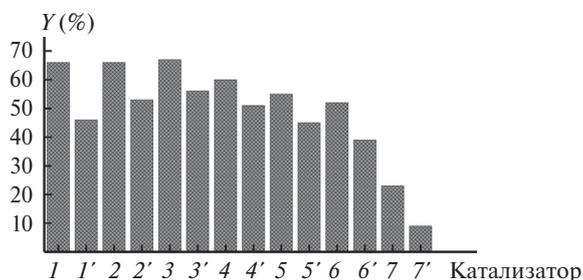


Рис. 6. Конверсия (Y) в 1-бензил-4-фенил-1*H*-1,2,3-триазол в реакции CuAAC с использованием различных катализаторов: SiO₂@AA (I, I'), SiO₂@N₂H₄ (2, 2'), SiO₂@NaBH₄ (2 экв.) (3, 3'), SiO₂@NaBH₄ (1 экв.) (4, 4'), SiO₂@NaBH₄ (0.7 экв.) (5, 5'), Cu Ренея (6, 6'), Cu/C (7, 7'); [C₇H₇N₃] = 0.033 моль · л⁻¹, [C₈H₆] = 0.045 моль · л⁻¹, [Et₃N] = 0.37 моль · л⁻¹ в ТГФ, T = 150 °С, P = 10 бар, 0.5 мл · мин⁻¹; столбцы I'–7' соответствуют выходу 1-бензил-4-фенил-1*H*-1,2,3-триазола в реакционных смесях в отсутствие Et₃N.

мером 200–300 нм, применение гидразин-гидрата привело к агрегированным наночастицам Cu⁰ размером 50–150 нм. С помощью методов РФЭС и ЭОС показано, что частицы Cu⁰ покрыты оксидами меди(I) и меди(II). В присутствии избытка боргидрида натрия образуются частицы Cu⁰ размером 10–15 нм. При использовании эквимольного количества боргидрида натрия получены нанопластины Cu₂O, уменьшение количества восстановителя привело к сферическим частицам Cu₂O. Несмотря на очевидную разницу в морфологии, все медьсодержащие катализаторы на подложке диоксида кремния позволили достичь более высокой активности при одинаковой селективности в CuAAC-реакции бензилазида с фенилацетиленом в проточном режиме по сравнению с коммерчески доступными медными катализаторами.

Экспериментальная часть

Материалы. Использовали диоксид кремния (0.06–0.20 мм, 70–230 меш, «Alpha Aesar», в каталоге № L14002), N-[3-(триметоксисилил)пропил]этилендиамин (96%, «Alpha Aesar», № L14043), CuSO₄ · 5H₂O («Aldrich», № 469130), NH₂NH₂ · H₂O (50–60%, «Sigma–Aldrich», № 225819), L-аскорбиновую кислоту (99%, «Sigma», № A0278), NaBH₄ (98%, «Aldrich», № 452882), Cu Ренея (THS 01117), Cu/C 5% (THS 01819), NEt₃ (99%, «Sigma–Aldrich», № T0886), o-ксилол (99%, «Sigma–Aldrich», № 95662), фенилацетилен (98%, «Aldrich», № 117706), H₂SO₄ («х.ч.»), HNO₃ («х.ч.»), ацетон («ч.д.а.»), этанол («ч.д.а.»), дихлорметан («ч.д.а.»), толуол («ч.д.а.»), ТГФ («ч.д.а.»). Бензилазид получен по описанной ранее методике³⁰.

Активация диоксида кремния. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, поместили диоксид кремния (20 г), добавили H₂SO₄ (140 мл) и HNO₃ (30 мл). Смесь кипятили 24 ч на масляной бане. Полученную суспензию отфильтровали, затем промыли деионизированной водой до достижения нейтрального значения pH. Осадок промыли ацетоном (30 мл), метанолом (30 мл) и дихлорметаном (30 мл) и 48 ч сушили в вакууме (0.02 Торр) при 100 °С.

Функционализация диоксида кремния. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, поместили 8 г активированного силикагеля, 100 мл толуола и 50 ммоль N-[3-(триметоксисилил)пропил]этилендиамина. Смесь кипятили на масляной бане 24 ч в инертной атмосфере. Полученную суспензию отфильтровали, промыли ацетоном (30 мл) и CH₂Cl₂ (30 мл), затем сушили 48 ч в вакууме (0.02 Торр) при 100 °С.

Синтез медьсодержащих катализаторов с использованием аскорбиновой кислоты. К раствору 1.38 г (7.9 ммоль) аскорбиновой кислоты в 30 мл деионизированной воды добавили 0.5 г активированного диоксида кремния и 0.19 г (0.79 ммоль) CuSO₄ · 5H₂O, pH раствора довели до 6.5 путем добавления концентрированного водного раствора NaOH. Затем смесь нагревали 3 ч при 80 °С. В процессе нагревания раствор приобрел темно-коричневую окраску. Полученный раствор вместе с осадком поместили в центрифугу. Осадок отделили центрифугированием (8000 об. · мин⁻¹), промыли водой с центрифугированием (3 × 30 мл), этанолом (2 × 30 мл), затем полученный осадок сушили 24 ч в вакууме (0.02 Торр) при 100 °С.

Синтез медьсодержащих катализаторов с использованием гидразин-гидрата. К раствору 0.19 г (0.79 ммоль) CuSO₄ · 5H₂O

в 30 мл деионизованной воды добавили 0.5 г активированного диоксида кремния, затем при перемешивании добавили 0.9 мл (15.8 ммоль) гидразин-гидрата. Смесь нагревали 3 ч при 60 °С. Выделение и очистку осадка проводили так же, как и в случае синтеза с аскорбиновой кислотой.

Синтез медьсодержащих катализаторов с использованием боргидрида натрия. К раствору 0.19 г (0.79 ммоль) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 30 мл деионизованной воды добавили 0.5 г активированного диоксида кремния. К полученной суспензии по каплям при перемешивании и охлаждении добавили 61, 30.5 или 21.3 мл водного раствора NaBH_4 (0.026 моль \cdot л⁻¹). Выделение и очистку осадка проводили так же, как и в случае синтеза с аскорбиновой кислотой.

Методы. Морфологию образцов исследовали с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа «Merlin» («Carl Zeiss», Германия). Чтобы свести к минимуму воздействие на объект, наблюдение проводили в режиме вторичных электронов (SE) при ускоряющем напряжении первичных электронов 5 кВ и токе зонда 300 пА.

Элементный анализ выполняли с помощью энергодисперсионного спектрометра «AZtec X-MAX» («Oxford Instruments», Великобритания) при ускоряющем напряжении 20 кэВ и фокусном расстоянии 9.6 мм.

Исследование образцов методом порошковой рентгеновской дифракции проводили на дифрактометре «MiniFlex 600» («Rigaku», Япония), оснащенный детектором «D/teX Ultra» (Cu-K α -излучение, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, 40 кВ и 15 мА) при ~20 °С в диапазоне $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ с шагом 0.02° без вращения образца.

Измерения методом РФЭС выполняли в сверхвысоковакуумной аналитической камере «SPECS», оборудованной рентгеновским источником излучения с магниевым (и алюминиевым) анодом и полусферическим анализатором энергий электронов «Specs Phoibos 150». Давление остаточных газов в камере $\leq 5 \cdot 10^{-10}$ мбар. Все спектры обрабатывали с использованием пакета программ CasaXPS.³¹ Фон вычитали методом Ширли после калибровки спектров по положению линии углерода C1s с энергией связи 284.8 эВ.

ИК-спектры образцов регистрировали на спектрометре «Bruker Vector-22». Жидкие образцы использовали в виде пленок на поверхности таблетки KBr, твердые образцы предварительно прессовали в таблетки с KBr.

Для исследования методом газовой хромато-масс-спектрометрии применяли хромато-масс-спектрометр «GCMS-QP2010 Ultra» («Shimadzu»), колонка HP-5 MS (0.25 мкм, 30 м) со следующими параметрами: газ-носитель — гелий «А», температура инжектора 250 °С, скорость потока через колонку 6 мл \cdot мин⁻¹, режим с делением потока (40), температурная программа термостата — градиентное повышение температуры от 70 до 140 °С с шагом 10 °С \cdot мин⁻¹, затем выдерживание в течение 2 мин, далее повышение температуры от 140 до 250 °С с шагом 10 °С \cdot мин⁻¹, диапазон сканируемых масс: m/z 35—400.

Методика проведения реакции CuAAC. Вначале 414 мкл (3.3 ммоль, $\rho = 1.06 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) бензилазида, 526 мкл (4.8 ммоль, $\rho = 0.93 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) фенилацетилена, 5.2 мл (37.5 ммоль, $\rho = 0.73 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) триэтиламина и 0.5 мл *o*-ксилола добавили в пикнометр объемом 100 мл и довели до метки ТГФ. Реакцию проводили в реакторе «X-Cube™» («Thales Nano»). Предварительно исследуемые катализаторы поместили в стальные 30-мм гильзы с комбинированными сетчатыми стальными и тефлоновыми мембранами на входе при вакуумировании (5 Торр), затем на выходное отверстие гильзы установили сетчатые стальные и тефлоновые мембраны с помощью установки «CatCart Packer™». Реакционную смесь пропускали через реактор при следующих параметрах:

$T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 10 \text{ бар}$, $0.5 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. Для каждого каталитического цикла отбирали 0.5 мл раствора продукта для анализа методом газовой хромато-масс-спектрометрии.

Изучение образцов с помощью микроскопии выполняли в Междисциплинарном центре «Аналитическая микроскопия» Казанского (Приволжского) федерального университета. Авторы благодарят сотрудников лаборатории «Синтез и анализ тонкопленочных систем» за измерения методом РФЭС на оборудовании Федерального центра коллективного пользования физико-химических исследований веществ и материалов Казанского (Приволжского) федерального университета.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-00336 мол_а) и за счет средств субсидии Министерства образования и науки, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (№ 4.5151.2017/6.7).

Список литературы

1. B. C. Ranu, R. Dey, T. Chatterjee, S. Ahammed, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 22.
2. S. E. Allen, R. R. Walvoord, R. Padilla-Salinas, M. C. Kozlowski, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 6234.
3. C. Sambigiagio, S. P. Marsden, A. J. Blacker, P. C. McGowan, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 3525.
4. K. S. Sindhu, G. Anilkumar, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 27867.
5. A. E. Wendlandt, A. M. Suess, S. S. Stahl, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 11062.
6. K. S. Sindhu, A. P. Thankachan, P. S. Sajitha, G. Anilkumar, *Org. Biomol. Chem.*, 2015, **13**, 6891.
7. C. Maaliki, E. Thiery, J. Thibonnet, *Eur. J. Org. Chem.*, 2017, **2017**, 209.
8. M. Meldal, C. W. Tornøe, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 2952.
9. N. V. Sokolova, V. G. Nenajdenko, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 16212.
10. H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 2004.
11. J. E. Moses, A. D. Moorhouse, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1249.
12. A. Y. Mitrofanov, A. V. Murashkina, I. Martín-García, F. Alonso, I. P. Beletskaya, *Catal. Sci. Technol.*, 2017, **7**, 4401.
13. M. B. Gawande, A. Goswami, F. X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R. S. Varma, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 3722.
14. F. Alonso, Y. Moglie, G. Radivoy, *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 2516.
15. S. Ogasawara, Y. Hayashi, *Synthesis*, 2017, **49**, 424.
16. B. C. Hamper, E. Tesfu, *Synlett*, 2007, **14**, 2257.
17. M. Dixit, M. Mishra, P. A. Joshi, D. O. Shah, *Procedia Eng.*, 2013, **51**, 467.
18. R. Van den Berg, T. E. Parmentier, C. F. Elkjær, C. J. Gommès, J. Sehested, S. Helveg, P. E. De Jongh, K. P. De Jong, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 4439.
19. R. Ghahremanzadeh, Z. Rashid, A. H. Zarnani, H. Naeimi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2014, **43**, 15791.
20. M. Biçer, I. Şişman, *Powder Technol.*, 2010, **198**, 279.
21. W. Songping, M. Shuyuan, *Mater. Lett.*, 2006, **60**, 2438.
22. C. Vázquez-Vázquez, M. Bañobre-López, A. Mitra, M. A. López-Quintela, J. Rivas, *Langmuir*, 2009, **25**, 8208.

23. M. R. Decan, S. Impellizzeri, M. L. Marin, J. C. Scaiano, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 4612.
24. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Mouler, in *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Ed. G. E. Muilenberg, Perkin Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, MN, 1979.
25. C. C. Chusuei, M. A. Brookshier, D. W. Goodman, *Langmuir*, 1999, **15**, 2806.
26. J. Ghijsen, L. Tjeng, J. Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. Sawatzky, M. Czyzyk, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1988, **38**, 11322.
27. V. Andal, G. Buvanewari, *Eng. Sci. Technol. Int. J.*, 2017, **20**, 340.
28. A. K. Sasmal, S. Dutta, T. Pal, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 3139.
29. C. Gómez-Lahoz, F. García-Herruzo, J. M. Rodríguez-Maroto, J. J. Rodríguez, *Sep. Sci. Technol.*, 1992, **27**, 1569.
30. J. Ritschel, F. Sasse, M. E. Maier, *Eur. J. Org. Chem.*, 2007, **2007**, 78.
31. *CasaXPS: Processing Software for XPS, AES, SIMS and More, Version 2.3.18*, 2016.

Поступила в редакцию 22 ноября 2017;
после доработки — 15 января 2018;
принята к публикации 23 января 2018