

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
KEMIJSKI ODSJEK

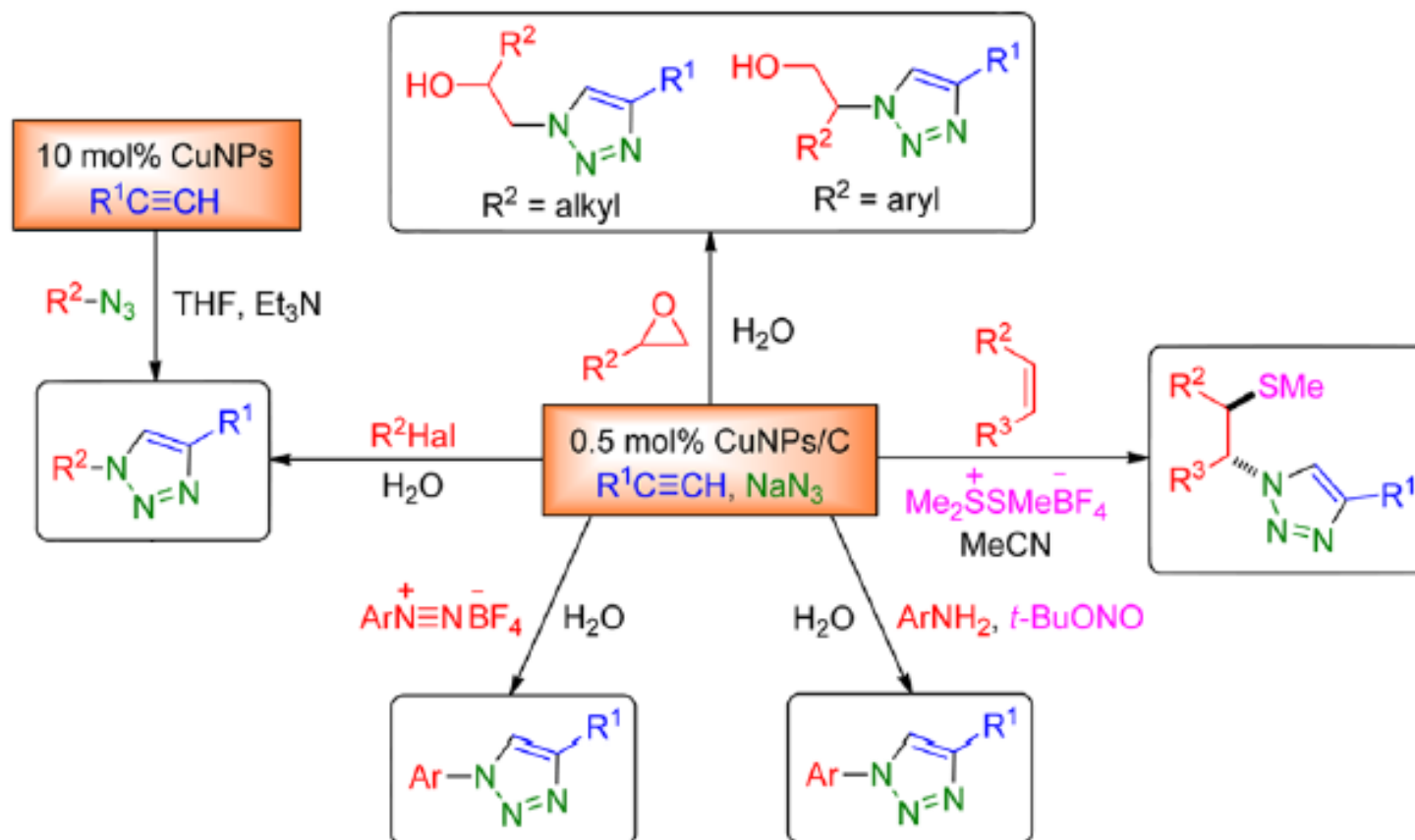
# Nanočestice bakra u klik-kemiji

F. Alonso, Y. Moglie, G. Radivoy, *Acc. Chem. Res.* **48** (2015) 2516-2528<sup>1</sup>

Kemijski seminar 1

Danijela Mihelec

# O čemu je riječ ...

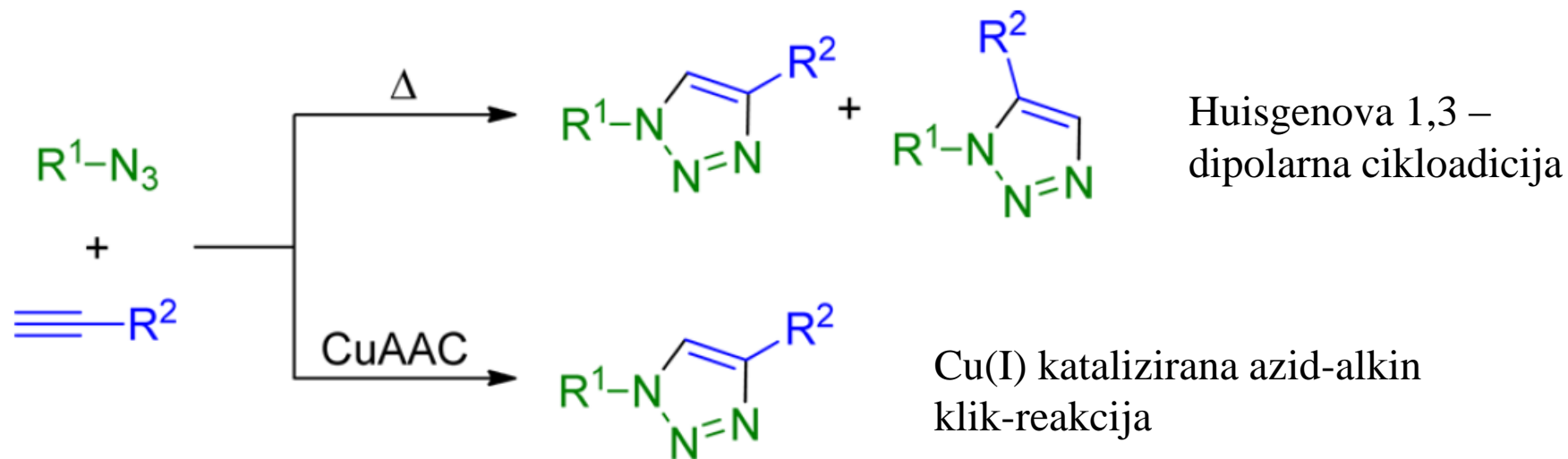


Slika 1. Sinteza 1,2,3-triazola iz različitih prekursora azida<sup>1</sup>

# Klik-kemija

- ▶ Kriteriji koje reakcije moraju zadovoljavati:
  - ▶ Modularne
  - ▶ Širokog raspona
  - ▶ Blagi uvjeti reakcije
  - ▶ Lako dostupni početni materijali i reagensi
  - ▶ Nastajanje produkata u visokom prinosu
  - ▶ Jednostavna izolacija produkta (bez kromatografije)
  - ▶ Brze, selektivne, ...

# 1,3 – cikloadicijske reakcije



Slika 2. Huisgenova i CuAAC sinteza 1,2,3-triazola<sup>1</sup>

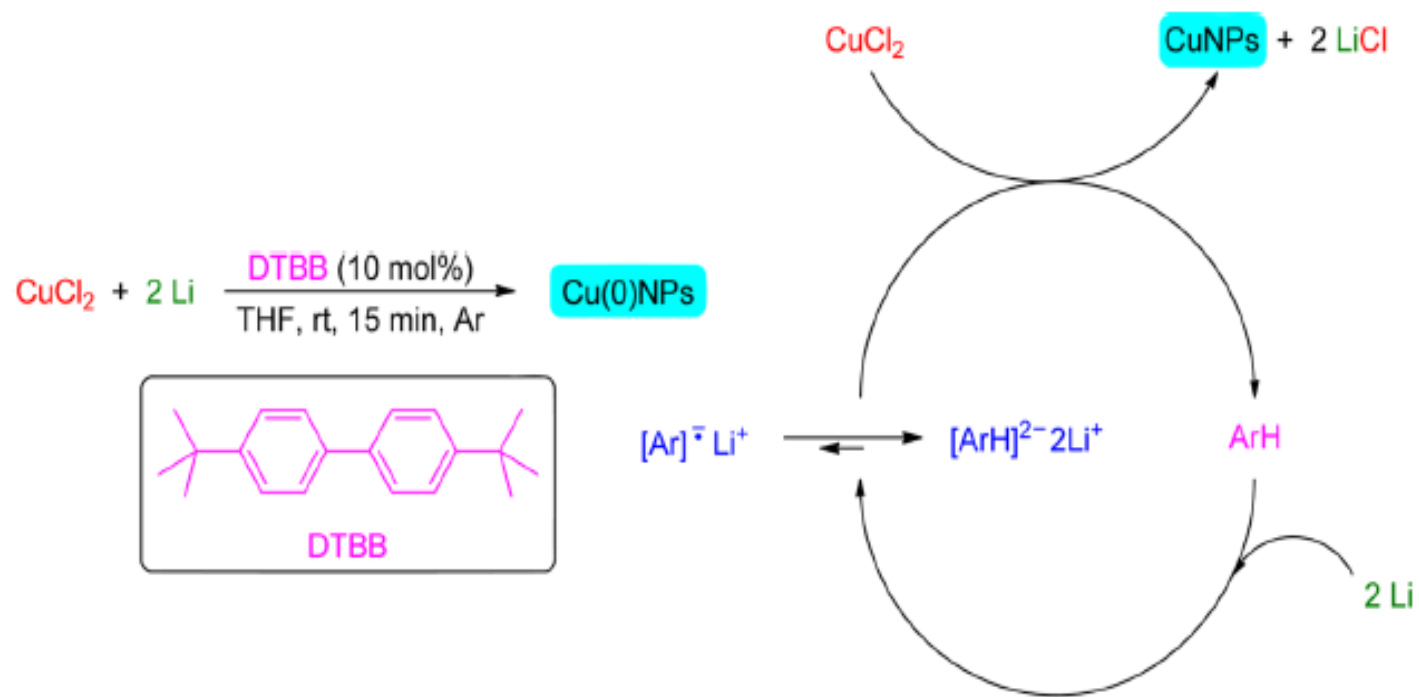
# CuAAC

- ▶ Nedostaci homogene katalize: - toksične Cu vrste onečišćuju produkt
  - nema mogućnosti obnove i ponovnog korištenja katalizatora
- ▶ Prednosti heterogene katalize: - jednostavno razdvajanje katalizatora i produkta
  - mogućnost višestrukog korištenja
  - povećana stabilnost
- ▶ Imobilizacija na različite heterogene nosače

# CuNPs (*eng. cooper nanoparticles*)

- ▶ Prednosti: - jasna elektronska svojstva
  - veliki omjer površine prema volumenu
  - mogućnost kontrole veličine i oblika čestica
- ▶ Metalne nanočestice bez nosača podliježu agregaciji, te ih je moguće onečistiti tijekom reakcije (deaktivacija i nemogućnost ponovnog korištenja)
- ▶ Metalne nanočestice na nosaču: - ne agregiraju
  - kontrola disperzije metalnih čestica
  - kontrola morfologije čestica

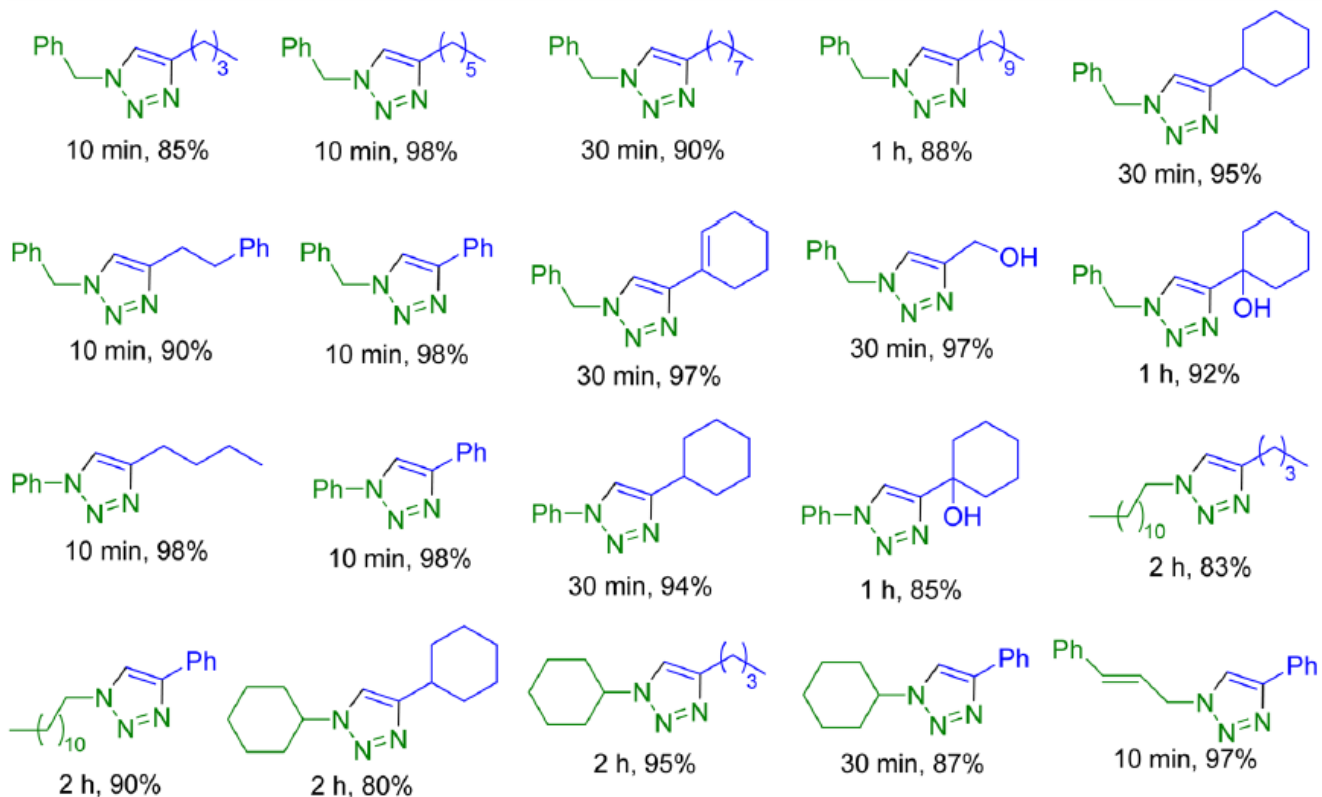
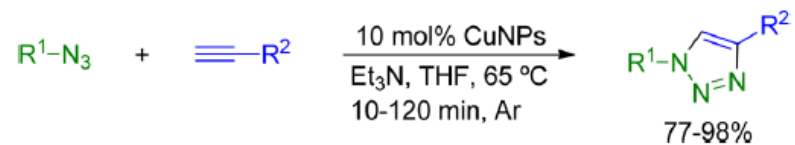
# CuNPs bez nosača



Slika 3. Priprava CuNPs<sup>1</sup>

# CuNPs bez nosača

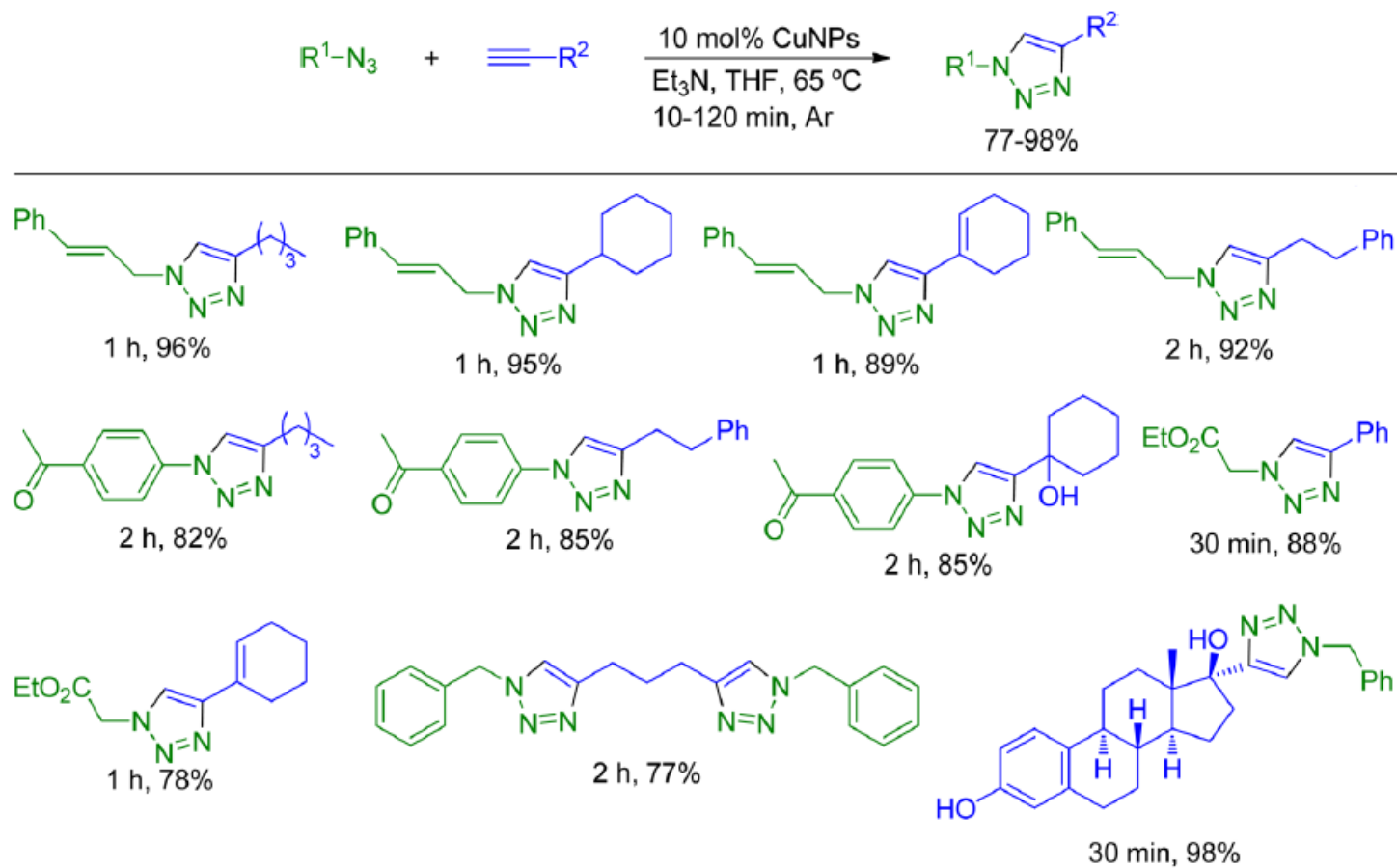
Tablica 1. Azid-alkin cikloadicija katalizirana CuNPs bez nosača<sup>1</sup>





# CuNPs bez nosača

Tablica 1. Azid-alkin cikloadicija katalizirana CuNPs bez nosača (nastavak)<sup>1</sup>

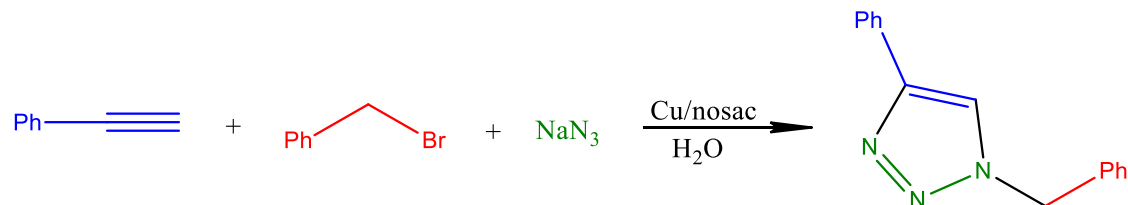


# CuNPs/C

- ▶ Pripravljani na jednostavan način dodatkom anorganskog nosača u suspenziju CuNPs, filtrirani i osušeni
- ▶ CuO/Cu<sub>2</sub>O NPs raspršene na aktivnom ugljenu kao nosaču, sa prosječnom veličinom čestica od  $6.0 \pm 2.0$  nm
- ▶ Upotrebljeni u trokomponentnoj CuAAC reakciji u vodi, bez izoliranja azida kao međuprodukta

# Zašto baš aktivni ugljen kao nosač?

Tablica 2. Reakcija benzil bromida, natrijevog azida i fenilacetilena u vodi sa različitim nosačima

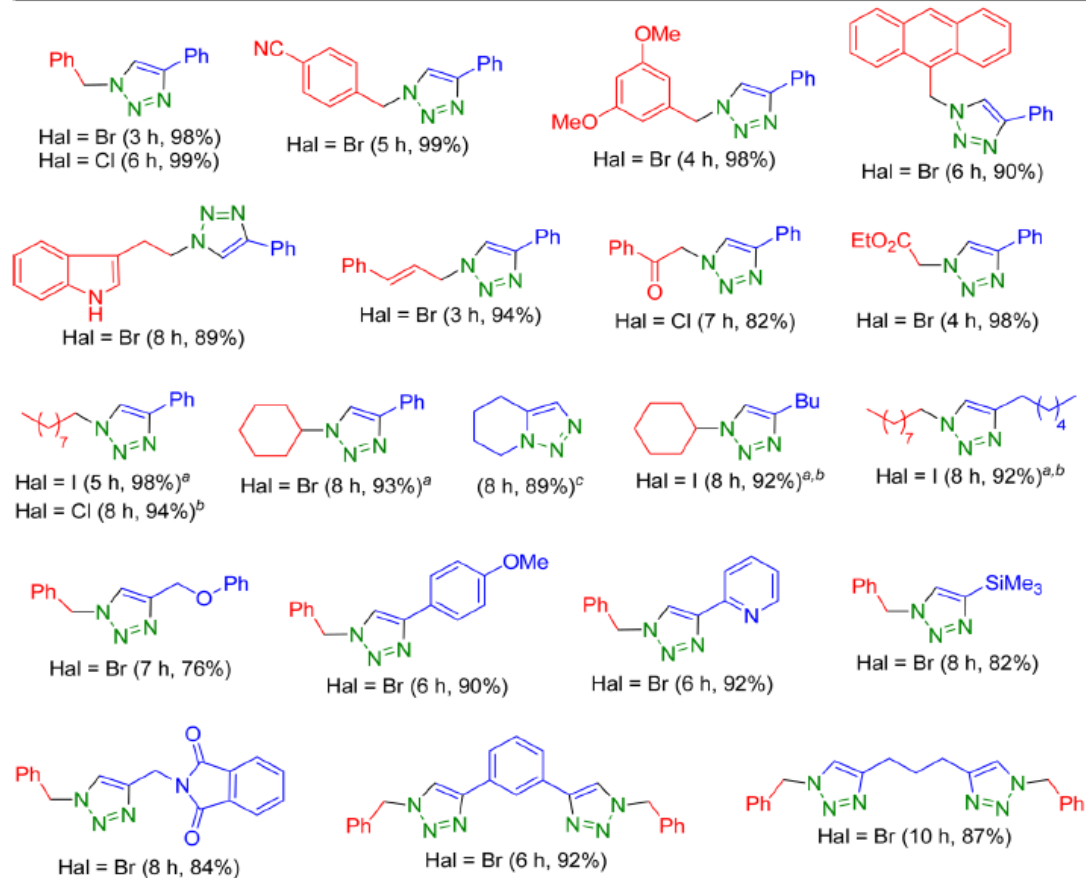
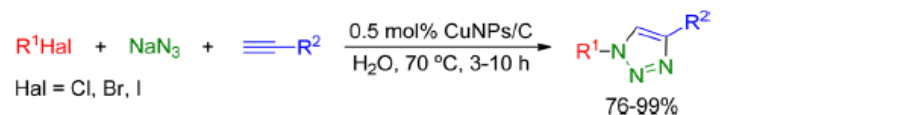


Redak	Nosač (mol % Cu) <sup>a</sup>	T/°C	Vrijeme (h)	Prinos (%)	Redak	Nosač (mol % Cu) <sup>a</sup>	T/°C	Vrijeme (h)	Prinos (%)
1	SiO <sub>2</sub> (1)	70	4	90	11	Grafit (5)	70	24	0
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	70	9	>99	12	Grafit (5)	70	24	33
3	TiO <sub>2</sub> (1)	70	24	74	13	Grafit (1)	70	24	31
4	MgO (1)	70	24	16	14	Grafit (1)	70	7	90
5	ZnO <sub>2</sub> (1)	70	24	57	15	MWCNT (5)	70	6	>99
6	Al silikat (1)	70	6	>99	16	aktivni ugljen (5)	70	7	>99
7	Aluminij (1)	70	24	18	17	aktivni ugljen (5)	70	24	0
8	MCM-10 (1)	70	24	17	18	aktivni ugljen (5)	70	24	30
9	Magnetit (1)	70	9	>99	19	aktivni ugljen (1)	70	3	>99
10	Grafit (5)	70	14	80	20	aktivni ugljen (0)	70	24	50

<sup>a</sup> Količina bakrovih specija dodana na nosač

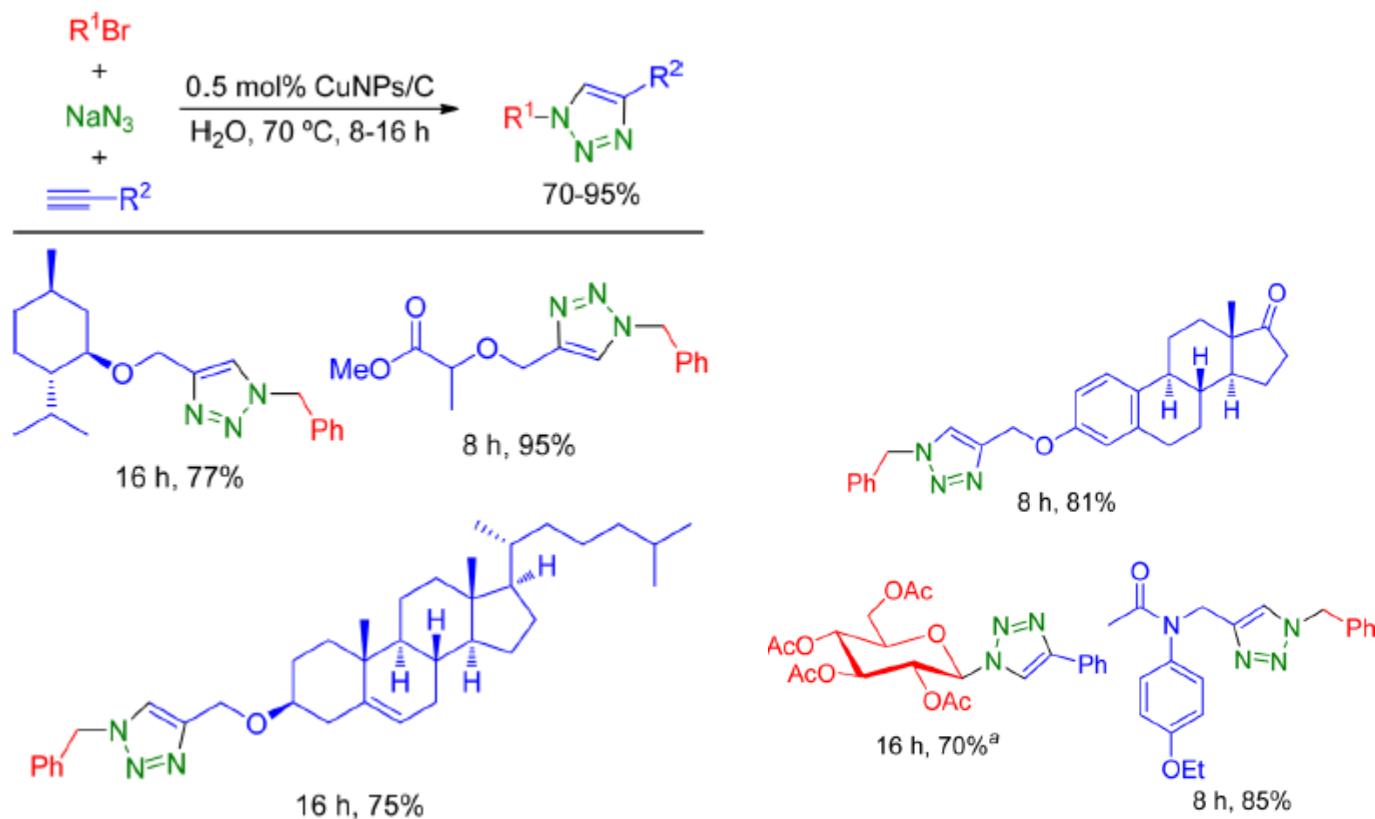
# Sinteza iz organskih halogenida kao prekursorima azida

Tablica 3. CuAAC iz organskih halogenida kao prekursorima azida katalizirana s CuNPs/C<sup>1</sup>



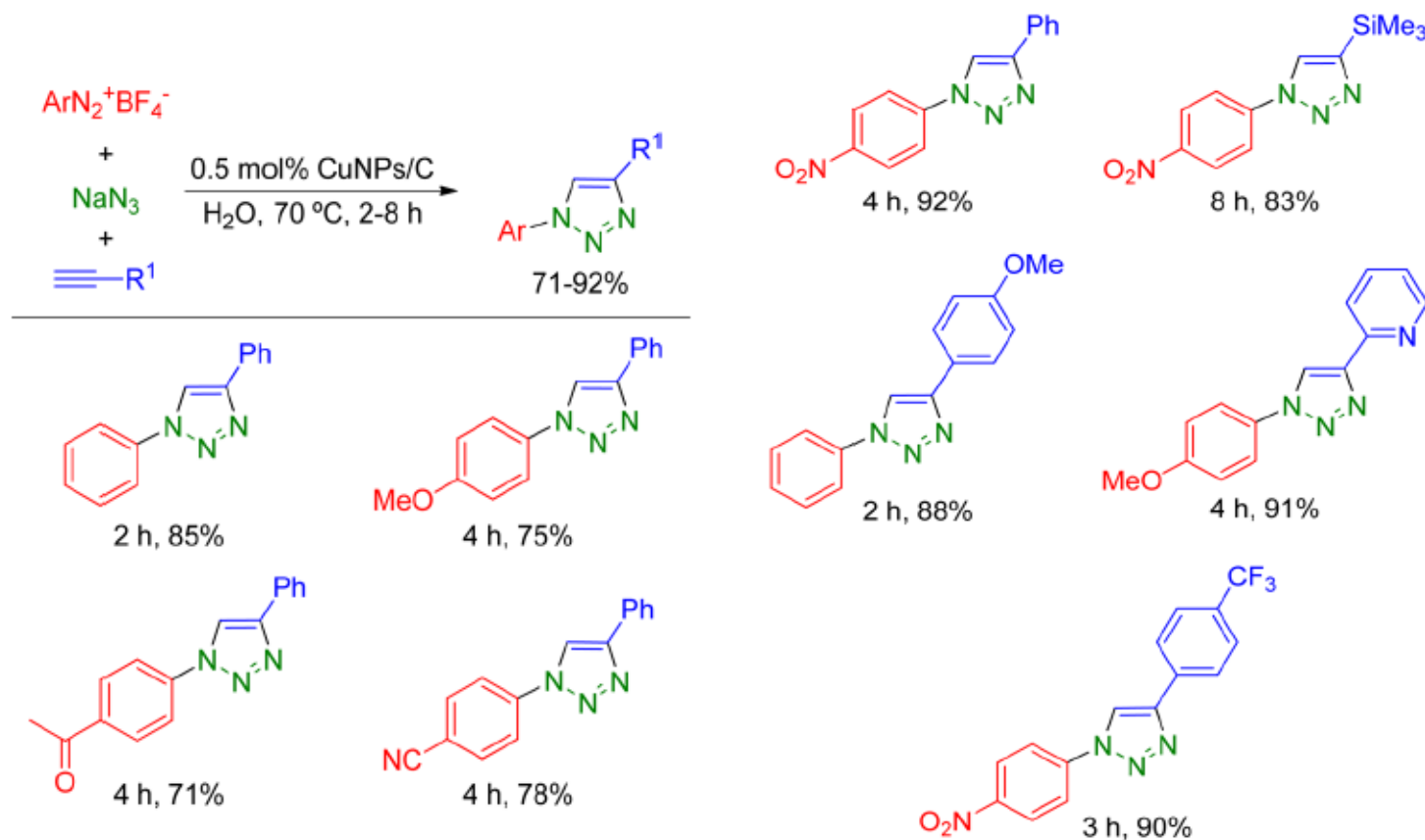
# Sinteza iz organskih halogenida kao prekursorima azida

Tablica 4. Sinteza potencijalno biološko aktivnih 1,2,3-triazola<sup>1</sup>



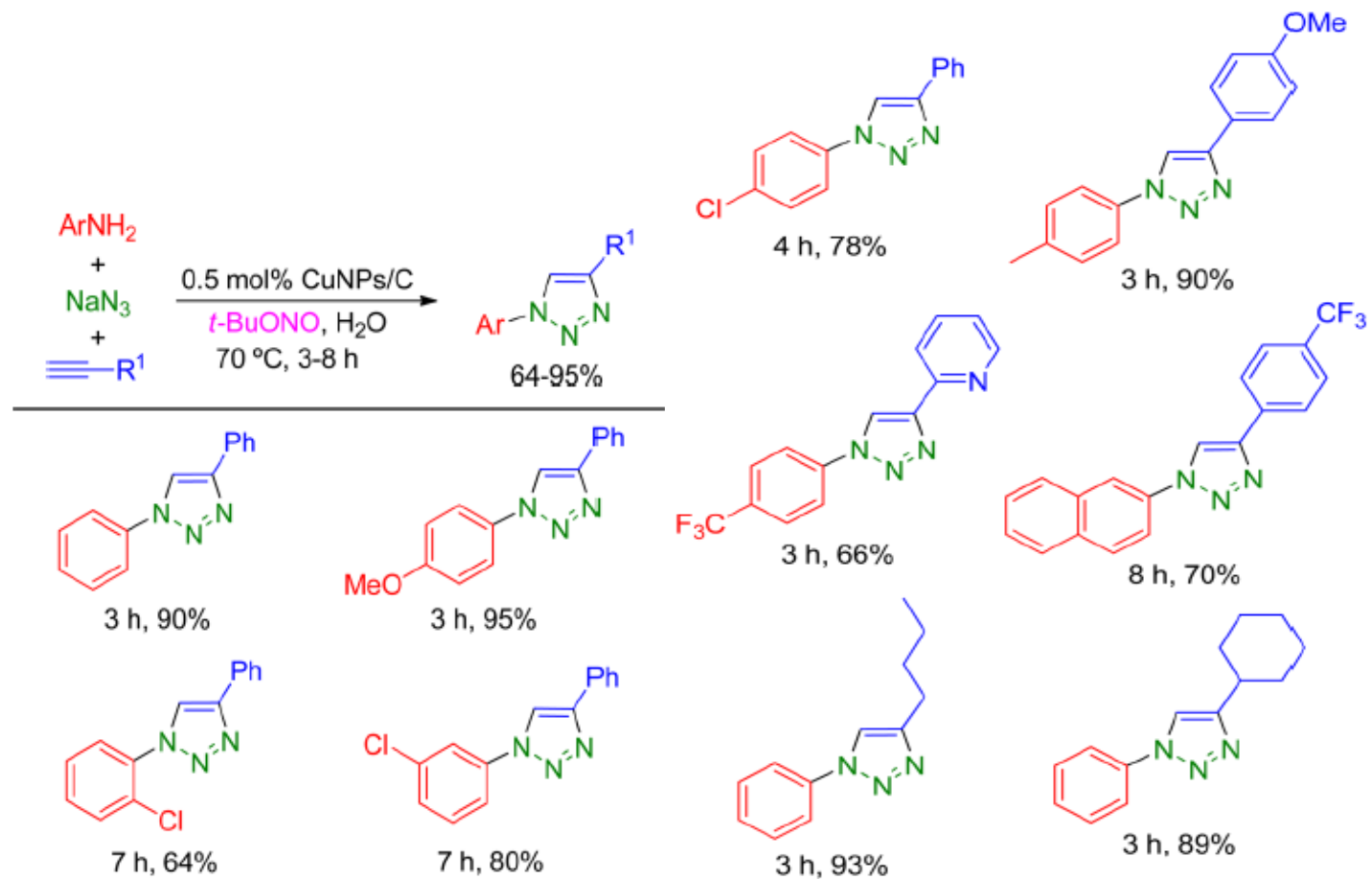
# Sinteza iz aril diazonijevih soli kao prekursorima azida

Tablica 5. CuAAC iz aril diazonijevih soli kao prekursorima azida katalizirana s CuNPs/C<sup>1</sup>



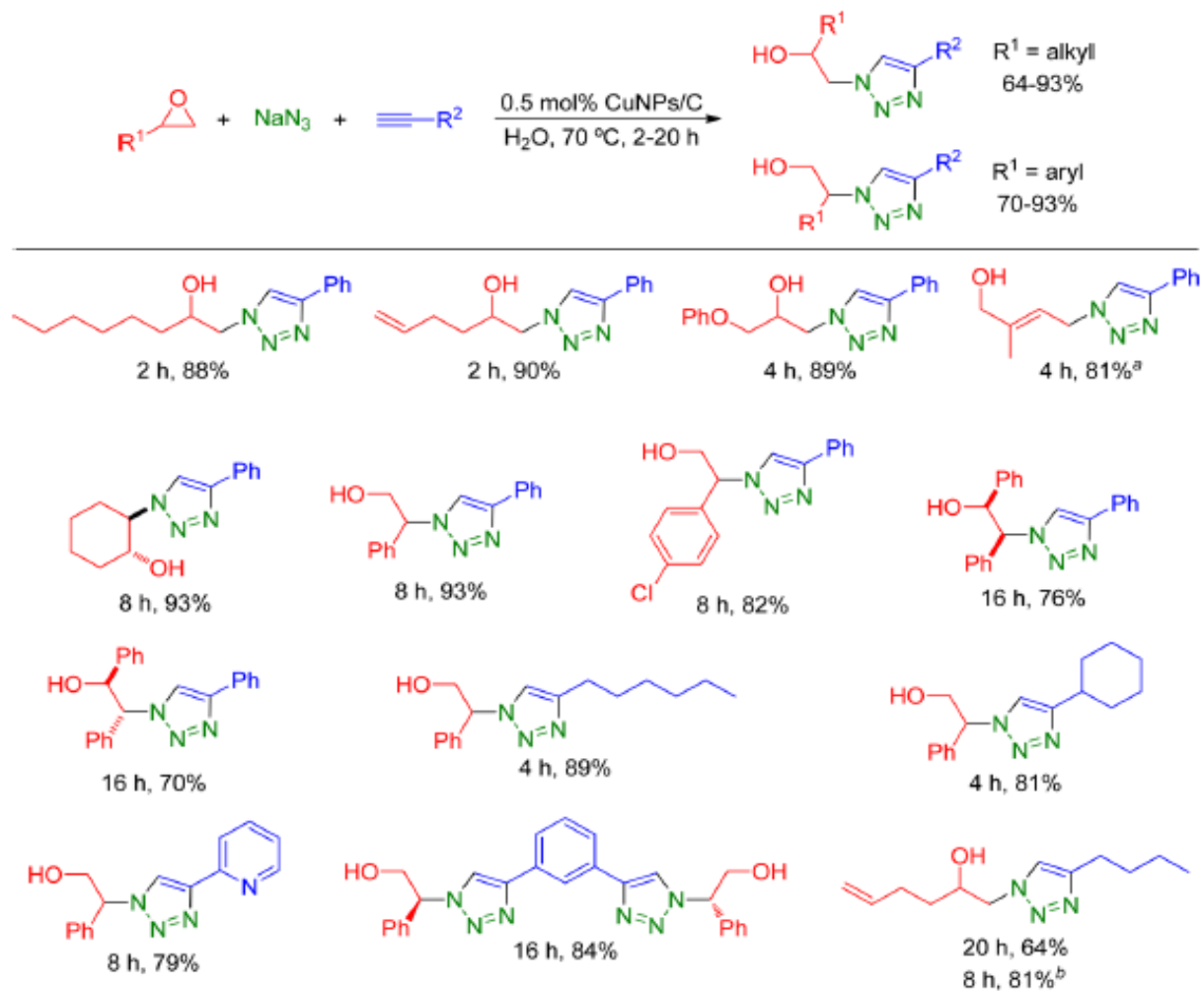
# Sinteza iz anilina kao prekursorima azida

Tablica 6. CuAAC iz anilina kao prekursorima azida katalizirana s CuNPs/C<sup>1</sup>



# Sinteza iz epoksida kao prekursorima azida

Tablica 7. CuAAC iz epoksida kao prekursorima azida katalizirana s CuNPs/C<sup>1</sup>







# Usporedba CuNPs bez nosača i CuNPs/C

- ▶ Priprava *in situ* azida (smanjen otpad)
- ▶ Povećana sigurnost reakcija
- ▶ Izbjegnuta obrada potencijalno eksplozivnih organskih azida
- ▶ Upotreba vode kao otapala
- ▶ Jednostavna priprava katalizatora
- ▶ Katalizatori su obnovljivi
- ▶ Reakcije širokog opsega i visokog prinosa
- ▶ Reakcije provedene u blagim uvjetima
- ▶ Jednostavna izolacija produkata

# Zaključci

- ▶ Nanostrukturirani bakrovi katalizatori privlače sve više pozornosti u CuAAC reakcijama
- ▶ Prikazana je primjena lako pripremljenih CuNPs na nosaču i bez nosača u trokomponentnim CuAAC reakcijama, u vodi kao otapalu, te bez izoliranja azida kao međuprodukta
- ▶ Kao prekursori azida upotrebljavali su se organski halogenidi, diazonijeve soli, anilini i epoksidi
- ▶ Prva opisana sinteza 1,2,3-triazola iz alkena kao prekursora azida
- ▶ Metoda je uspješna za sintezu nekih biološko aktivnih spojeva