

О.В. Федорова¹, Ю.А. Титова^{1,2}
А.Н. Мурашкевич³

¹Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург,

²Химико-технологический институт, Уральский федеральный университет,
Екатеринбург,

³Белорусский государственный технологический университет, Минск
fedorova@ios.uran.ru

НАНООКСИДЫ МЕТАЛЛОВ – НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Оксиды металлов и кремния являются важным классом гетерогенных катализаторов из-за их высокой прочности, экологичности, простоты в эксплуатации, легкодоступности и низкой стоимости. За счет развитой удельной поверхности и наличия активных центров различной природы и силы оксиды металлов позволяют регулировать скорость и направление протекания химических реакций¹.

Нами было изучено влияние наноксидов металлов и кремния на реакции Биджинелли, Кневенагеля, Ганча, Вильямсона и др. В качестве катализаторов исследованы осажденные оксиды Mg, Ti, Si, Al, а также смешанные оксиды Ti-Si, Ti-Al, Si-Zr различного состава и морфологии («ядро-оболочка», соосажденные, гибридные ксерогели, полученные методом золь-гель)^{2,3}. Наноразмерные оксиды имеют удельную поверхность 200-600 м²/г.

4-Арилзамещенные дигидро(азоло)пиримидины - продукты мультикомпонентной реакции Биджинелли, обладают антибактериальной, антивирусной, антигипертензивной и противораковой активностью, вследствие чего представляют интерес как для органической, так и для медицинской химии. Важной задачей является получение энантиомерно чистых 4-арилзамещенных дигидропиримидинов, так как активность энантиомеров может быть либо разнонаправленной, либо различаться в десятки и сотни раз.

Показано, что наноразмерные оксиды металлов и кремния – это новый инструмент влияния не только на хемо-, но и на стереоселективность реакции Биджинелли (схема 1, таблица)⁴.

В качестве хиральных индукторов использовались производные 4-гидроксипролина (схема 2), как уже известные (соединение **5**), так и неописанные ранее (соединения **6,7**).

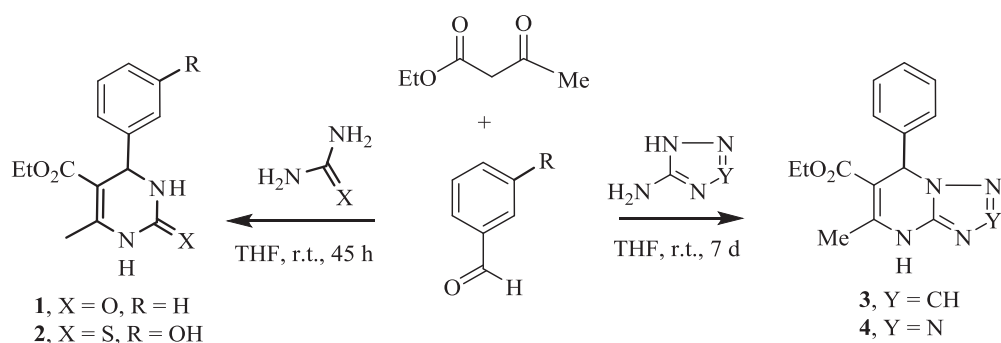


Схема 1

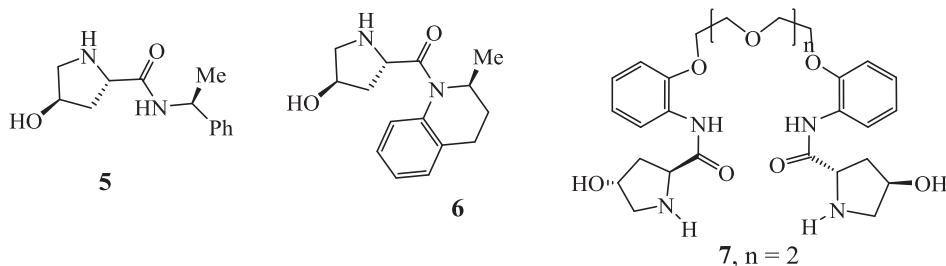


Схема 2

Таблица 1 – Некоторые результаты использования наноксидов в асимметрическом синтезе Биджинелли

Продукт	Хиральный индуктор	Наноксид	<i>Ee</i> , %	Выход, %
1	5	Без оксида	39	29
		TiO ₂ -SiO ₂ , Ti/Si = 1/1	66	92
		ZrO ₂ -SiO ₂ , Zr/Si = 1/1	72	44
1	6	Без оксида	54	13
		ZrO ₂ -SiO ₂ , Zr/Si = 1/2	70	15
		ZrO ₂ -SiO ₂ , Zr/Si = 1/4	76	15
1	7	Без оксида	8	2
		SiO ₂	33	2
2	6	Без оксида	22	2
		ZrO ₂ -SiO ₂ , Zr/Si = 1/1	76	14

Мы предполагаем, что ключевой ролью наноксида является создание дополнительных стерических затруднений в переходном состоянии асимметрической реакции, что благоприятствует образованию в результате реакции (*R*)-энантиомера соединения **1** (рисунок). При этом сам хиральный индуктор, например, соединение **5** не координируется поверхностью оксида, что подтверждено данными ИК спектроскопии.

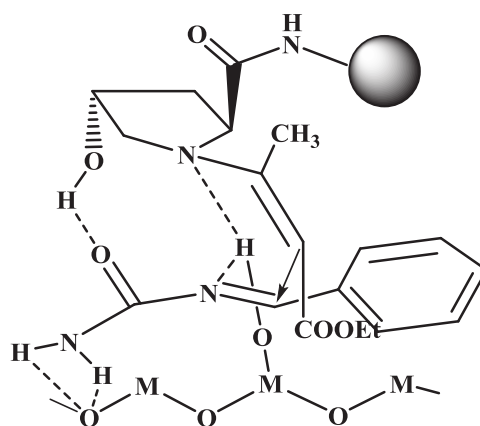


Рисунок 1 – Возможное переходное состояние в асимметрической реакции Биджинелли в присутствии индуктора 5 и нанooksида

Разработан новый метод синтеза соединения **3** (схема 1) – селективного и малотоксичного противотуберкулезного агента, при кипячении в минимальном количестве воды в присутствии наноразмерного TiO_2 , который может быть использован многократно.

Исследовано влияние нанooksидов металлов и кремния на синтез бензилиденовых интермедиатов лекарственных препаратов нифедипин и фелодипин, получаемых по реакции Кневенагеля (схема 3). Разработаны методы получения соединений **8**, **9** в присутствии нанooksидов SiO_2 и Al_2O_3 с выходами 88–97%.

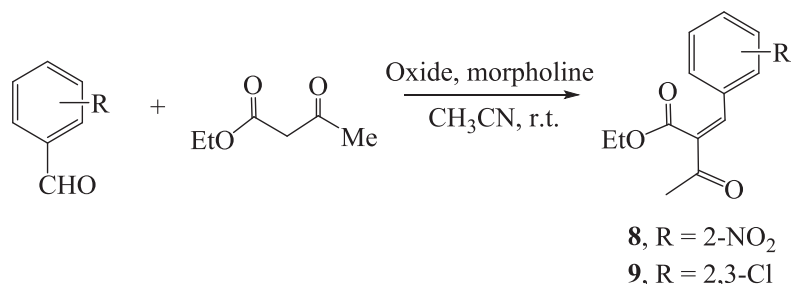


Схема 3

Показано, что в присутствии наноразмерных оксидов SiO_2 , Al_2O_3 – TiO_2 или MgO – SiO_2 повышается хемоселективность трехкомпонентной реакции Ганча (схема 4, синтез нифедипина **10**). Наблюдается практически 100%-ная конверсия исходного *o*-нитробензальдегида. При этом выход соединения **10** превышает 94%, что открывает перспективу для разработки новой технологии получения нифедипина (коринфара), известного кардиотропного препарата.

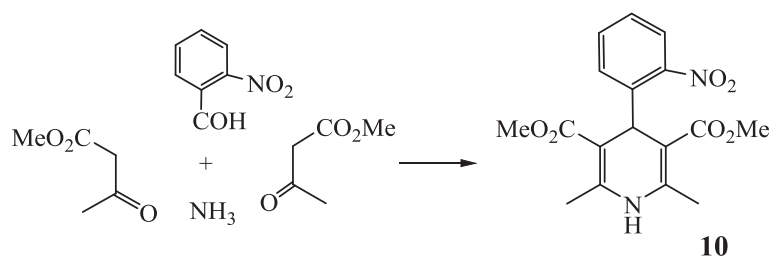


Схема 4

Синтез биологически активных соединений выполнен при финансовой поддержке РФФ (№ 15-13-00077П), синтез наноразмерных оксидов и исследование их каталитических свойств выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-53-00026_Бел_а) и БРФФИ (грант № X18P-032).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.А. Титова, О.В. Федорова, Г.Л. Русинов, В.Н. Чарушин. Успехи химии, 2015, 84 (12), 1294–1315
2. А.Н. Мурашкевич, А.С. Лавицкая, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский. Неорганические материалы, 2009, 45 (10), 1223–1229
3. A.N. Murashkevich, O.A. Alisienok, I.M. Zharskiy, E.K. Yukhno. J. Sol-Gel Sci., 2013, 65, 367–373
4. Y.A. Titova, D.A. Gruzdev, O.V. Fedorova, O.A. Alisienok, A.N. Murashkevich, V.P. Krasnov, G.L. Rusinov, V.N. Charushin. ХГС, 2018, 54(4), 417–427

УДК 669.531.221

Ю.П. Зайков¹, проф., д-р хим. наук,
А.С. Холкина¹, канд. хим. наук,
П.А. Архипов², канд. хим. наук,
Ю.Р. Халимуллина², канд. хим. наук
¹УрФУ, Екатеринбург,
²ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург
a.kholkina@mail.ru,
arh@ihite.uran.ru

ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО СВИНЦА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В промышленных масштабах металлический свинец получают двумя методами: пирометаллургическим и электрохимическим из водных растворов. Существенными недостатками пирометаллургического способа являются: значительное газовыделение и пылеунос, обусловленные высокими температурами и летучестью свинца и его соединений, большой расход реагентов (щелочей, селитры и хлоридов), необходимость тщательного лабораторного контроля для определения нужных количеств реагентов, потеря ценных металлов с отработанными плавками, сложность регенерации и утилизации расходных материалов. Природоохранные мероприятия, связанные с пирометаллургическими технологиями, весьма дороги, требуют большого расхода электроэнергии. Электролитическое получение свинца в промышленных масштабах производится в растворах кремнефтористоводородной, борфтористоводородной и сульфаминовой кислот. Основными недостатками данного способа являются низкие