

СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДОВ Si, Ti, Mg, Zn, МОДИФИЦИРОВАННЫХ L-ПРОЛИНОМ

О. В. Корякова¹, М. С. Валова^{1*}, Ю. А. Титова¹,
А. Н. Мурашкевич², О. В. Федорова¹

УДК 544.723.5+542.8

¹ Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения РАН, 620990, Екатеринбург, Россия; e-mail: vms@ios.uran.ru² Белорусский государственный технологический университет, 220006, Минск, Беларусь

(Поступила 3 марта 2020)

Получены индивидуальные и смешанные оксиды Zn, Mg, Si, Ti, модифицированные L-пролином в процессе золь-гель синтеза. Детально исследованы ИК-спектры, в которых наблюдаются изменения параметров полос колебаний связей кремний–кислород, металл–кислород. Для оксида SiO₂–TiO₂ характерно увеличение количества основных центров после удаления L-пролина с поверхности. Композит SiO₂–Mg(OH)₂*L-пролин повышает значения энантиомерного избытка в асимметрической реакции Биджинелли до 18 %.

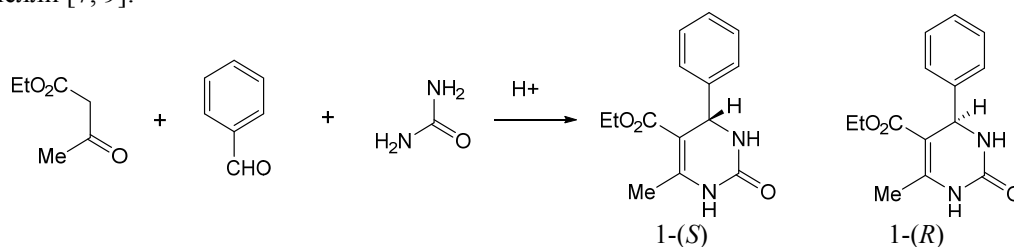
Ключевые слова: золь-гель синтез; ИК-спектроскопия; оксиды кремния, цинка, магния, титана; композиты с L-пролином; сорбция; катализаторы; реакция Биджинелли; активные центры.

Individual and mixed oxides of Zn, Mg, Si, Ti, modified with L-proline in the process of sol-gel synthesis, has been obtained. The IR spectra, in which changes in the parameters of vibration bands of the silicon-oxygen and metal-oxygen bonds are observed after the removal of L-proline, have been studied in detail. The SiO₂–TiO₂ oxide is characterized by an increase in the number of basic centers after the removal of L-proline from the surface. The SiO₂–Mg(OH)₂*L-proline composite increases the values of enantiomeric excess of asymmetric Biginelli reaction product up to 18%.

Keywords: sol-gel synthesis; IR spectroscopy; oxides of silicon, zinc, magnesium, titanium; composites with L-proline; sorption; catalysts; Biginelli reaction; active centers.

Введение. Оксиды металлов широко применяются в качестве катализаторов органического синтеза как в промышленности, так и в лабораторной практике [1]. Природа каталитически активных центров поверхности оксидных катализаторов подробно изучена (см., например, [2–6]). Известно, что каталитическая активность гетерогенного катализатора (увеличение скорости реакции, селективность, выход целевого продукта) зависит от количества и природы активных центров, участвующих в каталитическом процессе [4]. Использование ИК-спектроскопии для изучения гетерогенных катализаторов позволяет получить информацию о наличии и природе активных центров на поверхности неорганического оксида, о межмолекулярных и химических взаимодействиях органических молекул с катализатором, а также высказать предположения о механизме их каталитического действия [7, 8].

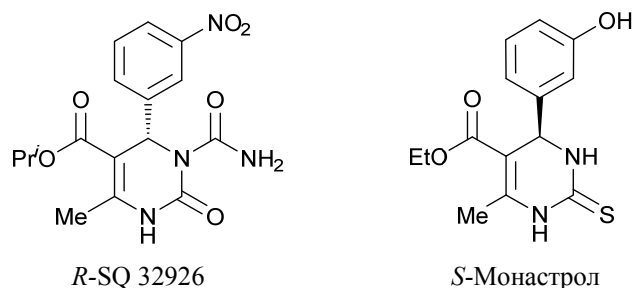
В настоящей работе исследуются оксиды металлов и кремния в качестве катализаторов реакции Биджинелли [7, 9]:



SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC STUDY OF Si, Ti, Mg, Zn OXIDES MODIFIED BY L-PROLINE

O. V. Koryakova¹, M. S. Valova^{1*}, Yu. A. Titova¹, A. N. Murashkevich², O. V. Fedorova¹¹ Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620990, Russia; e-mail: vms@ios.uran.ru; ² Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus)

приводящей к образованию 1,4-дигидропиримидинов (ДГПМ), обладающих кардиотропной, гипотензивной, противоопухолевой, противовирусной активностью [10]:



Традиционно ДГПМ получают в виде смеси (*S*)- и (*R*)-энантиомеров в соотношении 1:1 (неасимметрическая реакция Биджинелли), которые могут существенно различаться фармакологической активностью. Например, (*R*)-энантиомер соединения SQ 32926 проявляет в 400 раз большую гипотензивную активность по сравнению с (*S*)-энантиомером [11]. Ингибирующая активность в отношении mitotic kinesin Eg5 (*S*)-монастраола в 15 раз выше активности (*R*)-монастраола [12].

Поиск новых подходов к синтезу энантиомерно чистых ДГПМ или обогащенных одним из энантиомеров (асимметрическая реакция Биджинелли) является актуальной задачей, для решения которой используются различные классы хиральных индукторов [13].

L-Пролин — важная аминокислота, широко применяемая для повышения стереоселективности органических реакций, в том числе асимметрической реакции Биджинелли [14–16]. В работе [7] показано положительное влияние индивидуальных оксидов Zn, Mg и Ti на стереокаталитическую активность *L*-пролина в асимметрической реакции Биджинелли. На хемоселективность реакции Биджинелли положительно влияет (катализирует неасимметрическую реакцию) *L*-пролин [17, 18], *L*-пролинат цинка [19], а также сульфат *L*-пролина, сорбированный на поверхность силикагеля [20].

Иммобилизация *L*-пролина на неорганических носителях, в том числе мезопористых материалах, исследована в [21, 22]. Путем сорбции *L*-пролина на анионные глины получен эффективный гетерогенный катализатор асимметрической альдольной конденсации [23]. Об использовании *L*-пролина, сорбированного на синтетические неорганические оксиды, в асимметрических реакциях не сообщалось. Композиты на основе *L*-пролина и неорганических оксидов, полученные в процессе золь-гель синтеза, не описаны в литературе. В то же время известно, что количество активных центров основной и кислотной природы оксидного катализатора может возрастать при увеличении площади его поверхности либо за счет модификации поверхности. Например, в [6] описано изменение кислотности поверхности оксидов путем их фторирования или сульфатирования. Влияние аминокислот, нанесенных на поверхность оксидов, на количество и характер активных центров не исследовано.

Цель настоящей работы — синтез индивидуальных и смешанных оксидов Zn, Mg, Si, Ti, модифицированных *L*-пролином в процессе золь-гель синтеза, детальное изучение их методом ИК-спектроскопии, в частности, выявление изменений спектральных характеристик связей оксидов и *L*-пролина в композитах до и после удаления *L*-пролина, исследование влияния *L*-пролина на количество основных активных центров, а также изучение полученных композитов в качестве катализаторов асимметрической реакции Биджинелли.

Эксперимент. Синтез ZnO (образец 1). Нумерация и характеристики образцов приведены в табл. 1. К водному раствору гидроксида натрия (560 мл, $C = 0.43$ М) по каплям добавлен раствор нитрата цинка (132 мл, 0.45 М). Раствор гидроксида натрия взят в двукратном мольном избытке. Суспензию перемешивали, сформировавшийся осадок гидроксида цинка выдерживали в маточном растворе в течение 1 сут, затем фильтровали и промывали дистиллированной водой (0.7 л). Полученный осадок в автоклаве нагревали до 120 °С со скоростью 5 °С/мин, выдерживали в течение 1 ч и быстро охлаждали до комнатной температуры. В результате получали порошок кристаллического оксида цинка (образец 1) со структурой цинкита с размером кристаллитов 20–40 нм, что хорошо согласуется с оценкой размеров частиц по удельной поверхности [24].

Т а б л и ц а 1. Состав композитов, их удельная поверхность и количество основных активных центров (n_c)

Обра- зец	Состав	$S_{уд}$, м ² /г	n_c , ммоль-экв/г	Содержание L -пролина, %	Данные элементного анализа (CHN), %			
					C	H	N	MeO _x
1	ZnO	46	0.269	0.0	0.44	0.42	нет	96.93
2	ZnO*L-пролин, непромытый	—	0.252	51.4	30.95	4.02	7.16	42.87
3	ZnO*L-пролин, промытый	40	0.152	0.0	0.53	нет	нет	98.34
4	MgO	394	—	0.0	4.12	2.77	нет	64.57
5	SiO ₂ –MgO (50:50)	367	0.218	0.0	1.36	2.45	нет	77.51
6	SiO ₂ –Mg(OH) ₂ (50:50)*L-пролин, непромытый	—	0.363	46.2	24.09	5.25	5.65	44.07
7	SiO ₂ –Mg(OH) ₂ (50:50)*L-пролин, промытый	261	0.734	0.0	0.63	2.33	нет	80.14
8	SiO ₂ –TiO ₂ (82:18)	271	0.072	0.0	0.61	1.30	нет	82.85
9	SiO ₂ –TiO ₂ (82:18)*L-пролин, непромытый	—	0.297	36.6	19.12	3.64	4.76	58.06
10	SiO ₂ –TiO ₂ (82:18)*L-пролин, промытый	282	0.565	1.4	0.71	1.75	1.05	84.09

Синтез MgO и SiO₂–MgO (образцы 4 и 5). Гидроксид магния осаждали 24 %-ным раствором аммиака из раствора сульфата магния и выдерживали при комнатной температуре, фильтровали и отмывали от сульфат-ионов. Затем продукт подвергали термообработке при 400 °С в течение 1 ч, в результате получали кристаллический порошок оксида магния с пластинчатой формой частиц (образец 4) [25]. Для получения SiO₂–MgO (образец 5) первоначально получали золь диоксида кремния: карбонат кальция помещали в стакан и заливали водой, перемешивали 10 мин, добавляя по каплям с помощью делительной воронки H₂SiF₆ при pH 5.1—5.3. Центрифугированием разделяли твердую (CaF₂) и жидкую фазы (золь SiO₂). Отдельно осаждали гидроксид магния 24 %-ным раствором аммиака из раствора сульфата магния и выдерживали при комнатной температуре, фильтровали и отмывали от сульфат-ионов. Золь SiO₂ и гидроксид магния смешивали и прокаливали при 400 °С в течение 1 ч (образец 5). В продукте SiO₂–MgO установлено присутствие гидроксида магния в структуре брусита и нанокристаллического оксида магния.

Синтез SiO₂–TiO₂ (образец 8) проведен по известным методикам [26, 27].

*Синтез композитов неорганический оксид*L-пролин (образцы 2, 6, 9) и композитов с отпечатком L-пролина (образцы 3, 7, 10).* Синтез композитов с L-пролином осуществляли путем его добавления в процессе золь-гель синтеза оксидов при массовом соотношении оксид (индивидуальный или смешанный):L-пролин 1:1 аналогично [24]. Каждый образец делили на две части. Одну часть продукта сушили при 110 °С в течение 2 ч и получали композиты 2, 6, 9 (неорганический оксид*L-пролин, непромытый). Вторую половину тщательно промывали водой и сушили при 110 °С до постоянной массы, получали композиты неорганического оксида с отпечатком L-пролина (неорганический оксид*L-пролин, промытый, образцы 3, 7, 10). Раствор модификатора вводили на начальной стадии синтеза, затем полученный двойной оксид отфильтровывали, в результате часть органического модификатора уходила с фильтратом. В отличие от исходных оксидов (образцы 1, 4, 5, 8) полученные порошки композитов неорганический оксид*L-пролин (образцы 2, 3, 6, 7, 9, 10) — аморфные, поскольку не прокаливались.

Сорбция L-пролина на MgO и на SiO₂–MgO (образцы 4а, 5а). Для получения образцов 4а, 5а осуществляли сорбцию L-пролина из этанольного раствора при мольном соотношении сорбат:сорбент = 1:3 с последующим удалением растворителя при температуре 60—70 °С.

Методы исследования. Удельная поверхность образцов измерена адсорбционным методом из раствора в гептане с использованием фенола в качестве адсорбата [28]. Количество активных центров (n_c) определено методом титрования раствором гидроксида калия остатка бензойной кислоты (0.01 N раствор в циклогексане) после ее сорбции на поверхности образцов [29]. Композиты исследованы

методом ИК-спектроскопии диффузного отражения, так как при использовании этого метода наиболее четко проявляются колебания сорбированных на поверхности соединений. Спектры зарегистрированы на спектрометре Spectrum One (Perkin Elmer) в области $4000\text{—}370\text{ см}^{-1}$ с помощью автоматической приставки. Массовые доли C, H, N (%) определены с использованием автоматического CHN-анализатора PE-2400 (серия II, Perkin Elmer). Динамический радиус и распределение частиц композитов по размерам в водном растворе найдены с помощью универсального анализатора Zeta Plus фирмы Brookhaven Instrument методом динамического рассеяния света, массовые доли кремния и титана — методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP6300 Duo (Thermo Scientific, США). Морфология образцов проанализирована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss, Германия).

Асимметрическую реакцию Биджинелли проводили в присутствии 10 мол. % хирального индуктора и(или) 10 мол. % оксидного катализатора. Энантиомерные избытки (enantiomeric excess, *ee*) определены методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (YMC-Pack, Chiral-NEA-R, $\text{CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$, 35:65).

Результаты и их обсуждение. Данные элементного АЭС-анализа показывают, что фактическое соотношение $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ близко к расчетному значению, при этом промывание композита от органической фазы (*L*-пролина) не сопровождается вымыванием неорганических компонентов. Так, для образца 9 содержание $[\text{SiO}_2] = 41.2\%$, $[\text{TiO}_2] = 9.82\%$, для образца 10 $[\text{SiO}_2] = 63.6\%$ и $[\text{TiO}_2] = 16.5\%$.

Композиты $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-L-пролин}$ (образцы 9, 10), по данным СЭМ, представляют собой аморфные порошки, состоящие из агрегатов неправильной формы со средними размерами 500—600 нм (9) и 250—350 нм (10). Агрегаты состоят из чешуек небольшого размера (~15—40 нм) (рис. 1).

Методом динамического рассеяния света определены динамические радиусы и распределение частиц композитов по размерам в водном растворе. Во всех образцах частицы находятся в виде агрегатов: ZnO-L-пролин , непромытый (образец 2) — 2558 ± 276 нм, после промывания (образец 3) — 2240 ± 194 нм; $\text{SiO}_2\text{-Mg(OH)}_2\text{-L-пролин}$, непромытый (образец 6) — 3176 ± 238 нм, после промывания (образец 7) — 1433 ± 46 нм; $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-L-пролин}$, непромытый (образец 9) — 339 ± 8 нм, после промывания (образец 10) — 557 ± 36 нм, что соответствует данным, полученным с использованием метода СЭМ (рис. 1).

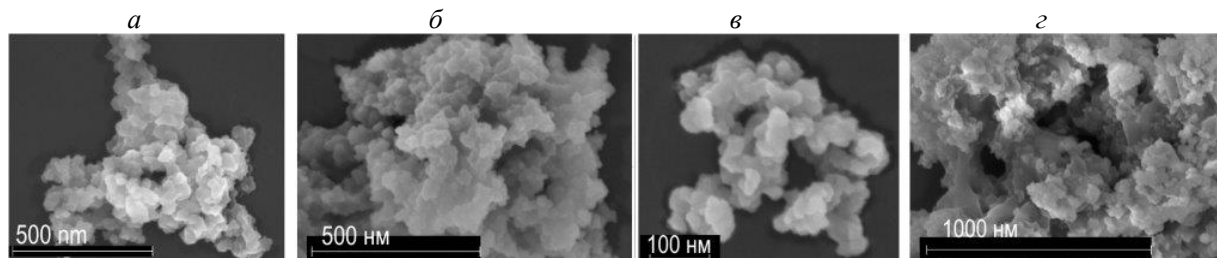


Рис. 1. СЭМ-изображения частиц композитов 9 (а, б) и 10 (в, г)

По данным элементного CHN-анализа рассчитано количество *L*-пролина в исследуемых образцах (табл. 1). Количество *L*-пролина в композитах, полученных в процессе золь-гель синтеза, уменьшается в ряду $\text{ZnO} \gg \text{SiO}_2\text{-Mg(OH)}_2 > \text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. При сорбции *L*-пролина на $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ (образец 5а) сорбируется менее 9 % *L*-пролина, что в пять раз меньше, чем в композите 6.

После промывания композитов водой *L*-пролин практически полностью удаляется из оксидов, за исключением $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, на котором остается 1.4 % *L*-пролина, что можно объяснить наибольшей прочностью связывания *L*-пролина с оксидами титана и кремния (образцы 3, 7, 10).

Методом ИК-спектроскопии показано [7, 9], что катализ реакции Биджинелли (в том числе асимметрической) оксидами металлов или кремния обусловлен активацией органических соединений после их адсорбции на поверхности катализатора. При этом важную роль играют молекулы активированной воды и углекислого газа на поверхности оксида. В настоящей работе исследованы ИК-спектры композитов неорганический оксид**L*-пролин.

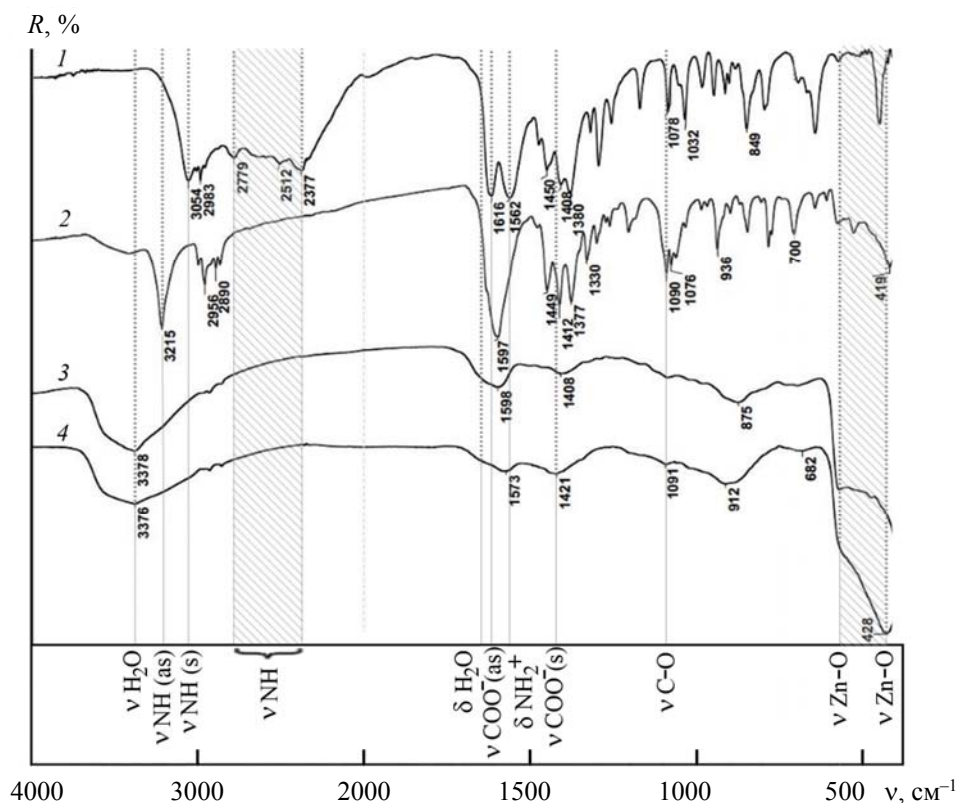


Рис. 2. ИК-спектры *L*-пролина (1) и образцов 2 (2), 3 (3) и 1 (4)

ИК-спектр диффузного отражения используемого *L*-пролина в интервале 400—2000 см^{-1} практически не отличается от спектра поглощения твердого образца [30], приготовленного прессованием с KBr. К валентным колебаниям N–H-связей следует отнести полосу 3050 см^{-1} и широкое поглощение с максимумами 2779, 2512 и 2396 см^{-1} , свидетельствующее о сильной водородной связи. Полосы поглощения 1616 и 1408 см^{-1} , а также 1562 и 1380 см^{-1} характеризуют колебания COO^- и NH_2^+ соответственно. Это свидетельствует о нахождении молекулы в виде цвиттер-иона (рис. 2, кривая 1) [30, 31].

Колебания Zn–O-связей в оксиде цинка (образец 1) проявляются в виде широкой полосы с максимумом вблизи 430 см^{-1} и плечом при 550 см^{-1} (рис. 2, кривая 4) [32, 33]. Кроме того, в ИК-спектре наблюдается ряд слабых, размытых полос в области 700—1200 см^{-1} , которые можно отнести к колебаниям связей Zn–O на поверхности, где катион Zn^{2+} является координационно не насыщенным (800—1200 см^{-1}) [4], к многофононным колебаниям решетки ZnO (700—1100 см^{-1}) [34] и деформационным колебаниям связей Zn–O–H поверхности (833—850 см^{-1}) [33]. О присутствии воды свидетельствуют полосы 3376 и 1630 см^{-1} . В спектре также наблюдается слабое поглощение с максимумом 1421 см^{-1} , соответствующее карбонат-ионам углекислого газа на поверхности оксида [3].

В спектре образца 2 максимум полосы колебаний Zn–O-связей снижается на 9 см^{-1} по сравнению с чистым ZnO. Изменения полос *L*-пролина (рис. 2, кривые 1, 2) также указывают на сильное взаимодействие компонентов. Во-первых, в спектре композита 2 исчезает поглощение NH_2^+ цвиттер-иона в областях 3050 и 2300—2600 см^{-1} и появляется полоса валентных колебаний вторичной N–H-связи 3215 см^{-1} [31]. Во-вторых, исчезает полоса деформационных колебаний NH_2^+ (1562 см^{-1}). Полоса деформационных колебаний вторичной аминогруппы, образующейся в результате разрушения цвиттер-иона, имеет слабую интенсивность [35] и накладывается на полосу ионизированной карбоксильной группы 1597 см^{-1} [36]. Эти данные подтверждают разрушение цвиттер-иона NH_2^+ и образование комплекса аминокислоты с металлом. В результате можно предположить, что координация *L*-пролина в композитах (металл-O**L*-пролин, непромытый) представляет собой хелатоподобную структуру, аналогичную описанной для пролината меди $\text{Cu}(\text{L-пролин})_2$ [30] и пролината цинка $\text{Zn}(\text{L-пролин})_2$ [37]. После промывки в спектре композита ZnO**L*-пролин (образец 3) полосы *L*-пролина исчезают (кривая 3), что свидетельствует о разрушении комплекса и вымывании *L*-пролина. Частота колебаний Zn–O-связей смещается ниже 400 см^{-1} , а вместо уступа появляется максимум при 550 см^{-1} . Смещение

в области колебаний поверхностных связей Zn–O в низкочастотную сторону (с 912 на 875 см^{-1}) свидетельствует об изменении параметров связей Zn–O после удаления *L*-пролина и может быть следствием образования отпечатка молекулы *L*-пролина (образец 1).

В ИК-спектре оксида магния (рис. 3, кривая 3) наблюдаются широкое поглощение, соответствующее колебаниям Mg–O-связей, в области 500–680 см^{-1} , полосы поглощения воды (ν -3392 см^{-1} и δ -1642 см^{-1}) и широкие полосы с максимумами 1418 и 1091 см^{-1} , указывающие на образование на поверхности монодентатных карбонатных комплексов [36] вследствие сорбции углекислого газа. При сорбции *L*-пролина на оксид магния (образец 4а) полосы поглощения цвиттер-иона исчезают и на фоне полос карбонат-ионов и воды проявляются полосы аминогрупп при 3223 и 1596 см^{-1} (кривая 4). Последняя сливается с полосой ионизированной карбоксильной группы, частота которой снижается, вероятно, за счет взаимодействия с металлом. В то же время максимум второй полосы этой группы 1380 см^{-1} смещается в высокочастотную сторону. Таким образом, ИК-спектр продукта сорбции *L*-пролина на MgO свидетельствует о том, что даже в мягких условиях происходит взаимодействие компонентов с образованием *L*-пролината магния аналогично композиту 2.

В спектре образца 5 (рис. 3, кривая 2) колебания Si–O-связей проявляются на 64 см^{-1} ниже (1015 см^{-1}), чем в спектре наноксида кремния (кривая 1), описанного в [26]. Этот факт, а также отсутствие интенсивного поглощения в области 500–680 см^{-1} связей Mg–O–Mg в оксиде магния можно считать доказательством образования связей Si–O–Mg, образующихся при обработке 400 °C. В спектре присутствуют полосы поглощения воды (ν -3390 см^{-1} и δ -1633 см^{-1}), интенсивности которых значительно меньше по сравнению с интенсивностью полос колебаний связей элемент–кислород в спектре MgO. Слабое поглощение с максимумом 1423 см^{-1} свидетельствует о присутствии следовых количеств карбонатных групп [27] (кривая 2).

L-Пролин, сорбированный на сформированный при 400 °C композит SiO₂–MgO, имеет в ИК-спектре образца 5а очень слабые полосы, что свидетельствует о значительно меньшем его количестве, чем в случае MgO. Полосы поглощения *L*-пролина 1616 и 1562 см^{-1} (рис. 3, кривая 2) изменяют частоту и форму и накладываются на полосу деформационных колебаний воды (кривые 5, 7). Суперпозиция этих полос проявляется вблизи 1625 см^{-1} . Максимумы сложной полосы в области 1300–1410 см^{-1} смещаются в высокочастотную сторону до 1387 и 1421 см^{-1} . Полосы цвиттер-иона (2300–2700 и 3050 см^{-1}) в спектре исследуемого образца отсутствуют, а полоса N–H-связей (3225 см^{-1}) не видна на фоне интенсивной полосы валентных колебаний O–H-связей, максимум которой несколько сдвинут в низкочастотную сторону (3378 см^{-1}) по сравнению с образцом 5 (кривая 2). Можно предположить, что сорбция *L*-пролина происходит преимущественно на катионе магния.

В ИК-спектре композита 6 появляются полосы валентных колебаний N–H-связей первичных аминогрупп, связанных водородной связью 3225 см^{-1} , а также смещаются и уменьшаются интенсивности полос ν NH₂⁺ цвиттер-иона по сравнению с чистым *L*-пролином (3059, 2779 и 2396 см^{-1}). При этом полосы ионизированной карбоксильной группы и деформационных колебаний NH₂⁺ незначительно уширяются со смещением до 1611 и 1567 см^{-1} . Наряду с полосой связи Mg–O–Si, сдвинутой на ~20 см^{-1} (1031 см^{-1}) в высокочастотную сторону (рис. 3, кривые 2, 6), обнаруживаются широкая полоса ~450 см^{-1} с уступом при 570 см^{-1} , соответствующая колебаниям Mg–O в Mg(OH)₂ [38], а также узкая полоса свободных гидроксильных групп 3699 см^{-1} Mg(OH)₂. Вероятно, наличие Mg(OH)₂ в образце 6 обусловлено отсутствием достаточной термообработки (400 °C) по сравнению с проведенной при получении композита 5 (SiO₂–MgO). В процессе сушки (110 °C) смеси Mg(OH)₂, SiO₂ и *L*-пролина частично образуется композит SiO₂–Mg(OH)₂**L*-пролин. Значительная часть *L*-пролина присутствует в фазе смешанного оксида и имеет искаженную структуру, о чем свидетельствует некоторое изменение его спектральных характеристик.

В ИК-спектре образца 7 максимум полосы поглощения Si–O-связей (1072 см^{-1}) соответствует максимуму полосы в чистом оксиде кремния [27] (рис. 3, кривая 8). В то же время видна четкая полоса поглощения валентных колебаний гидроксильных групп Mg(OH)₂ 3699 см^{-1} [34, 35]. Спектральные признаки связи Mg–O–Si не обнаружены.

Таким образом, промывка смеси SiO₂, Mg(OH)₂ и *L*-пролина (образец 7) без соответствующей термообработки (110 °C) не сопровождается формированием композита SiO₂–MgO**L*-пролин. Композит SiO₂–Mg(OH)₂**L*-пролин формируется только в процессе сушки смеси Mg(OH)₂, SiO₂ и *L*-пролина, при этом в координации карбоксильных и NH-групп *L*-пролина участвует связь Mg–O и формируется структура, аналогичная композиту ZnO**L*-пролин. Для смешанного оксида SiO₂–TiO₂ (образец 8) положение максимумов полос поглощения Si–O–Si- и Si–O–Ti-связей в ИК-спектре, а также удельная поверхность практически совпадают с описанными в [27].

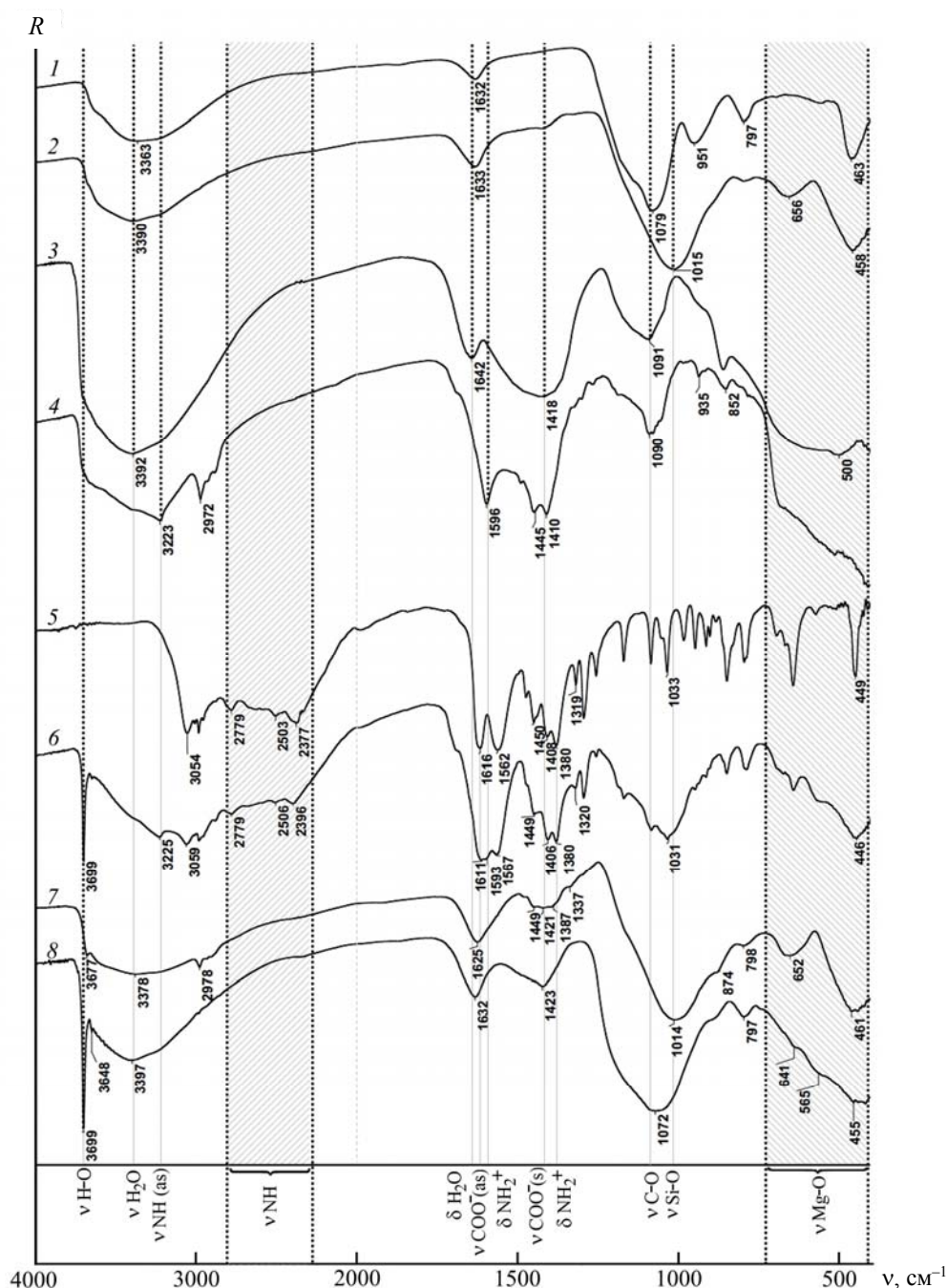
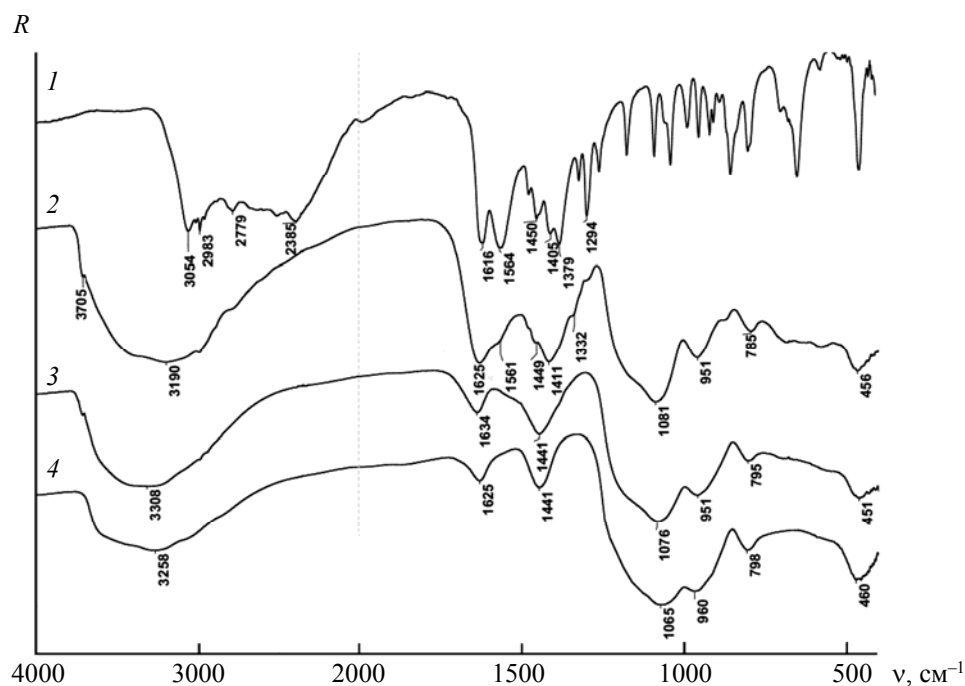


Рис. 3. ИК-спектры SiO_2 (1), образцов 5 (2), 4 (3), 6 (6), 7 (8), *L*-пролина (5); сорбция *L*-пролина на MgO (образец 4а) (4) и на $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ (образец 5а) (7)

Согласно данным элементного анализа, в образце 9 содержится 36.6 % *L*-пролина (табл. 1), при этом форма и частота полос *L*-пролина значительно изменяются (рис. 4, кривая 2). Полосы ионизированной карбоксильной группы (1616 см^{-1}) и цвиттер-иона (1564 см^{-1}) накладываются на полосы воды и проявляются в виде широкой, сложной полосы с максимумом при 1625 см^{-1} . Особенно заметны изменения в области $1300\text{—}1450\text{ см}^{-1}$: частоты максимумов сложной полосы изменяются и проявляется полоса 1411 см^{-1} . При этом изменяются площадь под кривой и максимум полосы колебаний О–Н-связей (3190 см^{-1}) и появляется слабая полоса свободных групп Si–O–H (3705 см^{-1}). Частота колебаний Si–O–Ti-связей (960 см^{-1}) смещается в низкочастотную сторону до 951 см^{-1} , связей Si–O–Si — в высокочастотную (с 1065 до 1081 см^{-1}). Это дает основание предполагать разрушение цвиттер-иона и образование координационной связи *L*-пролина преимущественно с атомами титана в композите.

Рис. 4. ИК-спектры *L*-пролина (1), образцов 9 (2), 10 (3) и 8 (4)

После промывки в образце 10 комплекс частично остается, о чем свидетельствуют форма и более высокая интенсивность полосы 1441 см^{-1} относительно полос воды и Si–O-связей (рис. 4, кривые 3, 4). Наличие остаточного *L*-пролина в образце 10 подтверждается данными элементного анализа (табл. 1).

Таким образом, модификация молекулами *L*-пролина оксидов в процессе их золь-гель синтеза сопровождается заметными изменениями спектральных характеристик связей кислород–металл, которые сохраняются после удаления *L*-пролина с поверхности, что может быть связано с формированием отпечатка молекулы *L*-пролина.

Количество активных центров в композитах оксид**L*-пролин и их удельная поверхность приведены в табл. 1. Показано, что модифицирование всех оксидов молекулами *L*-пролина практически не влияет на удельную поверхность композита, но приводит к увеличению количества активных центров основной природы в композитах, за исключением ZnO. Для композита SiO₂–TiO₂**L*-пролин обнаружен рост количества основных активных центров более чем в три раза после удаления *L*-пролина путем промывки (образцы 8, 10). Это, по-видимому, бренстедовские основные центры, представленные атомами кислорода оксидов.

Таким образом, показана возможность увеличения количества основных центров поверхности оксидов металлов и кремния путем иммобилизации молекул *L*-пролина в процессе золь-гель синтеза оксида с последующим их удалением путем промывки. Каталитические свойства некоторых композитов оксид металла**L*-пролин исследованы в асимметрической реакции Биджинелли.

Добавление индивидуального оксида Mg к *L*-пролину позволило увеличить *ee* с 11 до 16 % (табл. 2, опыт 5). Если добавление двойных оксидов Si–Mg, Si–Ti или индивидуального оксида Zn к *L*-пролину привело к снижению *ee* до нуля, то использование соответствующих композитов позволило повысить *ee*. Для композита 6 (опыт 10), полученного в процессе золь-гель синтеза, *ee* = 18 %. Практически во всех опытах превалирует (*S*)-энантиомер. Удаление *L*-пролина из композитов (образцы 3, 6, 9) приводит к снижению *ee* почти до нуля (опыты 11, 13 и 15). Полученные результаты показывают, что *L*-пролинаты металлов, сформированные на поверхности оксидов, можно рассматривать в качестве хиральных индукторов реакции Биджинелли.

Т а б л и ц а 2. Результаты стереоселективной реакции Биджинелли

№ опыта	Оксид или композит	Катализатор	ee, %
1	—	<i>L</i> -пролин	11 (<i>S</i>)
2	ZnO (1)	—	0
3	SiO ₂ –TiO ₂ (8)	—	0
4	SiO ₂ –MgO (5)	—	0
5	MgO (4)	<i>L</i> -пролин	16 (<i>S</i>)
6	SiO ₂	<i>L</i> -пролин	6 (<i>S</i>)
7	TiO ₂	<i>L</i> -пролин	12 (<i>S</i>)
8	ZnO (1)	<i>L</i> -пролин	0
9	SiO ₂ –TiO ₂ (8)	<i>L</i> -пролин	2 (<i>S</i>)
10	Композит SiO ₂ –Mg(OH) ₂ * <i>L</i> -пролин, непромытый (6)		18 (<i>S</i>)
11	Композит SiO ₂ –Mg(OH) ₂ * <i>L</i> -пролин, промытый (7)		4 (<i>R</i>)
12	Композит SiO ₂ –TiO ₂ * <i>L</i> -пролин, непромытый (9)		2.6 (<i>S</i>)
13	Композит SiO ₂ –TiO ₂ * <i>L</i> -пролин, промытый (10)		0
14	Композит ZnO* <i>L</i> -пролин, непромытый (2)		12 (<i>S</i>)
15	Композит ZnO* <i>L</i> -пролин, промытый (3)		0

Закключение. Получены композиты ZnO**L*-пролин, SiO₂–(MgOH)₂**L*-пролин и SiO₂–TiO₂**L*-пролин, при формировании которых в процессе золь-гель синтеза по данным ИК-спектроскопии наблюдаются преимущественное разрушение цвиттер-ионной структуры *L*-пролина и образование комплекса, близкого по спектральным характеристикам к *L*-пролину металла. Изменения полос связей Si–O, металл–кислород в ИК-спектрах композитов, особенно после удаления *L*-пролина, могут быть связаны с формированием его молекулярного отпечатка.

Показано, что модификация оксидов в процессе их золь-гель синтеза *L*-пролином позволяет в несколько раз увеличить количество включенных в композит молекул *L*-пролина по сравнению с обычной сорбцией. При этом для композита SiO₂–TiO₂**L*-пролин обнаружен рост количества основных активных центров более чем в три раза после удаления *L*-пролина, что может быть новым способом формирования активных центров на поверхности оксидов. Добавление композитов оксид металла**L*-пролин повышает энантиомерный избыток продукта реакции Биджинелли, что можно объяснить наличием на поверхности катализатора структур, близких к *L*-пролинам металлов.

Работа выполнена в рамках государственного задания АААА-А19-119012290117-6 с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Спектроскопия и анализ органических соединений” (ЦКП “САОС”).

- [1] Ю. А. Титова, О. В. Федорова, Г. Л. Русинов, В. Н. Чарушин. Успехи химии, **84**, № 12 (2015) 1294—1515
- [2] J. L. G. Fierro. Metal Oxides. Chemistry and Applications, New York, Taylor & Francis Group (2006) 247—300
- [3] А. А. Давыдов. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов, Новосибирск, Наука (1984) 10—66
- [4] A. Davydov. Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces, Chichester, John Wiley & Sons Ltd. (2003) 27—179, 445—453
- [5] R. T. Koodali, K. J. Klabunde. In: Surface and Nanomolecular Catalysis. Catalysis by Metal Oxides, New York, Taylor & Francis Group (2006) 48—50
- [6] К. Танабе. Твердые кислоты и основания, Москва, Мир (1973) 13—67
- [7] О. В. Федорова, М. С. Валова, Ю. А. Титова, И. Г. Овчинникова, А. Н. Гришаков, М. А. Уймин, А. А. Мысик, А. Е. Ермаков, Г. Л. Русинов, В. Н. Чарушин. Кинетика и катализ, **52**, № 2 (2011) 234—241
- [8] О. В. Федорова, О. В. Корякова, М. С. Валова, И. Г. Овчинникова, Ю. А. Титова, Г. Л. Русинов, В. Н. Чарушин. Кинетика и катализ, **51**, № 4 (2010) 590—596
- [9] O. V. Fedorova, Yu. A. Titova, A. Yu. Vigorov, M. S. Toporova, O. A. Alisienok, A. N. Murashkevich, V. P. Krasnov, G. L. Rusinov, V. N. Charushin. Catal. Lett., **146**, N 2 (2016) 493—498
- [10] L. V. Chopda, P. N. Dave. Chem. Sel., **5** (2020) 5552—5572

- [11] K. S. Atwal, B. N. Swanson, S. E. Unger, D. M. Floyd, S. Moreland, A. Hedberg, B. C. O'Reilly. *J. Med. Chem.*, **34** (1991) 806—811
- [12] S. DeBonis, J. P. Simorre, I. Crevel, L. Lebeau, D. A. Skoufias, A. Blangy, C. Ebel, P. Gans, R. Cross, D. D. Hackney, R. H. Wade, F. Kozielski. *Biochemistry*, **42**, N 2 (2003) 338—349
- [13] M. M. Heravi, S. Asadi, B. M. Lashkariani. *Mol. Divers.*, **17** (2013) 389—407
- [14] E. R. Jarvo, S. J. Miller. *Tetrahedron*, **58** (2002) 2481—2495
- [15] K. Nakamura, R. Yamanka, T. Matsuda, T. Harada. *Tetrahedron: Asymmetry*, **14** (2003) 2659—2681
- [16] W. Hotz, F. Tanaka, C. F. Barbas. *Acc. Chem. Res.*, **37** (2004) 580—591
- [17] J. Pandey, N. Anand, R. P. Tripathi. *Tetrahedron*, **65** (2009) 9350—9356
- [18] G. Brahmachari, Â. Fátima, B. S. Terra, L. S. Neto, T. C. Braga. *J. Adv. Res.*, **6** (2015) 317—337
- [19] Z. N. Siddiqui. *C. R. Chimie*, **16** (2013) 183—188
- [20] A. Ghorbani-Choghamarani, P. Zamani. *Chin. Chem. Lett.*, **24**, N 9 (2013) 804—808
- [21] S. J. Bae, S. W. Kim, T. Hyeon, B. M. Kim. *Chem. Commun.* (2000) 31—32
- [22] S. W. Kim, S. J. Bae, T. Hyeon, B. M. Kim. *Microporous Mesoporous Mater.*, **44-45** (2001) 523—529
- [23] Zh. An, W. Zhang, H. Shi, J. He. *J. Catalysis*, **241** (2006) 319—327
- [24] А. Н. Мурашкевич. *Вестн. БРФФИ*, **8**, № 3 (2020) 56—66
- [25] П. П. Федоров, Е. А. Ткаченко, С. В. Кузнецов, В. В. Воронов, С. В. Лаврищев. *Неорг. матер.*, **43**, № 5 (2007) 574—576
- [26] А. Н. Мурашкевич, О. А. Алисиенок, И. М. Жарский. *Кинетика и катализ*, **52**, № 6 (2011) 1—8
- [27] М. С. Валова, О. В. Корякова, А. И. Максимовских, О. В. Федорова, А. Н. Мурашкевич, О. А. Алисиенок. *Журн. прикл. спектр.*, **81**, № 3 (2014) 402—407 [M. S. Valova, O. V. Koryakova, A. I. Maksimovskikh, O. V. Fedorova, A. N. Murashkevich, O. A. Alisienok. *J. Appl. Spectr.*, **81** (2014) 422—426]
- [28] ГОСТ 18307. Белая сажа. Технические условия
- [29] В. Н. Бородин. *Журн. физ. химии*, **51** (1977) 928—929
- [30] A. W. Herlinger, Th. V. Long II. *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 6481—6486
- [31] Л. Беллами. *Инфракрасные спектры сложных молекул*, Москва, Иностран. лит. (1963) 335—339, 372—373
- [32] F. Boccuzzi, C. Morterra, R. Scala, A. Zecchina. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **77**, N 2 (1981) 2059—2066
- [33] F. Boccuzzi, E. Borello, A. Zecchina, A. Bossi, M. Camia. *J. Catal.*, **51** (1978) 150—159
- [34] G. Heiland, H. Lüth. *Solid State Commun.*, **5** (1967) 199—202
- [35] D. Lin-Vien, N. Colthup, W. Fateley, J. Grasselli. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Boston, Academic Press (1991) 156—157
- [36] К. Накамото. *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*, Москва, Мир (1991) 219—223, 274—279, 109
- [37] A. R. Oliveira, R. Katla, M. P. D. Rocha, T. B. Albuquerque, C. D. G. Silva, V. L. Kupfer, A. W. Rinaldi, N. L. C. Domingues. *Synthesis*, **48** (2016) 4489—4494
- [38] R. A. Nyquist, R. O. Kagel. *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, New York—London, Academic press (1971) 206—207, 220—221, 234—235