СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИБРИДНОГО НАНОКАТАЛИЗАТОРА НАНО-SIO_2@[DPSSP][CL]$_2$ В «ЗЕЛЁНОМ» СИНТЕЗЕ ПИРИДО[2,3-D:6,5-D′]ДИПИРИМИДИНОВ

Абдуллаев Ш. Ш.
Турдиалиев У. М.
Андижанский государственный технический институт, г. Андижан, Республика Узбекистан

Аннотация. Синтезирован гетерогенный органо-неорганический гибридный кислотный нанокатализатор нано-SiO_2@[DPSSP][Cl]$_2$, в котором пиридиниевая ионная жидкость с сульфокислотной группой ковалентно привита к поверхности нанокремнезёма через н-пропилсилильный линкер. Строение и свойства материала подтверждены методами ИК-Фурье спектроскопии, энергодисперсионного анализа, FE-SEM, HRTEM, рентгеновской дифракции, термогравиметрии и низкотемпературной адсорбции азота. Катализатор обеспечивает образование пиридо[2,3-d:6,5-d′]дипиримидинов с выходом 93–99 % за 5–10 мин в воде при комнатной температуре, не вымывается в реакционную среду и сохраняет активность в течение шести циклов (выход снижается с 99 до 93 %).

Ключевые слова: нанокремнезём; гибридный нанокатализатор; сульфокислотные центры; многокомпонентная реакция; пиридо[2,3-d:6,5-d′]дипиримидины; зелёная химия.

Введение. Полифункционализированные гетероциклы, в том числе производные пиридопиримидина, входят в состав биологически активных соединений и проявляют противомикробную, противоопухолевую, противовоспалительную, противовирусную и другие виды активности. Известные методы синтеза пиридо[2,3-d:6,5-d′]дипиримидинов конденсацией альдегида, 2-тиобарбитуровой кислоты и ацетата аммония ограничены необходимостью использования нетрадиционных источников энергии (ультразвук, микроволновое излучение), жёстких условий, токсичных растворителей, а в ряде случаев дают невысокие выходы [1–5]. В связи с этим актуальна разработка рециклизуемых гетерогенных катализаторов, обеспечивающих проведение многокомпонентных реакций в воде при мягких условиях. Нанокремнезём является перспективным носителем благодаря лёгкой функционализации, термической и химической стабильности, низкой стоимости и простоте отделения от реакционной смеси.

Цель работы — синтез гибридного кислотного нанокатализатора нано-SiO_2@[DPSSP][Cl]$_2$, установление его строения и оценка каталитической эффективности в синтезе пиридо[2,3-d:6,5-d′]дипиримидинов в водной среде.

Материалы и методы. Катализатор получали в три стадии. На первой стадии нанокремнезём (0,60 г, 10 ммоль) и 3-хлорпропилтриметоксисилан (1,988 г, 10 ммоль) кипятили в толуоле (30 мл) в атмосфере N_2 в течение 10 ч с получением нано-SiO_2@нPr–Cl. На второй стадии продукт обрабатывали 1,3-бис(4-пиридил)пропаном (1,982 г, 10 ммоль) в толуоле (20 мл) при кипячении 10 ч. На третьей стадии промежуточное соединение обрабатывали хлорсульфоновой кислотой (1,165 г, 10 ммоль) в CH_2Cl_2 (15 мл) при 10 °C с последующим перемешиванием 1 ч при комнатной температуре; продукт промывали CH_2Cl_2 и сушили при 90 °C. Состав и структуру изучали методами ИК-Фурье спектроскопии, EDX, FE-SEM, HRTEM, РФА (размер кристаллитов — по уравнению Дебая–Шеррера), ТГА (25–600 °C) и низкотемпературной адсорбции N_2 (модели BET и BJH). Содержание кислотных центров определяли титрованием раствором NaOH.

Каталитическую активность оценивали на модельной реакции 2-нитробензальдегида (1 ммоль), 2-тиобарбитуровой кислоты (2 ммоль) и ацетата аммония (1,4 ммоль). Оптимизировали количество катализатора, природу и объём растворителя. Эффективность катализатора

© 2026 International Conference on Artificial Intelligence and Applications . All Rights Reserved.

характеризовали выходом продукта, числом оборотов (TON) и частотой оборотов (TOF); гетерогенную природу катализа проверяли тестом горячего фильтрования.

Результаты и обсуждение. Наличие в ИК-спектре полос 1071 $см^{-1}$ (Si–O–Si), 1011 $см^{-1}$ (Si–C), 1327 $см^{-1}$ (C–N), 1520 $см^{-1}$ (C=C), 1170 $см^{-1}$ (SO_2) и широкой полосы 2400–3600 $см^{-1}$ (OH, SO_3H), а также элементов C, N, O, S, Cl и Si по данным EDX подтверждает успешную иммобилизацию функционального фрагмента на кремнезёме. Основные характеристики материала приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики нано-SiO_2@[DPSSP][Cl]$_2$

Параметр	Значение	Метод
Размер частиц	9,48–31,13 нм	FE-SEM
Размер кристаллитов	19,98–36,52 нм	РФА
Доля кристаллической / аморфной фазы	24,51 / 75,49 %	РФА
Удельная поверхность S_{BET}	315,11 $м^2/г$	Адсорбция N_2
Общий объём пор	0,6676 $см^3/г$	Адсорбция N_2
Средний диаметр пор (BJH)	2,42 нм (изотерма IV типа)	Адсорбция N_2
Содержание кислотных центров	1,94 ммоль/г	Титрование NaOH

Термическое разложение протекает в три стадии: до 185 °C (удаление физически сорбированных воды и растворителя), 180–310 °C (частичное разложение привитых органических фрагментов) и 310–600 °C (конденсация силанольных групп и глубокое разложение органической части).

Максимальный выход (99 %) в модельной реакции достигнут за 5 мин в воде при использовании 0,01 г катализатора; в этаноле, ацетонитриле и ацетоне выходы составили 76 % (15 мин), 57 % и 52 % (по 30 мин) соответственно. Без катализатора продукт образуется лишь в следовых количествах (240 мин). Отдельные компоненты — $ClSO_3H$, 1,3-бис(4-пиридил)пропан, исходный нанокремнезём и промежуточное соединение II — обеспечивали выходы только 33–47 % за то же время, что указывает на синергизм компонентов в единой гибридной структуре. Ряд замещённых бензальдегидов давал целевые пиридо[2,3-d:6,5-d′]дипиримидины с выходом 93–99 % за 5–10 мин; значения TON составили 47,9–51,0, а TOF — 4,79–10,20 $мин^{-1}$. По этим показателям катализатор превосходит ранее описанные системы (таблица 2).

Таблица 2. Сравнение нано-SiO_2@[DPSSP][Cl]$_2$ с описанными катализаторами

Катализатор	Условия	Время, мин	Выход, %	TON	TOF, $мин^{-1}$
Нано-SiO_2@[DPSSP][Cl]$_2$ (данная работа)	H_2O, к. т.	5–15	93–99	47,9–51,0	4,79–10,20
γ-Fe_2O_3@HAp-SO_3H [1]	DMF, 110 °C	20–75	70–95	7,7–10,5	0,10–0,47
Нано-$CuFe_2O_4$ [2]	H_2O, к. т.	20–120	0–99	0,0–9,9	0,00–0,49
Fe-MCM-41-IL [3]	H_2O, к. т.	25–57	80–95	18,2–21,6	0,33–0,86

© 2026 International Conference on Artificial Intelligence and Applications . All Rights Reserved.

Катализатор	Условия	Время, мин	Выход, %	TON	TOF, мин$^{-1}$
Нано-[SiO_2-R-NMe_2SO_3H][Cl] [4]	Без растворителя, 90 °C	5–15	88–95	33,3–35,9	2,22–7,18
Нано-$CuFe_2O_4$ [5]	H_2O, ультразвук	4–30	0–99	0,0–9,9	0,00–2,45

к. т. — комнатная температура.

Предполагаемый механизм включает активацию карбонильных групп протонами сульфокислотных центров, дегидратацию, таутомеризацию и внутримолекулярную циклизацию, то есть катализатор проявляет бифункциональные свойства. Тест горячего фильтрования показал: после удаления катализатора на 2,5-й минуте (выход 62 %) дальнейший рост выхода за следующие 2,5 мин составил лишь 5 %, что свидетельствует об отсутствии вымывания активных центров и гетерогенной природе катализа. Катализатор успешно использован шесть раз с последовательным снижением выхода с 99 до 93 %; по данным ИК-спектроскопии и РФА, его строение после рециклизации существенно не изменилось.

Заключение. Синтезирован и охарактеризован мезопористый гибридный нанокатализатор нано-SiO_2@[DPSSP][Cl]$_2$ с размером частиц менее 100 нм, удельной поверхностью 315,11 м^2/г и содержанием кислотных центров 1,94 ммоль/г. Катализатор позволяет получать пиридо[2,3-d:6,5-d′]дипиримидины с высокими выходами в воде при комнатной температуре без ультразвука и микроволнового излучения, легко регенерируется и по значениям TON и TOF превосходит рассмотренные аналоги. Полученные результаты могут служить основой для создания нового поколения твёрдых кислотных нанокатализаторов для экологически безопасных органических синтезов.

Литература

1. Mamaghani M., Moslemi L., Badrian A. // Org. Chem. Res. 2018. Vol. 3. P. 1–10.
2. Naeimi H., Didar A. // J. Mol. Struct. 2017. Vol. 1137. P. 626.
3. Naeimi H., Nejadshafiee V., Islami M. R. // Microporous Mesoporous Mater. 2016. Vol. 227. P. 23.
4. Kohzadian A., Zare A. // SILICON. 2020. Vol. 12. P. 1407.
5. Naeimi H., Didar A. // Ultrason. Sonochem. 2017. Vol. 34. P. 889.

© 2026 International Conference on Artificial Intelligence and Applications . All Rights Reserved.