

УДК 541.138/.138.3

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАК УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ВАЖНЫХ В ПРОМЫШЛЕННОМ ОТНОШЕНИИ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

Дмитриева А.П. (Университет ИТМО)

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Кривошапкина Е.Ф.
(Университет ИТМО)

Введение. α -Аминокислоты (далее α -АК) являются одним из важнейших классов природных соединений [1]. Они нашли применение в различных областях, таких как биохимия, органическая химия, материаловедение и фармацевтическая химия [2]. Традиционный метод промышленного синтеза α -АК – метод Штреккера, сопровождается использованием альдегидов, аммиака и цианида калия [3]. Из-за необходимости применения для этого подхода высокотоксичных прекурсоров возникает потребность в разработке альтернативных подходов к синтезу α -АК. Прямой синтез α -АК из углекислого газа (CO_2) является одной из самых привлекательных стратегий по причине его доступности и низкая токсичности [4]. Кроме того, крупномасштабное использование CO_2 в качестве химического сырья для синтеза веществ с высокой добавленной стоимостью может способствовать сокращению накопления CO_2 в атмосфере и содействовать развитию углеродно-нейтральной химической промышленности [5].

Основная часть.

Существует ряд методов синтеза α -АК путем конверсии CO_2 . Так, недавно были предложены каталитические и фотохимические методы синтеза α -АК из иминов [6]. Несмотря на эффективность этих методов, их практическое применение затруднено жесткими реакционными условиями, использованием сильных нуклеофилов, чувствительности к воздуху металлоорганических реагентов или использованием дорогих и трудно синтезируемых катализаторов. Электрохимический органический синтез продемонстрировал многочисленные преимущества по сравнению с классическими методами, такие как мягкие условия реакции, регулируемую селективность и использование «чистых» электронов вместо токсичных реагентов [7]. Электрохимическая фиксация CO_2 (электрокарбоксилирование, ЭК) различными органическими соединениями (например, органическими галогенидами, карбонилами, алкенами, алкинами) продемонстрировала перспективную стратегию селективного синтеза карбоновых кислот. На сегодняшний день описано несколько путей электрохимического синтеза α -АК через ЭК иминов, в том числе непрерывный электросинтез α -АК в проточных микрореакторах [8].

Несмотря на положительные результаты, полученные в опубликованных исследованиях, остающиеся проблемы препятствуют практической реализации ЭК иминов до α -АК: зависимость от использования расходоуемых металлических анодов (например, Mg, Al), низкая конверсия интермедиатов иминов и низкая селективность.

В этой работе мы сообщаем о безанодном подходе для электрокарбоксилирования (далее ЭК) иминов в электрохимической ячейке разделенного типа. В частности, изучено ЭК N-бензилиденанилина в ацетонитриле. В ходе исследований изучена эффективность применения 10 поликристаллических металлических катодов (Ti, Zn, Au, Pd, Pt, Sn, Ag, Ni, Fe, Cu) и стеклоуглерода (GC) с использованием методов циклической вольтамперометрии (CV) и хроноамперометрии (CA). Ti и Zn продемонстрировали лучшие результаты фарадеевской эффективности образования α -аминокислоты (выше 93%), в то время как другие материалы показывают селективность от хорошей до низкой (12% для Sn). Кроме того, изучена стабильность и активность ряда наномодифицированных катализаторов в процессе ЭК. Наиболее высокие значения плотностей тока и увеличение фарадеевской эффективности и селективности α -аминокислот могут быть достигнуты за счет использования

наноструктурированных материалов. Ожидается, что результаты этой работы могут способствовать дальнейшей разработке эффективных катализаторов для электросинтеза α -АК.

Выводы. Полученные результаты исследования способствуют совершенствованию и масштабированию данной технологии. Использование оптимальных реакционных параметров и материалов электродов способствует перспективе получения экологического и экономического положительного эффекта за счет конверсии распространенного парникового газа и уникальной селективности и эффективности процесса получения веществ с высокой добавленной стоимостью.

Выполнение проектов осуществляется при грантовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-10165).

Список использованных источников:

1. Wagner I., Musso H. New naturally occurring amino acids //Angewandte Chemie International Edition in English. – 1983. – Т. 22. – №. 11. – p. 816-828.
2. Magrino T., Pietrucci F., Saitta A. M. Step by step strecker amino acid synthesis from ab initio prebiotic chemistry //The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2021. – Т. 12. – №. 10. – p. 2630-2637.
3. Azuma K. et al. Effects of low-level inhalation exposure to carbon dioxide in indoor environments: A short review on human health and psychomotor performance //Environment international. – 2018. – Т. 121. – p. 51-56.
4. Aresta M., Dibenedetto A. Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges //Dalton transactions. – 2007. – №. 28. – p. 2975-2992.
5. Meys R. et al. Achieving net-zero greenhouse gas emission plastics by a circular carbon economy //Science. – 2021. – Т. 374. – №. 6563. – p. 71-76.
6. Fan X. et al. Visible light-promoted CO₂ fixation with imines to synthesize diaryl α -amino acids //Nature communications. – 2018. – Т. 9. – №. 1. – p. 1-8.
7. Schotten C. et al. Making electrochemistry easily accessible to the synthetic chemist //Green Chemistry. – 2020. – Т. 22. – №. 11. – p. 3358-3375.
8. Koshechko V. G. et al. Electrochemical carboxylation of fluorocontaining imines with preparation of fluorinated N-phenylphenylglycines //Journal of Fluorine Chemistry. – 2008. – Т. 129. – №. 8. – p. 701-706.

Дмитриева А.П. (автор)

Подпись

Кривошапкина Е.Ф. (научный руководитель)

Подпись