

УДК 541.64:542.954

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
ПОЛИОКСИЭФИРОВ И ПОЛИОКСИКЕТОНОВ
АСИММЕТРИЧЕСКИМ ГИДРИРОВАНИЕМ В ЦЕПЯХ
МАКРОМОЛЕКУЛ

Н. А. Платэ, С. Л. Давыдова, Е. Д. Алиева,
Ш. Ж. Абубакирова, И. М. Мулдагалиева

Исследованы возможности получения оптически активных полиоксиэфиров и полиоксикетонов с помощью химических реакций в цепях, протекающих по типу асимметрического синтеза, на примере асимметрического гидрирования кетогруппы в поли- β -кетоэфирах и поли- β -дикетонах. На примере асимметрического гидрирования поли- β -кетоэфиров изучены основные факторы, влияющие на оптическую активность получаемых полимеров и закономерности процесса гидрирования при давлении водорода в 1 атм. Каталитическое гидрирование никелевых комплексов исследуемых полимеров и их низкомолекулярных аналогов приводит к получению соответствующих полиокси- и оксиэфиров, а при гидрировании в асимметризующих условиях — к образованию соответствующих оптически активных продуктов реакции. Показана возможность применения в реакции асимметрического гидрирования полимерных асимметризующих агентов — поли- β -оксиэфиров и поли-L-глутамината натрия.

Использование методов модификации полимеров и, в частности, реакций полимераналогичных превращений для синтеза оптически активных полимеров до недавнего времени сводилось к взаимодействию полимера, имеющего боковые функциональные группы, с низкомолекулярными оптически активными соединениями. Иной путь получения оптически активных полимеров заключается в осуществлении химических реакций в цепях, протекающих по типу асимметрического синтеза, с участием оптически неактивного полимера в качестве субстрата, если в ходе его превращения удается управлять конфигурацией углеродных атомов, непосредственно принимающих участие в данной реакции. Возможность практического осуществления таких превращений макромолекул определяется прежде всего выбором подходящей реакции, в ходе которой осуществлялся бы отбор структуры в процессе превращения оптически неактивной полимерной молекулы, а также степенью сложности синтеза исходных полимеров с необходимыми реакционноспособными группами в цепи. Ранее сообщалось о возможности получения оптически активных полимеров реакцией асимметрического гидрирования в цепях макромолекул [1]. В данной работе излагаются более подробные сведения об основных закономерностях и возможном механизме асимметрического гидрирования полимерных полифункциональных соединений.

В качестве объектов исследования были выбраны поли- β -кетоэфиры $\sim(\text{CH}_2)_n-\overset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{CH}(\text{COOR})\sim$, где R = CH₃, C₂H₅ (ПКА), полученные слож-

ноэфирной поликонденсацией диэтилового и диметилового эфиров азелаиновой кислоты по [2], поливинилацетат (ПВА), полученный ацето-ацетилированием поливинилового спирта [3], полиоксиалацетат (ПОА), впервые полученный в работе [4] полипереэтерификацией уксуснощавлевого эфира гександиолом, полиметакроилацетон (ПМА), полученный радикальной полимеризацией метакроилацетона по [5, 6].

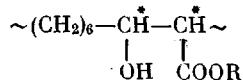
Экспериментальная часть

Реакцию асимметрического гидрирования указанных полимеров, модельных низкомолекулярных соединений, а также никелевых комплексов соответствующих лигандов проводили в автоклаве емкостью 0,15–0,25 л в среде метилового спирта, диметилформамида, хлороформа при давлении водорода 60–100 атм и температуре 60–100° в присутствии свежеприготовленного скелетного никелевого катализатора (при соотношении субстрат : катализатор 10 : 1), предварительно обработанного (модифицированного) растворами оптически активных асимметризующих агентов (*L*-глутаминовая кислота, *d*-винная кислота) определенной концентрации и рН при 0 и 20°. Гидрирование полимеров при давлении водорода 1 атм осуществляли в терmostатированном стеклянном сосуде при 25–80° и перемешивании. Степень превращения устанавливали по расходу водорода в процессе реакции, а также количественным анализом ИК-спектров продуктов гидрирования. Выделение продуктов гидрирования и очистку их от возможных примесей асимметризующих агентов осуществляли: для продуктов гидрирования полимеров типа ПКА и ПОА и их комплексов — удалением растворителя в вакууме и отмыvkой растворов полученных соединений в эфире и ацетоне разбавленной HCl с поляриметрическим анализом промывных вод; для продуктов гидрирования полимеров типа ПМА и ПВАА — переосаждением из смесей хлороформ — эфир, хлороформ — вода. Продукты гидрирования уксуснощавелевого и ацетоуксусного эфиров, ацетилацетона и комплексов на их основе очищали фракционированием в вакууме.

Спектральное исследование исходных соединений и продуктов гидрирования осуществляли на ИК-спектрофотометре UR-10; кривые дисперсии оптического вращения полученных соединений были сняты на спектрополяриметре «Jasco», по данным которых были рассчитаны величины удельных оптических вращений.

Результаты и их обсуждение

Как сообщалось ранее [1], осуществление полимераналогичного превращения — асимметрического гидрирования кетогруппы в гидроксильную в полимерных β -кетоэфирах типа ПКА при давлении водорода 80–100 атм позволяет получать оптически активные поли- β -оксиэфиры



ИК-спектроскопическое исследование продуктов гидрирования ПКА показало, что наблюдаемое в ИК-спектрах поли- β -оксиэфиров симбатное со степенью превращения уменьшение интенсивности полосы поглощения при 1705 cm^{-1} , соответствующей валентным колебаниям группы C=O (рис. 1, спектры 3–5, сопровождается относительным увеличением интенсивности поглощения карбонила сложноэфирной группы при 1735 cm^{-1} (в исходных поли- β -кетоэфирах более интенсивна полоса поглощения при 1705 cm^{-1}). Было установлено, что наблюдаемое «обращение» интенсивностей пиков поглощения CO-группы и CO в сложноэфирной группе позволяет с уверенностью судить о факте гидрирования в исходном полимере и дает возможность количественно оценить степень гидрирования полученных продуктов по ИК-спектрам. Наблюдалась определенная корреляция между степенями гидрирования, рассчитанными по количеству водорода при гидрировании под давлением и получаемыми анализом ИК-спектров продуктов гидрирования (в пределах до 60% превращения; ошибка составляет $\pm 5\%$). Определение степеней гидрирования, превышающих 60%, по ИК-спектрам затруднено вследствие значительного взаимоналожения полос поглощения при 1705 и 1735 cm^{-1} при глубоких степенях превращения.

Результаты асимметрического гидрирования ПКА представлены в табл. 1 (опыты 1–3). Оценка оптического выхода реакции по удельному оптическому вращению оптически чистого этилового эфира β -оксимасляной кислоты, который можно считать приближенной низкомолекулярной моделью образующихся поли- β -оксиэфиров, дает величину порядка 12–15 %. Полученные оптически активные поли- β -оксиэфиры обнаруживают плавный ход дисперсии оптического вращения в области 600–350 нм. Наличие в образующихся полимерах частично непревращенных кетогрупп,

интенсивно поглощающих в области 280–350 нм, и небольшие значения удельных оптических вращений не дают возможности проследить ход кривых дисперсии оптического вращения при меньших длинах волн.

В процессе исследования было установлено, что асимметрическое гидрирование поли- β -кетоэфиров указанного строения может быть выполнено и при давлении водорода 1 атм. Спектральным анализом полученных соединений (рис. 1) и по ходу кривых дисперсии оптического вращения была

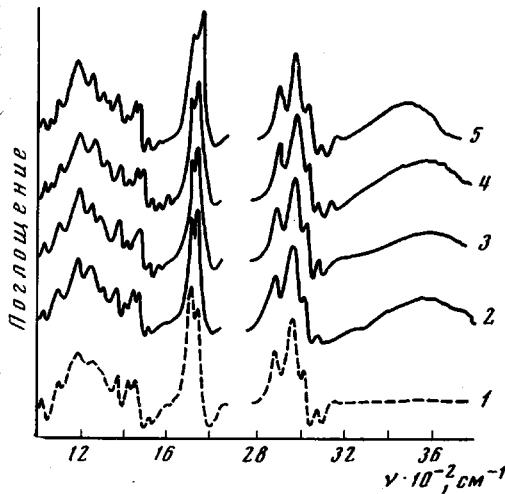


Рис. 1

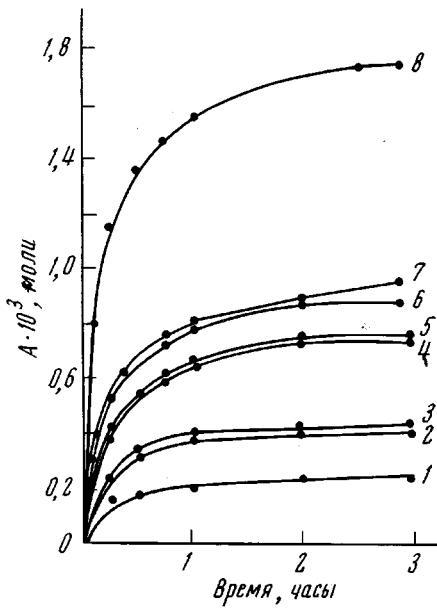


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры исходного ПКА (1) и продуктов его асимметрического гидрирования при степенях превращения 10 (2); 40 (3); 50 (4) и 60% (5). Давление водорода 1 (2) и 80 атм (3–5)

Рис. 2. Зависимость поглощения водорода (A) от времени при асимметрическом гидрировании ПКА с *d*-винной (1, 2, 4, 6) и *L*-глутаминовой кислотами (3, 5, 7) при температурах гидрирования 30 (1); 60 (2, 3); 50 (4, 5); 40 (6, 7, 8) и в отсутствие модификатора (8). Здесь и на рис. 3, 4, 6 давление водорода 1 атм

установлена полная идентичность поли- β -оксиэфиров, полученных при гидрировании при давлении водорода 80–100 и 1 атм независимо от природы модифицирующего агента. Характеристика полученных оптически активных полимеров представлена в табл. 1 (опыты 4–6).

Исследование зависимости скорости поглощения от температуры гидрирования в этих условиях показало, что как при гидрировании на немодифицированном скелетном никелевом катализаторе (рис. 2, кривая 8), так и при асимметрическом гидрировании с применением в качестве модифицирующих агентов *L*-глутаминовой (рис. 2, кривые 3, 5, 7) и *d*-винной кислоты (кривые 1, 2, 4, 6) оптимальными являются температуры 40–50°. Из сравнения хода кривых зависимости поглощения водорода от времени, представленных на рис. 2, видно, что скорость асимметрического гидрирования ПКА ниже скорости гидрирования поли- β -кетоэфиров на немодифицированном скелетном никеле, что, по-видимому, связано с некоторым уменьшением активности катализатора на стадии активации водорода вследствие адсорбции на его поверхности молекул асимметризующего агента. Действительно, исследование зависимости скорости асимметрического гидрирования ПКА от концентрации модифицирующего раствора *L*-глутаминовой кислоты показало, что при всех прочих равных условиях уменьшение концентрации модифицирующего раствора приводит к увеличению

скорости гидрирования. Кривые зависимости поглощения водорода от времени при асимметрическом гидрировании одного и того же количества ПКА на одном и том же количестве катализатора, обработанного 0,25–2,00% -ными растворами *L*-глутаминовой кислоты, представлены на рис. 3. Очевидно, что на поверхности катализатора имеют место два процесса – асимметрическое гидрирование, идущее на каталитических центрах, адсорбировавших модифицирующий агент, и собственно процесс гидрирования, осущест-

Таблица 1

Асимметрическое гидрирование полифункциональных полимеров и их низкомолекулярных модельных соединений

Опыт, №	Исходные соединения	Условия гидрирования			Модифицирующий агент	Продукты реакции		
		давление, atm	температура, °C	время, часы		степень гидрирования, %	[α] ₅₈₉ , градусы	оптический выход реакции, %
1	ПКА	100	80	10	<i>L</i> -Глутаминовая кислота	50	3,00*	12,0
2		80	80	10	То же	60	3,75	15,0
3		80	80	10	<i>d</i> -Винная кислота	40	2,60	10,4
4		1	40	5	<i>L</i> -Глутаминовая кислота	12	1,80	7,3
5		1	50	5	То же	10	2,10	8,4
6		1	40	3	<i>d</i> -Винная кислота	8	1,10	4,4
7		1	40	6	—	62	—	—
8		1	40	1	<i>L</i> -Глутаминовая кислота	6	0,65	2,6
9		1	40	3	То же	17	1,10	4,4
10		1	40	6	»	25	1,40	5,6
11	ПВАА	60	60	10	»	70	11,20*	44,8
12	Ацетоуксусный эфир	80	80	10	»	75	—0,46**	1,8
13		80	80	10	<i>d</i> -Винная кислота	80	—1,30	5,2
14	ПОА	70	80	10	<i>L</i> -Глутаминовая кислота	70	9,10*	88,4
15	Уксуснощавелевый эфир	70	80	10	То же	80	—0,55**	5,4
16	ПМА	60	60	10	<i>L</i> -Глутаминовая кислота	70	6,80*	—
17		60	60	10	То же	75	6,50	—
18	Ацетилацетон	70	80	10	»	90	1,00**	—

* Определено в ДМФА.

** Определено без растворителя.

П р и м е ч а н и е. Растворители гидрирования – метиловый спирт (опыты 1–10, 12, 13, 15, 18), хлороформ (опыты 11, 16, 17), диметилформамид (ДМФА) (опыт 14); катализатор – скелетный никель; условия модификации катализатора: время 0,5 часа; температура 0 и 20°; pH модифицирующего раствора 5,1; характеристика исходных полимеров: степень полимеризации ПКА $P = 10\text{--}12$; мол. вес ПВАА – 100 000; ПМА – 30 000; $[\eta]$ ПОА = 0,08–0,13.

ствляющийся на незатронутых модификаций никелевых центрах; вклад последнего в общий процесс несколько увеличивается с уменьшением концентрации модифицирующего раствора *L*-глутаминовой кислоты. Вместе с тем было установлено, что изменение концентрации растворов модификаторов в пределах 0,25–2,00% для *L*-глутаминовой кислоты и 0,25–1,50% для *d*-винной кислоты (табл. 2) при гидрировании при давлении 1 atm не влияет существенным образом на удельное оптическое вращение продуктов реакции, по-видимому, вследствие адсорбционного насыщения поверхности катализатора по асимметризующим центрам, начиная с небольших концентраций модифицирующего агента. В работах Ицуми по исследованию асимметрического гидрирования метилацетоацетата на модифицированном никелевом катализаторе [7] также было установлено, что процесс асимметрического модифицирования скелетного никеля сильно снижает скорость гидрирования C=O-связи, одновременно способствуя ее асимметрическому гидрированию.

Из хода кривых зависимости поглощения водорода от времени при асимметрическом гидрировании ПКА (рис. 2) видно, что наибольшее погло-

щение водорода наблюдается в первые 20–25 мин. гидрирования, затем скорость поглощения уменьшается и наблюдается запределивание кривых; степени гидрирования низкие (порядка 10–15%) независимо от температуры и времени гидрирования. Поли- β -оксиэфиры, полученные в этих усло-

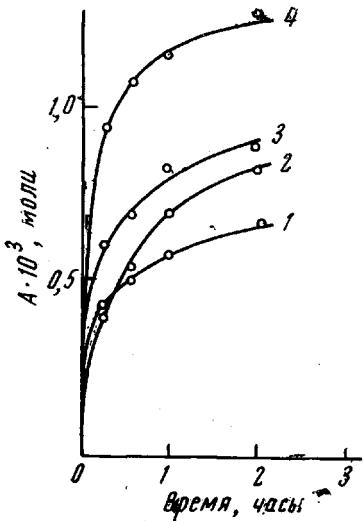


Рис. 3

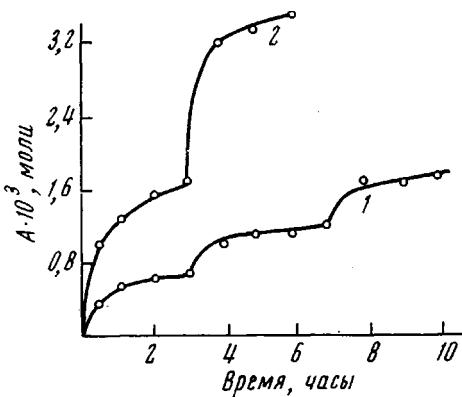


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость поглощения водорода от времени при асимметрическом гидрировании ПКА на скелетном никелевом катализаторе, обработанном растворами *L*-глутаминовой кислоты с концентрациями 2 (1); 1 (2); 0,5 (3); 0,25% (4)

Рис. 4. Зависимость поглощения водорода от времени при последовательном дополнительном гидрировании ПКА с *L*-глутаминовой кислотой при 40° (1) и в отсутствие асимметризующего агента (2)

виях, обладают меньшей оптической активностью, чем полимеры, полученные гидрированием под давлением водорода 80–100 atm (табл. 1). Низкие степени гидрирования полученных при давлении водорода в 1 atm поли- β -оксиэфиров связаны с блокированием активных центров катализатора вследствие оседания на его поверхности полимерного субстрата в условиях гидрирования. Как было установлено опытами по последователь-

Таблица 2

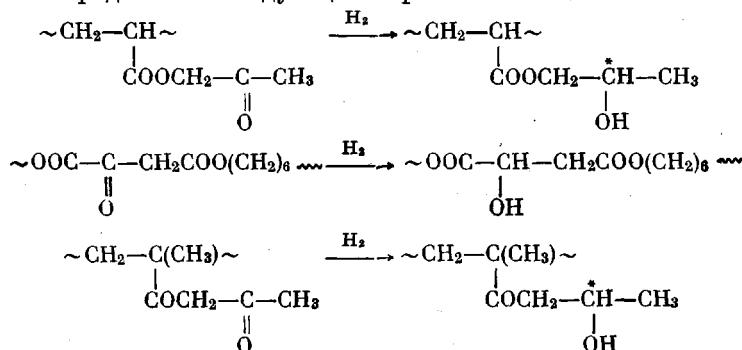
**Асимметрическое гидрирование поли- β -кетоэфиров типа ПКА
на скелетном никелевом катализаторе, обработанном
растворами модифицирующих агентов различной концентрации**

Опыт, №	Модифицирующий агент	Концентрация модифицирующего раствора, %	Степень гидрирования, %	$[\alpha]_{589}^{20}$, градусы (определенено в ДМФА)
1	<i>L</i> -Глутаминовая кислота	2,00	6	0,6
2		1,00	9	0,6
3		0,50	12	0,5
4		0,25	18	0,6
5	<i>d</i> -Винная кислота	1,50	7	0,7
6		1,00	10	0,6
7		0,50	10	0,7
8		0,25	11	0,7

П р и м е ч а н и е. Условия гидрирования: давление водорода 1 atm; время 2 часа; $T = 40^\circ$. Условия модификации катализатора: температура 0 и 20° для *L*-глутаминовой и *d*-винной кислот соответственно; pH 5,1.

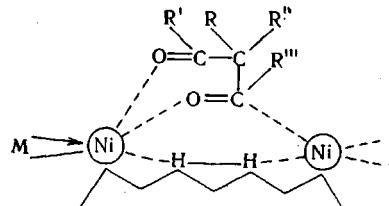
ному дополнительному гидрированию одного и того же продукта на свежих порциях немодифицированного и модифицированного катализатора, в обоих случаях (рис. 4) оно приводит к ступенчатому характеру кривых зависимости поглощения водорода от времени, повышению конечной степени гидрирования (табл. 1, опыты 7–10; три, одна – три стадии соответственно) и удельного оптического вращения поли- β -оксиэфиров в случае асимметрического гидрирования (табл. 1, опыты 8–10). Аналогичное явление «блокировки» активных центров никелевого катализатора полимером наблюдали Якубчик с сотр. при исследовании гетерогенного каталитического гидрирования ненасыщенных полимеров при давлении водорода 1 атм [8].

Поли- β -кетоэфиры типа ПКА не являются единственным примером участия полимерных полифункциональных соединений в реакции асимметрического гидрирования. Нами было осуществлено асимметрическое гидрирование поли- β -кетоэфиров типа ПВАА, поли- α,β -кетоэфиров типа ПОА и поли- β -дикетона – ПМА. Схематически реакции гидрирования этих соединений можно представить следующим образом:



Характеристика полученных оптически активных полимеров и их низкомолекулярных аналогов представлена в табл. 1 (опыты 11–18), из которой видно, что в случае использования других полимерных полифункциональных соединений в качестве субстратов в реакции асимметрического гидрирования были получены оптически активные полимеры с большими величинами удельных оптических вращений и оптических выходов реакции по сравнению с полимерами, полученными при гидрировании ПКА. В частности, большая оптическая активность продуктов гидрирования ПОА, по-видимому, связана с возникновением в этом случае только одного асимметрического атома в основной цепи макромолекулы в отличие от ПКА, в случае гидрирования которого возможно возникновение двух асимметрических атомов в цепи, вклад которых в удельное оптическое вращение не выяснен вследствие возможной внутримолекулярной компенсации.

В свете высказанных в [1] соображений о механизме реакции асимметрического гидрирования полимерных полифункциональных соединений (на примере поли- β -кетоэфиров типа ПКА), предполагающем образование на поверхности скелетного никелевого катализатора промежуточных аддуктов хелатного типа со смешанными лигандами, которые в самом общем виде могут быть представлены следующим образом:



(M — модифицирующий агент), представляло интерес исследовать возможность каталитического гидрирования координированных с Ni^{2+} низко- и макромолекулярных лигандов кетоэфирного типа на скелетном никелевом катализаторе, поскольку в данном случае субстрат вводится в сферу реакции не в свободном, а в заведомо координированном состоянии в виде стехиометрического комплекса с никелем. Как сообщалось в [9, 10], нами было установлено, что комплексы ацетоуксусного эфира и ПКА подверга-

Таблица 3
Гидрирование никелевых комплексов низко- и
макромолекулярных лигандов β -кетоэфирного типа

Опыт, №	Исходные соединения	Степень гидрирова- ния, %	$[\alpha]_{589}^{20}$, градусы
1	$\text{Ni}(\text{ПКА})_2$	100	0,0
2	»	95	1,2 *
3	Ацетоацетат никеля	95	0,0
4	»	85	-2,0 **
5	$\text{Ni}(\text{ПОА})_2$	90	0,0
6	»	90	8,6 *
7	Оксалоацетат никеля	95	0,0
8	»	95	-1,3 **

* Определено в ДМФА.

** Определено без растворителя.

Примечание. Условия гидрирования комплексов: давление водорода 100 atm; $T = 100^\circ$; время 12 час.; среда — метиловый спирт. Условия модификации катализатора: модифицирующий агент — L-глутаминовая кислота (опыты 2, 4, 6, 8); время 0,5 часа, pH модифицирующего раствора 5,1, опыты 1, 3, 5, 7 — без модификатора.

ются каталитическому гидрированию при давлении водорода 100 atm и температуре 100° с образованием соответствующих окси- и полиоксиэфиров. Проведение гидрирования указанных никелевых комплексов в асимметризующих условиях, т. е. на модифицированном L-глутаминовой кислотой катализаторе, приводит к образованию соответствующих оптически активных продуктов реакции (табл. 3, опыты 2, 4).

ИК-спектроскопическим и аналитическим методами установлено, что никелевые комплексы уксуснощавелевого эфира и соответствующего им полимера (ПОА) также гидрируются в указанных условиях с образованием соответствующих гидрированных лигандов — диэтилового эфира яблочной кислоты и продукта гидрирования ПОА. Оказалось, что никелевые комплексы уксуснощавелевого эфира и ПОА при гидрировании на модифицированном L-глутаминовой кислотой катализаторе также дают соответствующие оптически активные соединения (табл. 3, опыты 6, 8) *.

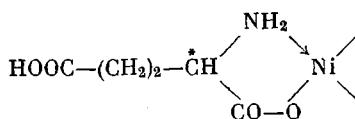
Если выдвинутые представления о механизме асимметрического гидрирования справедливы, то обнаруженный факт асимметрической индукции при гидрировании стехиометрических комплексов используемых соединений дает основание полагать, что гидрирование координированных лигандов β -кетоэфирного типа в указанных условиях происходит только через стадию их предварительного разрушения с одновременной или последующей перекординацией лиганда на поверхности катализатора и образованием предполагаемого промежуточного комплекса со смешанными лиган-

* В недавно опубликованной работе Ицуши [11] подтверждаются полученные нами данные о возможности асимметрического гидрирования на модифицированном скелетном никелевом катализаторе никелевых комплексов β -кетокарбонильных соединений на примере хелатных комплексов никеля с метилацетоацетатом и ацетил-ацетоном.

дами. Оказалось, что при осуществлении процесса гидрирования в отсутствие катализатора при прочих равных условиях (100 atm H₂, 100°) наблюдается постепенное разрушение исходного комплекса вначале с переходом из нерастворимого в спирте состояния в раствор за счет разрушения межцепенных или частично любых координационных связей с образованием смешанных комплексов с участием растворителя, а при более продолжительном нагревании реакционной смеси в атмосфере водорода — с образованием исходного поли-β-кетоэфира и выделением коллоидного никеля.

Таким образом, факт асимметрического гидрирования координированных с Ni²⁺ низко- и макромолекулярных лигандов β-кетоэфирного типа указывает на необходимость образования в акте асимметрической индукции достаточно прочных промежуточных комплексов с участием катализатора, субстрата и оптически активного модифицирующего агента.

Асимметризующая активность катализатора существенно зависит от pH водных растворов модифицирующих агентов, причем, как в случае L-глутаминовой, так и в случае d-винной кислоты наибольшая активность катализатора и, соответственно, наибольшие величины удельных оптических вращений продуктов гидрирования ПКА, независимо от условий гидрирования, наблюдаются в области значений pH 5,0–5,8, соответствующих началу скачка на кривых потенциометрического титрования растворов модификаторов 0,1 н. KOH. Как видно из представленных на рис. 5 зависимостей $[\alpha]_{589}^{20}$ продуктов гидрирования от pH растворов L-глутаминовой и d-винной кислот, полученных при гидрировании при давлении водорода 100 и 1 atm, ход кривых для L-глутаминовой кислоты носит более экстремальный характер, максимум которых приходится на область pH, близких к изоэлектрической точке аминокислоты. Ответственным за асимметризацию в акте гидрирования в этом случае может являться образование на поверхности катализатора промежуточного хелатного соединения, например, следующего типа:



Образование такого рода комплексов при pH < 5,0 затруднено вследствие протонизации аминогруппы, а при pH > 5,8 подавляется в результате конкурентного комплексообразования с участием второй ионизованной карбоксильной группы и частичного солеобразования с поверхностью никелевого катализатора. В области pH, близких к изоэлектрической точке аминокислоты, когда в водном растворе имеет место рав-

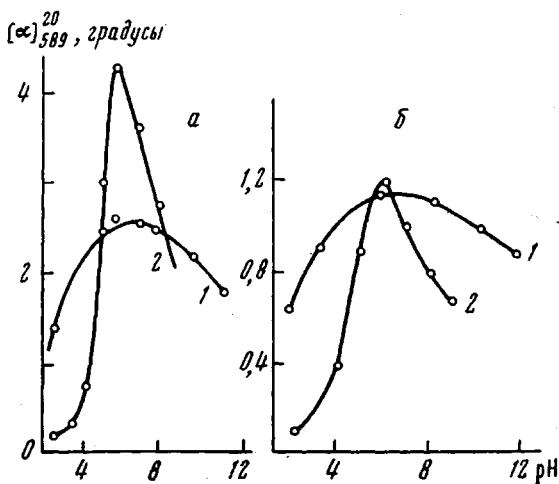
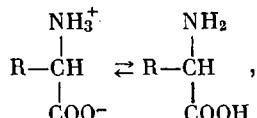


Рис. 5. Зависимость удельного оптического вращения поли-β-оксиэфиров от pH модифицирующих растворов d-винной (1) и L-глутаминовой кислот (2) при гидрировании при давлении водорода 80 (а) и 1 atm (б)



создаются, по-видимому, наиболее благоприятные условия для преимущественного образования такого рода комплексов на поверхности катализатора, что и приводит к экстремальной зависимости удельного оптического вращения поли- β -оксиэфиров от pH раствора L-глутаминовой кислоты. В случае использования d-винной кислоты в качестве модифицирующего агента оптимальные условия для комплексообразования также создаются в области pH 5,0–5,7. Однако комплексообразование d-винной кислоты в принципе возможно как с участием групп —OH и —COOH, так и с участием двух карбоксильных групп, поэтому зависимость $[\alpha]_{589}^{20}$ поли- β -оксиэфиров от pH не носит столь резко выраженного характера.

Высказанные соображения подтверждаются кинетическим исследованием асимметрического гидрирования ПКА при давлении водорода 1 atm на скелетном катализаторе, обработанном растворами L-глутаминовой и d-винной кислот с различными pH. И в том, и в другом случае полученные кривые зависимости поглощения водорода от времени при гидрировании на скелетном никелевом катализаторе, обработанном растворами модифицирующих агентов при pH 5,0–5,8 (рис. 6), располагаются заведомо ниже кривых, полученных при гидрировании ПКА на катализаторе, обработанном растворами модификаторов с pH < 5,0. Следовательно, увеличение асимметризующей активности катализатора сопровождается уменьшением общей скорости гидрирования вследствие адсорбции модифицирующего агента на поверхности никелевого катализатора за счет комплексообразования. Образование нерастворимых никелевых солей L-глутаминовой и d-винной кислот и Ni(OH)₂ приводит к дополнительному снижению катализитической способности скелетного никелевого катализатора (рис. 6).

Таблица 4

Асимметрическое гидрирование поли- β -кетоэфиров типа ПКА и ацетоуксусного эфира с применением полимерных асимметризующих агентов

Опыт, №	Исходные соединения	Модифицирующий агент	$[\alpha]_{589}^{20}$ модификатора, градусы	Степень гидрирования, %	$[\alpha]_{589}^{20}$ продукта гидрирования градусы	Оптический выход реакции, %
1	ПКА	Поли- β -оксиэфир	3,75*	70	—3,40*	13,6
2	»	Этил- β -оксибутират	—0,50**	75	—0,40**	1,8
3	Ацетоуксусный эфир	Поли- β -оксиэфир	3,75*	70	—0,50	2,1
4	То же	Этил- β -оксибутират	—0,50**	80	0,20	0,8
5	ПКА	Поли-L-глутаминат натрия	—100,0***	90	4,50*	18,0
6	»	То же	—100,0	80	4,80	19,0
7	»	»	—100,0	85	5,20	21,0
8	Ацетоуксусный эфир	»	—100,0	80	0,05**	0,2
9	То же	»	—100,0	40	0,10	0,4
10	»	»	—100,0	30	0,30	1,2

* Определено в ДМФА.

** Определено без растворителя.

*** Определено в воде.

П р и м е ч а н и е. Условия гидрирования: давление водорода 100 atm; температура 80°; время гидрирования 6–8 час.; растворитель — метиловый спирт. Условия модификации катализатора: T = 20°, время 0,5 часа, pH модифицирующего раствора 7,65 (опыты 5, 8), 6,00 (опыты 6, 9), 4,60 (опыты 7, 10).

Нами были сделаны попытки осуществить асимметрическую индукцию в реакции гидрирования ПКА и ацетоуксусного эфира с использованием в качестве модификаторов продуктов их асимметрического гидрирования — оптически активного поли- β -оксиэфира и этилового эфира β -окси-масляной кислоты. Результаты представлены в табл. 4, из данных которой видно, что указанные полимерные асимметризующие агенты определенным образом осуществляют асимметрическую индукцию при гидрировании как низкомолекулярного (опыт 3), так и макромолекулярного (опыт 1)

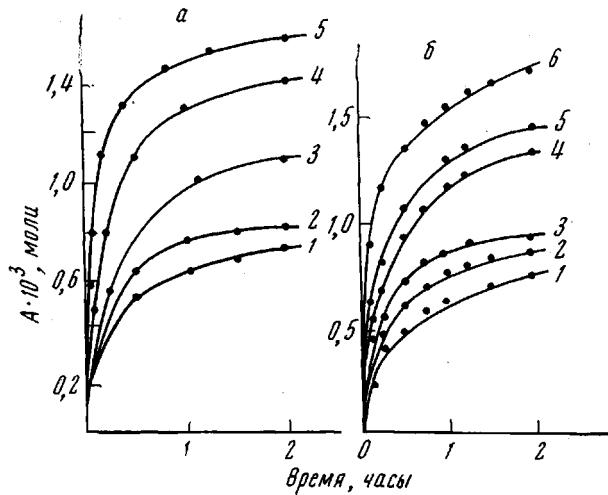


Рис. 6

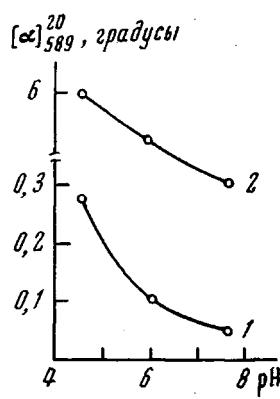


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость поглощения водорода от времени при гидрировании ПКА на скелетном никелевом катализаторе, обработанном 1%-ными растворами *L*-глутаминовой (а) и *d*-винной кислот (б) при pH:

а: 1 — 9,0; 2 — 5,8; 3 — 5,0; 4 — 4,0; 5 — в отсутствие модификатора; б: 1 — 11; 2 — 8,0; 3 — 5,7; 4 — 4,8; 5 — 1,9; 6 — в отсутствие модификатора

Рис. 7. Зависимость удельного оптического вращения продуктов асимметрического гидрирования ацетоуксусного эфира (1) и ПКА (2) от pH 0,1%-ного модифицирующего раствора поли-*L*-глутамината натрия

субстратов. Низкомолекулярный асимметризующий агент в исследуемых условиях реализует очень слабое наведение (опыты 2, 4). Следует отметить, что при использовании полимерного β -оксиэфира в качестве модификатора при гидрировании ПКА и ацетоуксусного эфира были выделены соответствующие оптически активные оксиэфиры с противоположным по отношению к модификатору знаком удельного оптического вращения. Кроме того, в случае асимметрической индукции с полимерным модификатором на полимерный же субстрат оптический выход реакции больше, чем в случае соответствующей пары: низкомолекулярный субстрат — низкомолекулярный модификатор. В случае перекрестной наводки оптические выходы реакции примерно одинаковы и невелики (опыты 2, 3).

В рамках исследования других полимерных модификаторов было установлено, что поли-*L*-глутаминат натрия ($M = 40\,000$) может служить асимметризующим агентом в реакции асимметрического гидрирования ПКА и ацетоуксусного эфира (табл. 4, опыты 5—10). В случае гидрирования поли- β -кетоэфиров применение указанного полимерного асимметризующего агента приводит к увеличению удельного оптического вращения получаемых оптически активных полимеров и оптического выхода реакции (опыты 5—7) по сравнению с модифицирующим действием *L*-глутаминовой кислоты (табл. 1, опыты 1, 2). При гидрировании ацетоуксусного эфира оптические выходы реакции ниже, чем в случае модификации катализатора *L*-глутаминовой кислотой, и

знак полученного этилового эфира β -оксимасляной кислоты противоположен знаку продукта, получаемого в последнем случае (табл. 1, опыт 12). Установлено, что pH 0,1%-ного раствора модификатора так же, как и в случае низкомолекулярного аналога — *L*-глутаминовой кислоты, оказывает существенное влияние на оптическую активность полученных продуктов реакции. Зависимость удельного оптического вращения продуктов гидрирования ПКА и ацетоуксусного эфира от pH водного раствора поли-*L*-глутамината натрия представлена на рис. 7, из которого видно, что подкисление растворов используемых модификаторов приводит к увеличению удельного оптического вращения продуктов гидрирования ПКА и ацетоуксусного эфира. Полученные данные можно объяснить разворачиванием макромолекул поли-*L*-глутамината натрия и переходом их в спиральную конформацию, осуществляющуюся в указанном интервале pH, что создает наиболее благоприятные условия для комплексообразования с поверхностью никелевого катализатора. Таким образом, создание в процессе модификации скелетного никелевого катализатора наиболее благоприятных условий для комплексообразования с модифицирующим агентом позволяет получать оптически активные полимеры с большими величинами удельных оптических вращений и оптических выходов реакции как в случае использования низкомолекулярных, так и полимерных асимметризующих агентов.

В свете предполагаемого механизма асимметрического гидрирования полимеров можно объяснить также определенную тенденцию к увеличению оптического выхода реакции при переходе от низкомолекулярных субстратов к полимерным, особенно ярко проявляющуюся при сравнении асимметрического гидрирования ацетоуксусного эфира и ПВАА. Из данных табл. 1 можно видеть, что величины оптических выходов реакции асимметрического гидрирования (в расчете на оптически чистый этил- β -оксибутират) ацетоуксусного эфира и ПВАА увеличиваются с 1,8 до 44% при одинаковой степени превращения и прочих равных условиях гидрирования и модификации катализатора. Возможно, в данном случае имеет место большая вероятность преимущественного отбора вдоль одной и той же цепи одной из конфигураций продукта реакции в результате уже произошедших в цепи в одном или нескольких местах актов асимметризации (за счет образования смешанных комплексных соединений с модификатором и поверхностью никелевого катализатора) и большего по сравнению с молекулой ацетоуксусного эфира времени контакта полимерной молекулы с поверхностью модифицированного катализатора.

Таким образом, проведение специфического превращения в полимерных цепях — асимметрического гидрирования кетогруппы — с участием промежуточно образующихся оптически активных комплексных соединений позволяет осуществлять в процессе исследуемой реакции преимущественный отбор одной из энантиоморфных структур образующихся полиоксиэфиров и полиоксикетонов. Оптически активный модифицирующий агент, являющийся одним из лигандов в промежуточном переходном комплексе, пространственно определяет этот отбор в процессе исследуемого превращения. Изучаемая реакция является одним из примеров реакций, в которых осуществляется передача информации с одной макромолекулы (оптически активного модифицирующего агента) на другую (полимерный субстрат), вовлекаемых на определенной стадии в промежуточный оптически активный комплекс.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчева АН СССР

Поступила в редакцию
1 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Платэ, С. Л. Давыдова, Е. Д. Алиева, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., Б11, 495, 1969.
2. С. Л. Давыдова, С. Ш. Рашидова, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., А9, 150, 1967.
3. H. S. Staudinger, M. Häberle, Angew. Chem., 64, 532, 1953.

4. С. Л. Давыдова, В. А. Барабанов, Н. В. Добровольская, Н. А. Платэ,
Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 475.
5. P. Teyssie, G. Smets, Makromolek. Chem., 26, 245, 1958.
6. M. T. Teyssie, P. Teyssie, J. Polymer Sci., 50, 253, 1961.
7. H. Fukawa, J. Izumi, S. Komatsu, S. Akabogi, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1703, 1962.
8. А. И. Якубчик, Б. И. Тихомиров, Л. Н. Михайлова, Высокомолек.
соед., 4, 1562, 1962.
9. С. Л. Давыдова, Е. Д. Алиева, Н. А. Платэ, Изв. АН СССР, серия химич.,
1968, 2844.
10. С. Л. Давыдова, Е. Д. Алиева, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, 12 Междуна-
родная конференция по координационной химии, Сидней, 1969, стр. 39.
11. T. Tanabe, T. Ninomiya, J. Izumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 2276, 1970.
12. Р. Мартин, Введение в биофизическую химию, «Мир», 1966.