

УДК 541.128.13 : 541.63

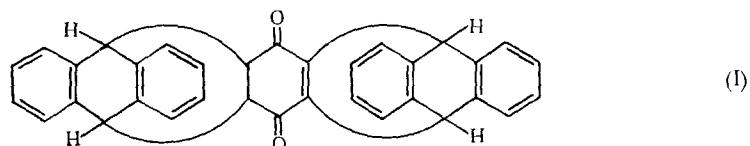
СТЕРЕОХИМИЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ И ГИДРОГЕНОЛИЗА

Е. И. Клабуновский

Для исследования механизма катализа и структуры активной поверхности катализаторов весьма перспективно применение оптически активных соединений и соединений с молекулами жесткой пространственной конфигурации. Преимущества такого рода исследования катализа заключаются в том, что поскольку исходная молекула обладает определенной, хорошо известной конфигурацией, это позволяет строить стереохимические модели промежуточных комплексов, прослеживать стереохимические пути реакции и получать определенные сведения о структуре активной поверхности катализатора.

Такие исследования проводят как с целью исследования геометрии поверхности катализатора, используя реакции пространственно сложных молекул, так и для выяснения конфигурационного и энергетического взаимодействия поверхности адсорбированных групп в оптически активных соединениях.

Первый подход к исследованию активной поверхности катализаторов осуществлен путем гидрогенизации таких производных триптицина¹, как например, дигидроантрилен-триптиценхинон (I):

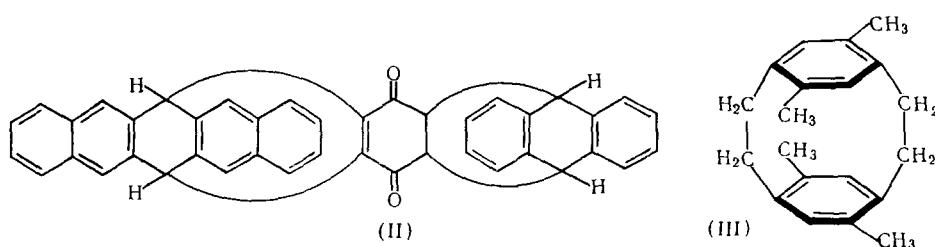


Гидрирование C=C-связи в центральном кольце в этом соединении идет с заметной скоростью на Ni-катализаторе уже при 45°¹. Сохранение жесткой структуры молекулы при катализе, исключающей сколько-нибудь заметную деформацию или обращение конфигурации по типу S_N2 -механизма позволяет строить стереохимические модели активного комплекса.

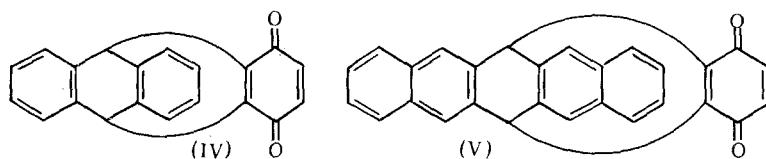
Вследствие малого радиуса действия валентно-химических сил, молекулы соприкасаются с катализатором своими регулирующими C=C-атомами, что определяет ориентацию молекулы при катализе. Реберная ориентация на поверхности в данном случае исключается, ввиду строения молекулы, поэтому приходится допустить плоскостное расположение центрального кольца на поверхности грани (111) кристалла никеля. Поскольку молекула обладает сложным пространственным строением, то она не может располагаться на плоскости и для ориентации ее на поверхности катализатора необходимо допустить наличие выступающего центра, ограниченного площадкой (111) и находящимися рядом «впадинами», где располагаются нереагирующие части молекулы.

Из реальных размеров модели молекулы высота выступающего центра такого оптимального катализатора определится равной не менее 4,30 Å.

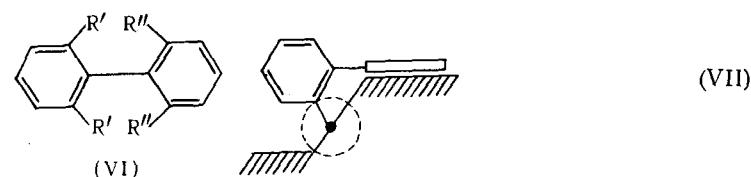
В случае катализатора как с более «шероховатой», так и с более «ровной» поверхностью, реакция такого соединения будет затруднена из-за уменьшения вероятности нахождения на поверхности таких центров, отвечающих структуре реагирующей молекулы. В равной степени уменьшение скорости реакции может произойти и при увеличении «катализических затруднений» в результате усложнения пространственного строения реагирующей молекулы, если, например, вместо I гидрированию подвергается II:



Интересно, что тетраметил-(2,2)-парациклофuran (III)² не гидрируется при обычной температуре и давлении на 10%-ном Pd/C или PtO₂. В общем случае нарушение копланарности молекулы затрудняет гидрирование. Однако в том случае, когда некопланарная часть молекулы не находится в непосредственном контакте с катализатором, как например, при гидрировании триптиценхинона (IV) и дibenзотриптиценхинона (V), скорости гидрирования (1 atm, 45°) почти не различаются³.

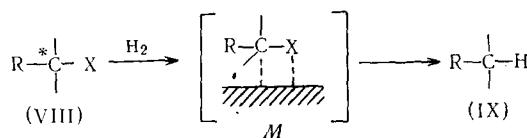


Строение молекулы является решающим фактором в осуществлении катализитической реакции так, что при достаточно сложной и жесткой структуре молекулы, препятствующей контакту ее с активной поверхностью катализатора, реакцию осуществить не удается. Например, в случае производных дифенила (VI)⁴, в результате катализитических препятствий со стороны заместителей R' и R'' (VII) гидрирование не идет, тогда как в случае производных триптицена гидрирование хотя и замедлено, но возможно³:



Исследование катализа гомологических соединений сложной пространственной конфигурации позволяет в принципе найти статистическое распределение по размерам активных центров катализатора⁵.

Другим подходом, позволяющим оценить не только геометрию активной поверхности катализатора, но учсть и энергетическое взаимодействие катализатора с различными функциональными группами молекул субстрата, является исследование механизма гидрогенолиза оптически активных соединений⁶. При этой реакции происходит разрыв связи $\text{C}-\text{X}$ при асимметрическом атоме углерода в молекуле (VIII) с образованием соединения (IX), которое, поскольку реакция протекает с затрагиванием центра асимметрии, может остаться оптически активным (с сохранением или обращением исходной конфигурации) или потерять активность в результате рацемизации:



Гетерогенный катализатор, на поверхности которого образуется промежуточное состояние M , вносит свой вклад в стереохимию комплекса. Исходя из общих соображений, можно ожидать, что введение поверхности раздела снижает степень симметрии системы, поэтому можно было бы с большим основанием ожидать сохранения конфигурации реагирующей молекулы. Опыт, однако, показывает, что часто реакции протекают с обращением конфигурации. Использование оптически активных соединений в катализе может дать ценные указания на характер промежуточного состояния: является ли оно симметричным или асимметричным, насколько далеко вовлекаются в промежуточный комплекс нереагирующие части молекулы (например, при сравнении реакции ряда гомологов). Протекающая рацемизация по центру, непосредственно не принимающему участия в реакции, укажет на роль адсорбции заместителей; в сочетании с изотопным обменом это может дать дополнительные сведения о тонком механизме реакции, протекающей на поверхности катализатора.

Систематических исследований механизма катализа с применением оптически активных и пространственно сложных соединений пока проводится недостаточно и лишь в последнее время эту область стали усиленно разрабатывать в основном японские исследователи, которые опубликовали серию экспериментальных работ и кратких обзоров⁷, представляющих значительный интерес с точки зрения стереохимических соотношений между конфигурацией реагирующей молекулы и геометрией поверхности катализатора. Данные этих работ носят, к сожалению, пока качественный характер, тем не менее, представляется целесообразным дать их полный обзор (по 1965 г. включительно).

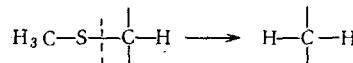
Исследования, начатые в этом направлении Боннером и сотрудниками еще в 1952 г. и продолженные Мицуи, Имаидзуми и другими⁷, развились в представление об электронном характере катализитических реакций с разделением их на несколько типов S_N1 , S_N2 , S_Ni -механизмов, протекающих на поверхности катализатора. Детально исследовано влияние строения реагирующей оптически активной молекулы на тип механизма и влияние природы катализатора (в основном изучали никелевый скелетный катализатор и палладий на носителях).

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал, позволяющий с определенностью устанавливать в большинстве случаев механизм гидрогенолиза и сделать некоторые обобщения, касающиеся стереоспецифичности действия активных центров катализаторов.

Гидрогенолиз и гидрогенизация кислородсодержащих и других соединений — реакции, которые широко изучали ранее Мицуи, Имаидзу и ряд других авторов^{8, 9}, показавших существенное влияние на скорость и направление реакции пространственного строения реагирующей молекулы.

Боннер¹⁰ впервые широко применил оптически активные соединения для исследования механизма обессеривания. В качестве соединений, претерпевающих сильную хемосорбцию на поверхности катализатора, первоначально были исследованы оптически активные сульфиды, сульфокиси и сульфоны. Изучение гидрогенолиза таких соединений представляло и значительный практический интерес для понимания механизма процессов обессеривания нефти и ряда других соединений.

Ранее такие работы по гидрогенолизу C—S-связи проводили в области углеводов, биотина, аминокислот, но ограничивались изучением гидрогенолиза по схеме:



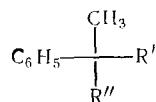
при которой образуется симметричный оптически неактивный продукт, вследствие чего оставались неисследованными пространственные факторы. Между тем, эта реакция оказалась весьма чувствительной к пространственному строению субстрата.

Так, например, стерические препятствия гидрогенолизу проявляются в трудности протекания на Ni гидрогенолиза фенилмеркапто-дифенилуксусной кислоты по сравнению с метилмеркаптосоединением и др.⁸.

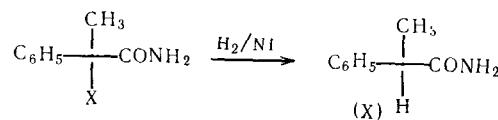
Исследования Боннера, предпринятые первоначально для выяснения частного случая механизма обессеривания (гидрогенолиз C—S-связи), послужили основой, из которой развились затем представление о механизме гидрогенолиза связей C—O, C—Cl и C—N, хотя и носящее формальный характер, однако достаточно верно передающее существо процессов.

Методика исследования гидрогенолиза проста. Гидрогенолиз проводят обычно при атмосферном или при повышенном давлении в кипящем этаноле в течение 1—5 часов в присутствии 2—10-кратного избытка катализатора. После реакции катализатор отфильтровывают и исследуют оптическую активность продуктов реакции.

Ввиду легкости получения в оптически чистом состоянии и наличия бензильной группы в большинстве работ в качестве модельных соединений использовались атролактиновая кислота, ее производные и аналоги, общей формулы:



В первых работах Боннер^{10, 11} изучал гидрогенолиз оптически активных амидов фенилпропионовой кислоты, содержащих сульфидную, сульфиниловую и сульфониловую группы:

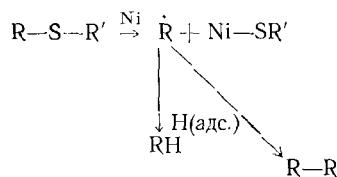


где $X = SC_6H_5$; SOC_6H_5 ; SOC_6H_5 .

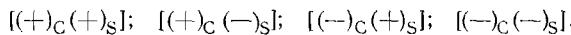
Было обнаружено следующее необычное поведение этих соединений (см. табл. 1).

1. В случае меркаптоизвестного ($X = SPh$) образуется полностью рацемический амид, причем потеря оптической активности обусловлена стереохимическим протеканием реакции, а не вторичной рацемизацией образовавшегося амида, поскольку в условиях опыта оптически активный X рацемизуется только на 20 %.

2. Гидрогенолиз¹¹ оптически активных сульфокисей ($X = \text{SOPh}$) также приводит к рацемическому пропионамиду (X), что указывает на сходство механизмов обессеривания этих соединений с хорошо изученным механизмом гидрогенолиза сульфидов¹²⁻¹⁴, протекающего по диссоциативному, свободнорадикальному типу:

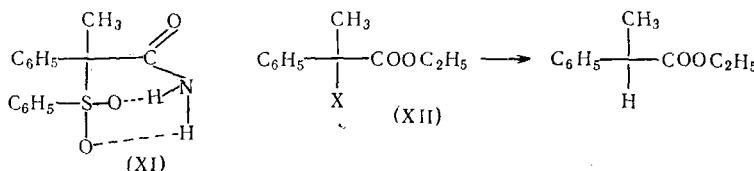


Исследование сульфокиси ($X=SOPh$) осложнялось тем, что это соединение обладает двумя асимметрическими атомами (углерода и серы) и образует диастереоизомеры



Однако все стереоизомеры, как было показано¹¹, дают при гидрогенизации рацемический амид (X).

3. Гидрогенолиз оптически активного сульфона ($X=SO_2Ph$) протекает с сохранением до 90% оптической активности, но с обращением конфигурации. Предположение, что это поведение может быть объяснено строением молекулы субстрата с образованием циклических структур за счет водородных связей с амидной группой по схеме (XI)



где $X = SPh$, $SOPh$, SO_2Ph , по-видимому, не оправдывается, так как те же результаты (рацемизация сульфида и обращение конфигурации сульфона) получаются и при замене амидной группы на эфирную (XII). При

ТАБЛИЦА 1

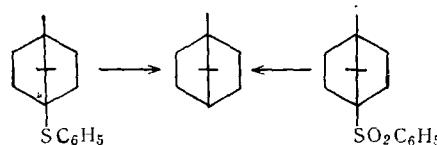
Каталитический гидрогенолиз серусодержащих оптически активных соединений на скелетном никелевом катализаторе (78°, этанол, атмосферное давление)

Строение	Исходное соединение			Продукт			Изм. конф.	Тип механизма	Ссылки на литературу
	значение <i>X</i>	конфигурация, $[\alpha]_D$	строение	$[\alpha]_D$	% оптической активности				
	$-\text{SC}_6\text{H}_5$ $-\text{SOC}_6\text{H}_5$ $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$[(+)_C(+)_S]; +48,7$ $[(+)_C(-)_S]; +55,5$ $[(+)_C(-)_S]; -203$ $[(+)_C(+)_S]; -53,2$ $-69,8$		0 0 $-28,5$	0 0 90	рац. » обр.	S_N1 S_N1 S_N2	10,11 11 10,11	
				$-0,23$ $-0,35$ 0	0,24 0,35 0	рац. » »	S_N1 S_N2 То же S_N1	16 16 15	
	$-\text{SC}_2\text{H}_5$ $-\text{SC}_6\text{H}_5$ $-\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	$D(+)-4,11$ $D(+)-130,9$ $D(-)-18,73$ $D(-)-5,39$ $D(-)-15,5$ $D(-)-3,22$			$L(-)-20,4$ $L(-)-51,0$ $L(-)-48,8$	81 » »	обр. » »	S_N2 S_N2 S_N2	15 10,11 15
3-тиоэтил-3 α , 9 α -оксидо-11-кетохолановая кислота		+100	3 α , 9 α -оксидо-11-кетохолановая кислота	+88,1	сохр.		S_N1	18	

этом¹⁶ несколько возрастила степень рацемизации (25% в случае *p*-тиоилсульфонилпропионата), однако конфигурационные соотношения остаются прежними. Это указывает в основном на специфичность стереохимического механизма гидрогенолиза, а не на особенность строения молекул субстрата, хотя в некоторых случаях влияние строения может оказаться существенным.

То, что гидрогенолиз этилмеркапто- и фенилмеркаптофенилпропионата приводит к слегка оптически активной α -фенилпропионовой кислоте (0,24 и 0,35% оптической чистоты¹⁶) указывает, что наряду с главным диссоциативным процессом имеет место и ассоциативный механизм.

Наличие жесткой структуры, исключающей обращение конфигурации, способствует процессу с сохранением конфигурации. Так, обессеривание на Ni как фенил-4-камфилсульфона, так и фенилтиокамфана приводит к камфану¹⁷:



Обессеривание **XIII** на Ni приводит к 3α , 9α -оксидо-11-кетохолановой кислоте (XIV) ($[\alpha]_D = 88,1^\circ$) также с сохранением конфигурации благодаря жесткой структуре¹⁸:



Если учесть, что последние случаи обусловлены жестким скелетом молекулы и вряд ли могут рассматриваться в связи с гидрогенолизом серусодержащих пропионатов, то наиболее рациональным объяснением столь различного поведения сульфидов и сульфонов следует признать предложенную Боннером схему, по которой адсорбция молекулы сульфона на поверхности происходит за счет атома кислорода, а затем уже поверхностно адсорбированный водород взаимодействует с молекулой субстрата. Детализация этого процесса следующая. При гидрогенолизе бензильных соединений типа $\text{PhCH}_2-\text{X}-\text{R}$ можно ожидать, что при адсорбции на Ni π -электроны бензольного кольца будут переходить к катализатору, вследствие чего α -углеродный атом приобретает некоторый положительный заряд, что облегчает атаку гидридионом, образующимся на поверхности катализатора в результате диссоциации молекулы H_2 на H^+ и H^- ; реакция протекает с обращением конфигурации по ассоциативному механизму по схеме:

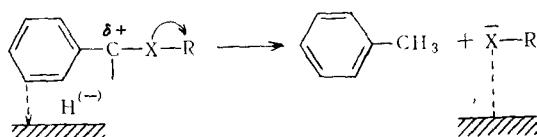


ТАБЛИЦА 2

Гидрогенолиз оптически активных производных 2-фенилпропионовой кислоты на Ni- и Pd-катализаторах

строение	значение X	исходное соединение	конфигурация, $[\alpha]_D$	Катализатор, время, темп. реакции	Продукт		Изм. конф.	Тип механизма	Ссылки на литературу
					$[\alpha]_D$	% оптической активности			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
	OH	$D -5,0$ $L +5,0$	Ni, 4 час.	$D +86$			сохр.	S_Ni	19
	OH	$D -20$ $L +26,1$ $L +25,3$	Ni, 3 час. Ni, 3 час. Ni, 17 час. Ni, 37 час.	$D +45,5$ $L -35,7$ $L -25,0$ $L -73,2$	79 73 66 66	сохр. То же » »	То же » » »	S_Ni » » »	19 19 19 26
	OCH ₃ OC ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ CH ₃ -o OC ₆ H ₄ CH ₃ -p OC ₆ H ₄ OCH ₃	$D +46,2$ $D +47,9$ $L -31,9$ $L -40,9$ $D +6,2$ $L -2,4$ $D +1,2$ $D +6,2$	Ni, 2 час. не реагируют Ni, 8 час. 5% Pd/C	$D +53,0$ $D +53,7$ $L -53,4$ $L -51,9$ $D +30,5$ $L -6,1$	72 83 90 87 95 95,3 93 47	сохр. То же » » обр. То же » сохр.	» » » » То же » — S_Ni	S_Ni » » » S_N2 — S_Ni	30 31 31 31 31 31 26 26 31
	OC ₆ H ₄ CH ₃ -o	$D -7,25$	Ni 5% Pd/C	$L -31,2$	96 48	обр. сохр.	S_N2 S_Ni	S_N2 24,32	24,32
	OC ₆ H ₄ CH ₃ -p	$L +3,50$	Ni 5% Pd/C	$D +23,3$	92 52	обр. сохр.	S_N2 S_Ni	S_N2 24,32	24,32
	OC ₆ H ₄ OCH ₃	$L +13,6$	Ni 5% Pd/C	$D +34,2$	95 49	обр. »	S_N2 То же	S_N2 24,32	24,32
	OC ₆ H ₄ OCH ₃	$D -8,4$	Ni 5% Pd/C	$L -28,2$	94 64	обр. »	» »	» 24,32	24,32

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Исходное соединение			Катализатор, время, темп. реакции	Продукт			Изм. конф.	Тип механизма	Ссылки на литературу
строение	значение X	конфигурация, $[\alpha]_D$		$[\alpha]_D$	% оптической активности				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
		$D +4,81$	Ni	$L -29,6$	91	обр.	То же	24,32	
	$OCOCH_3$	$L -26,3$	Ni	$D +43,2$	67	»	S_N^2	33	
	$OCOC_2H_5$	$D +33,3$	Ni	$L -54,9$	82	»	S_N^2	33	
	$OCOC_6H_5$	$L -33,6$	Ni	$D +23,9$	34	»	$S_N^2 + S_N^1$	33	
	NH_2^*	$+5,48$	Ni, 5 час.	$+8,57$				30	
	$NHOOC$		не реаг.					30	
	Cl	$L +2,36$	$7,7\% Pd/C$	$L -7,2$	48,1	сохр. +рац.	$S_N^i + S_N^1$	26	
	Cl	$D -2,01$ $D -21,3$ $L +20,2$	Ni Pd/C Pd/C	0 $D +9,14$ $L -7,0$			рац. сохр. »	S_N^1 S_N^i S_N^i	26 35 35
	OH	$+24,0$	Ni, 60° Ni, 15° Ni, 15°		83 94 10	сохр. То же обр. +рац.	S_N^i То же $S_N^2 + S_N^1$	29 29 29	
	OCOC6H5	$+28,7$							
		$+13,3$ $+19,6$	Ni Pd/C	$-14,5$ $+10,7$	45 60	сохр. обр.	S_N^i S_N^2	27 27	
		$+2,44$ 2,68 2,68 2,44 2,68	Ni Cu Co Pd/C Pd	$-20,8$ $-15,8$ $-17,5$ $+14,4$ $+13,0$	100 69 76 70 54	сохр. То же » обр. То же	S_N^i То же » S_N^2 То же	27 27 27 27 27	

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

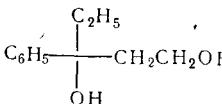
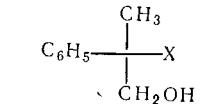
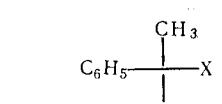
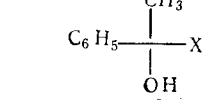
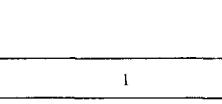
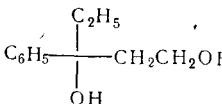
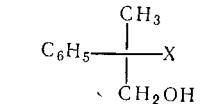
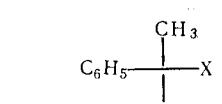
1	2	3	4	5	6	7	8	9
		—49,5 —46,0 —38,7 —49,5 —47,6	Ni Cu Co Pd/C Pd	—14,5 —13,0 —10,0 12,2 8,78	98 100 92 88 66	сохр. То же » обр. то же	S_Ni То же » S_N2 То же	27 27 27 27 27
		—5,95 —15,0	Ni, 0,75 час ^a Ni Pd	9,72 8,4 10,0	70 84	сохр. обр. То же	S_Ni S_N2 То же	38 46 46
		—48,2	Ni 5% Pd/C	13,2 13,0	92 90	» обр.	» S_N2	46 46
		+12,1	Ni 5% Pd/C	—10,9 —9,3	87 74	То же »	То же »	46 46
		+52,8	Ni 5% Pd/C	—11,0 —10,7	87 85	» »	» »	46 46
		+17,4	Ni; 1,5 часа	+9,72	42 64	сохр. То же	S_Ni S_Ni	40 41
		+9,43	Ni 5% Pd/C	—33,5 +36,9	94 100	» обр.	То же S_N2	27 27
		+29,9 —30,8	Ni 10% Pd/C	+22,6 +21,2	96 91	сохр. обр.	S_Ni S_N2	27 27
		+22,5 +5,8	5% Pd/C Ni	—16,0 —23,6	84 100	» сохр.	То же S_Ni	27 28,49
		—61,4 —66,5	5% Pd/C 5% Pd/C	+22,1 —30,8	93,6 74	» »	То же »	28,49 27
		—7,44	Ni 5% Pd/C	—15,4 +14,7	95 91	обр. обр.	S_N2 S_Ni	27 27

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

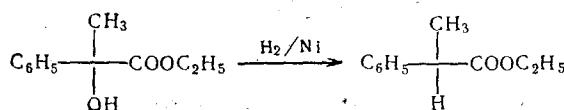
1	2	3	4	5	6	7	8	9
		-5,95	Ni; 0,75 часа	+10,94		сохр.	S_Ni	36
		+3,40	Ni 5% Pd/C	-12,6 +10,7	82 70	» обр.	S_Ni S_N2	36 36
		-61,9	1-5% Pd/C	2,35	10	рац.	S_N1	28
			Pd/C	-59,5				47
			Cu—Cr2O3	+63,5				47
			Cu—Cr2O3 200°, 100 ат.	11,8				47

* Гидрируется кольцо.

** Применен скелетный палладий.

Таким образом, если в молекуле имеются сильно хемосорбирующиеся группы, повышающие электронодонорные свойства катализатора, то, как и в случае сульфонов, разрывается связь C—S и происходит обращение конфигурации.

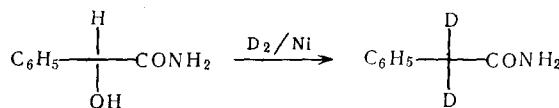
Справедливость такого механизма и влияния хемосорбции подтверждено изучением гидрогенолиза атролактиновой кислоты и ее О-производных. Действительно, метил- и этил-*L*-(+)-атролактаты дали в условиях гидрогенолиза сульфидов *L*-(—) этил-2-фенилпропионат



с малой степенью рацемизации^{10, 11} (табл. 2).

Обратный знак вращения продукта получен исходя из (—)-атролактата. Следовательно, гидрогенолиз протекает с сохранением конфигурации. Таким образом, гидрогенолиз связей C—SR и C—SOR связан с рацемизацией, гидрогенолиз C—SO₂R — с сохранением оптической активности, но с обращением конфигурации, а гидрогенолиз связи C—OH — с сохранением оптической активности и конфигурации, что подтверждает предложенную Боннером схему гидрогенолиза¹⁹. Эта схема подтверждается также и исследованием изотопного обмена при гидрогенолизе оптически активных соединений²⁰.

Действие дейтерированного никелевого скелетного катализатора в дейтероэтаноле на *L*-(+)-манделамид приводит к дидейтерофенил-ацетамиду²¹

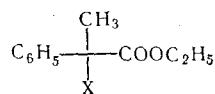


При этом до 1,7 атома дейтерия на молекулу входит в бензольное кольцо, что рассматривается как доказательство адсорбции кольца на поверхности катализатора. В (+)-2-фенилпропионамиде в тех же условиях обмен идет у α -C, углеродного атома, в CH₃- и C₆H₅-группах.

Скорость обмена превышает вначале скорость рацемизации, а затем через 8,5 часа они отличаются незначительно²². Совпадение скоростей изотопного обмена со скоростью рацемизации характерно для ассоциативного механизма²³. Эти данные подтверждают, что когда субстрат содержит молекулы, сильно адсорбирующиеся на поверхности катализатора и являющиеся катализитическим ядом (тиоэфиры, сульфокиси), продукты гидрогенолиза являются полностью рацемическими, если же молекулы содержат заместители, не вызывающие сильных катализитических препятствий и могут обратимо адсорбироваться, происходит вальденовское обращение конфигурации с почти полным сохранением оптической активности, а в некоторых случаях и сохранение конфигурации (в случае атролактата). Эти наблюдения привели Боннера, а позднее Мицуи, Имаидзуки и других к формулированию точки зрения на механизм гидрогенолиза, исходя из представлений о нуклеофильном замещении, происходящем на поверхности катализатора²⁴.

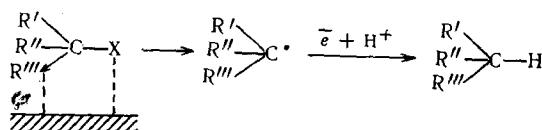
Несколько обзоров, опубликованных главным образом на японском языке, крайне неполны^{7, 25}, поэтому целесообразно дать сводку работ в этой области, рассматривая их с точки зрения изучения природы активной поверхности.

На примере гидрогенолиза на Ni-производных 2-фенилпропионата или аналогичных соединений

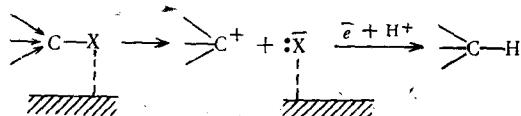


рассмотрены следующие возможные механизмы реакции.

1. *Радикальное расщепление* наблюдается в случае серусодержащих соединений ($\text{X}=\text{SPh}$; SOPh), являющихся сильными каталитическими ядами для Ni-катализатора, на котором адсорбция SR^- сильна, один из заместителей электроноакцепторный, а адсорбция Ph^- и COOEt -групп значительно слабее. Связь $\text{C}-\text{S}$ расщепляется, и к образовавшему радикалу присоединяется протон и электрон, приводя к рацемическому продукту:



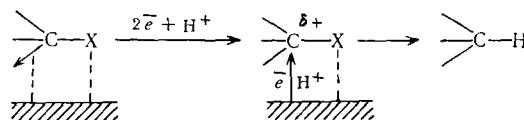
2. *S_N1 -механизм* возможен в том случае, если один или несколько заместителей хемосорбируются слабо и являются донорами электронов, тогда связь $\text{C}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{SPh}$, SOPh) расщепляется с образованием иона карбония, присоединение водорода к которому протекает нестереоспецифично и приводит к рацемическому продукту:



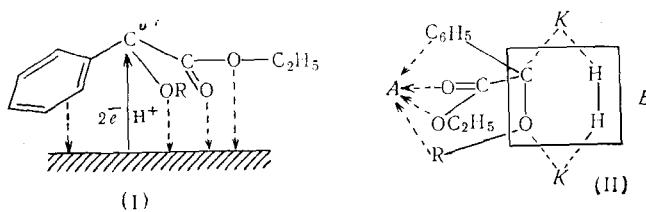
В случае малой устойчивости иона карбония присоединение ($\text{H}^+ + 2e$) происходит еще до удаления X и продукт может содержать примесь оптически активного соединения, с конфигурацией, обратной исходному. Пространственные затруднения благоприятствуют протеканию механизма S_N1 .

3. *S_Ni -механизм* возможен в случае слабой адсорбции X ($\text{X}=\text{OH}$, OAlk), недостаточной для разрыва связи $\text{C}-\text{X}$, и при условии отсутствия значительных стерических препятствий между Ph , COOEt и OR . При этом предполагается образование своего рода циклического соединения из реагирующей молекулы и поверхности катализатора.

Наличие донорной бензильной группы приводит к оттягиванию электронов к поверхности катализатора, в связи с чем α -углеродный атом приобретает некоторый положительный заряд, к которому переходят электроны и протоны от катализатора с образованием продукта, конфигурация которого сохраняется неизменной.



Детализируя геометрию переходного состояния, Мицуи²⁴ предполагает, что адсорбция всех групп (Ph, COOEt и OR) происходит на одном участке поверхности катализатора (схема I). В соответствии с мультиплетной теорией эту схему можно представить как (II):

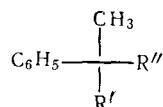


Центры *A* и *B* на схеме не следует отождествлять при этом с центрами *K'*, которые принимаются в мультиплетной теории для удовлетворения принципу микрообратимости⁶.

4. По S_N2 -механизму реакция протекает в том случае, когда возникают стерические препятствия адсорбции групп при асимметрическом атоме углерода (а может быть со стороны катализатора — при наличии на поверхности катализатора неоднородных и выделяющихся геометрически или энергетически центров). Например, в случае феноксипропионатов ($X=OPh$) эта группа уже не может адсорбироваться на одной поверхности рядом с группами Ph и COOEt, как при S_Ni -механизме, и адсорбция их протекает на разных участках, что уменьшает пространственные затруднения адсорбции. Мицуи²⁴ принимает, что для осуществления такого рода адсорбции молекула должна адсорбироваться на пространственно противоположных участках поверхности, например, на разных сторонах поверхности узких пор.

Мультиплетная схема позволяет представить такое расположение внеиндексных заместителей при асимметрическом атоме углерода путем адсорбции фенильной группы в PhO — на центре *A*, а фенильной и карбетокси-групп — на другом центре *B*. Гидрогенолиз связи C—O при таком расположении внеиндексных групп приводит к обращению конфигурации (см. схему на стр. 1309).

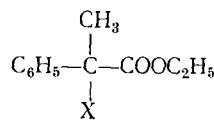
Предложенная схема механизмов катализитического гидрогенолиза основывается на изучении гидрогенолиза большого числа соединений различного строения, в основном производных атролактиновой кислоты и соединений, содержащих бензильную группу с заместителями R' и R'' :



В табл. 2 приведены все известные в литературе (по 1965 г. включительно) примеры гидрогенолиза таких оптически активных соединений, число которых постоянно увеличивается. В настоящее время исследованы реакции гидрогенолиза C—O-, C—N-, C—Cl- и C—C-связей на никелевом скелетном и Pd-катализаторах.

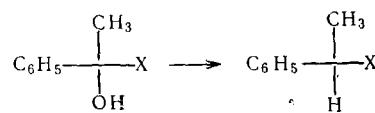
Гидрогенолиз С—О-связи

Исследовался гидрогенолиз соединений общей формулы



Гидрогенолиз метил- и этилатролактатов на Ni протекает стереоспецифично с сохранением конфигурации по S_{Ni} -механизму^{19, 26}.

Влияние на гидрогенолиз удаления от асимметрического атома COOEt-группы прослежено на соединениях с $\text{X}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOEt}$; CH_2COOEt



Для них, как и для атролактатов¹⁹, наблюдается сохранение конфигурации с еще более высоким сохранением оптической активности (до 100% при $\text{X}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOEt}$ ^{27, 28}). Однако на Pd/C-катализаторах эти соединения ведут себя иначе: для эфиров наблюдается обращение конфигурации, а для кислоты ($\text{X}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), как и в случае Ni-катализатора, — сохранение конфигурации²⁸.

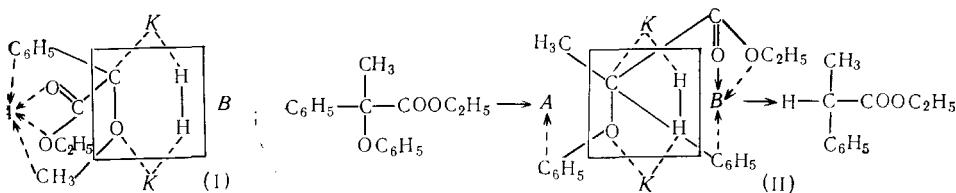
Если карбоксильная группа приближена к асимметрическому атому углерода, как, например, в этил-2-окси-2-фенилбутирате и его бензоильном производном²⁹, то гидрогенолиз эфира на Ni с добавкой щелочи протекает с сохранением конфигурации и оптической чистоты (до 94%), причем снижение температуры реакции способствует большей стереоспецифичности (S_{Ni} -механизм). В случае бензоильного производного оптическая активность сохраняется лишь на 10%, что указывает на протекание S_N2 - и S_N1 -механизмов, преимущественно — последнего. Это указывает также на то, что приближение асимметрического атома углерода к поверхности катализатора способствует превращению механизма реакции в ионный, связанный со значительной рацемизацией продукта.

Аллокси-пропионаты

Гидрогенолиз этой группы соединений исследован с применением Ni- и Pd-катализаторов. Метокси- и этокси-пропионаты ($\text{X}=\text{OCH}_3$, OC_2H_5) на Ni дают 2-фенилпропионат высокой степени оптической чистоты (72—90%) с сохранением конфигурации (мультиплетная схема I)^{20, 31}.

Пространственное усложнение группы по-разному оказывается на протекании реакции. Так, если введение бензилоксигруппы ($\text{X}=\text{OCH}_2\text{Ph}$) не влияет на стереоспецифичность адсорбции и сохранение оптической активности (до 87%), то введение пропилокси- или бутилоксигрупп ($\text{X}=\text{OPr}$; OZn), вследствие больших стерических препятствий и слабой адсорбции, вообще исключают гидрогенолиз. Усиление адсорбции замещающей группы, например, введение феноксигруппы ($\text{X}=\text{OPh}$) способствует гидро-

генолизу с сохранением оптической активности (93—95%) и обращением конфигурации (S_N2 -механизм) (мультиплетная схема II)²⁶:



Обращение конфигурации при высокой степени сохранения оптической активности (88—95%) наблюдается и для *o*- и *p*-крезокси- ($\text{X}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$), *o*- и *p*-анизокси- ($\text{X}-\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$) и β -нафтилоксипропионатов ($\text{X}-\text{OC}_{10}\text{H}_7$)³².

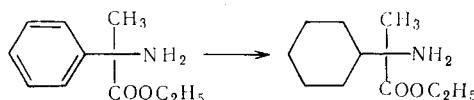
Иначе протекает гидрогенолиз на 5% Pd/C. Фенокси-, *o*- и *p*-крезокси-пропионаты реагируют по S_Ni -механизму с сохранением конфигурации, хотя и с невысокой специфичностью (47, 48 и 52% соответственно), что указывает на известную долю S_N2 -механизма. Однако для *o*- и *p*-анизокси-пропионатов на Pd/C происходит гидрогенолиз с обращением конфигурации по S_N2 -механизму, причем сравнительно невысокая оптическая активность (49 и 64%) продукта указывает на усиление веса S_N1 -механизма^{24, 32}.

Ацилоксипропионаты ($\text{X}-\text{OCOR}$)

Если при гидрогенолизе метокси- и этокси-пропионатов на Ni наблюдалось сохранение конфигурации, то в случае ацетокси- и пропионокси-пропионатов гидрогенолиз на Ni идет по S_N2 -механизму с обращением конфигурации с довольно высокой стереоспецифичностью (67 и 82% сохранения оптической чистоты). В случае же бензоилоксипроизводного также происходит обращение конфигурации (S_N2), но наблюдается, кроме того, и сильное уменьшение оптической активности продукта (34% оптической чистоты), что предполагает одновременное протекание S_N1 -механизма вследствие сильной адсорбции бензоилоксигруппы³³.

Попытки гидрогенолиза C—N-связи

Замена атома кислорода в молекуле атролактата на азот может приводить к изменению направления реакций. Так, метил-(+)-2-фенил-2-формаминопропионат не гидрируется на скелетном никеле, а в случае этил-(+)-2-фенил-2-аминопропионата происходит гидрогенизация бензольного кольца с образованием этил-(+)-2-циклогексил-2-аминопропионата³⁰:

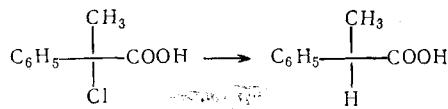


По-видимому, свободная аминогруппа облегчает гидрирование кольца³⁴. Характерно, что эта реакция протекает лишь в условиях гидрогенолиза: на платине при 4 атм (25°) кольцо не гидрируется.

Однако недавно³³ выяснено, что при 150° и 60 атм гидрогенолиз C=N-связи в 2-фенил-2-аминопропионовой кислоте протекает на Pd/C с сохранением конфигурации и на 70% оптической активности.

Гидрогенолиз C—Cl-связи (X=Cl)

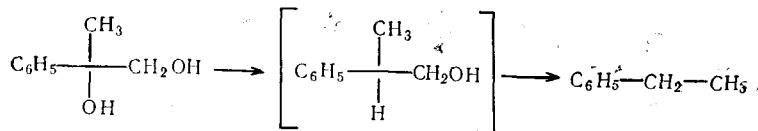
Гидрогенолиз на 7,7% Pd/C-катализаторе C—Cl-связи в *L*-(+)- и *D*-(—)-2-хлор-2-фенилпропионовой кислоте с образованием *L*-(—) и *D*-(+)-гидратроповой кислот



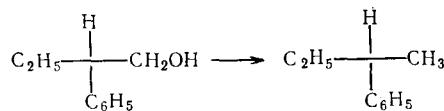
явился первым примером гидрогенолиза, оптически активного бензильного производного³⁵. Реакция протекает с сохранением конфигурации по *S_Ni*-механизму (указания в работе³⁵ на изменение при реакции конфигурации — ошибочны, см.¹⁹). При проведении гидрогенолиза на Ni при более высокой температуре наблюдается частичная, либо полная рацемизация продукта, т. е. реакция протекает в значительной степени и по *S_N1*-механизму²⁶.

Гидрогенолиз C—O- и C—C-связей в спиртах и гликолях

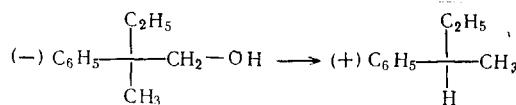
Восстановление эфирной группы в атролактатах дает ряд соответствующих оптически активных гликолей, гидрогенолиз которых протекает как по C—O-, так и по C—C-связям с образованием, например, этилбензола в случае исходного 2-фенилпропанола по схеме:



вероятно, через промежуточное образование фенилпропанола. На такой путь, например, указывает гидрогенолиз 2-фенилбутанола-1, который дает с сохранением конфигурации 2-фенилбутан³⁶:



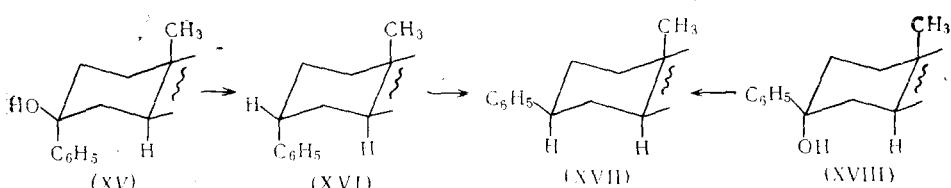
При гидрогенолизе фенилпропанола в результате разрыва C—C-связи из C₁-атома образуется окись углерода, что было показано гидрогенолизом меченого 2-фенилпропанола-1,2-C¹⁴-1³⁷. По такому механизму реакция должна протекать со значительным сохранением конфигурации, что и было подтверждено гидрогенолизом (—)-2-метил-2-фенилбутанола на Ni в (+)-2-фенилбутан²¹ с 70%-ным сохранением оптической активности:



(В работе³⁸ ошибочно предложен *S_N2*-механизм: в действитель-

ности обращения конфигурации не происходит, и реакция идет по S_{Ni} -механизму³⁹.) Гидрогенолиз (—)-2-фенилбутанола-2 также протекает с сохранением конфигурации и приводит к (—)-2-фенилбутану с 42%-ным сохранением оптической активности^{40, 41}.

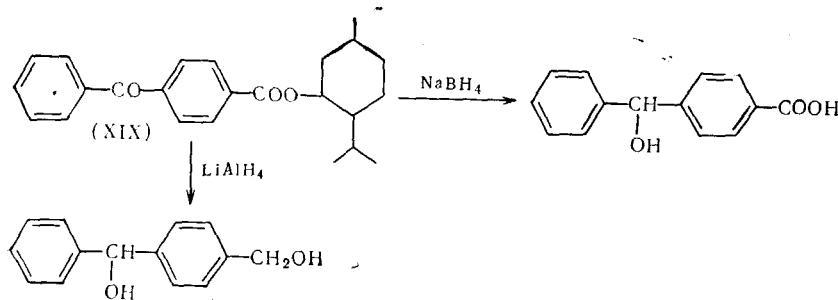
Эти данные показывают, что наличие двух сильно адсорбирующихся групп, фенила и гидроксила, способствуют сохранению конфигурации при гидрогенолизе на Ni. Структура неадсорбирующейся части молекулы мало сказывается на механизме реакции. Так, с высокой стереоспецифичностью и сохранением конфигурации протекает гидрогенолиз OH-группы на Ni в 3-а-фенилхолестан-3 β -оле (XV) с образованием 3-а-фенилхолестана (XVI)⁴², который затем медленно переходит в 3 β -фенилхолестан (XVII). Последний легко получается гидрогенолизом 3 β -фенилхолестан-3-она (XVIII):



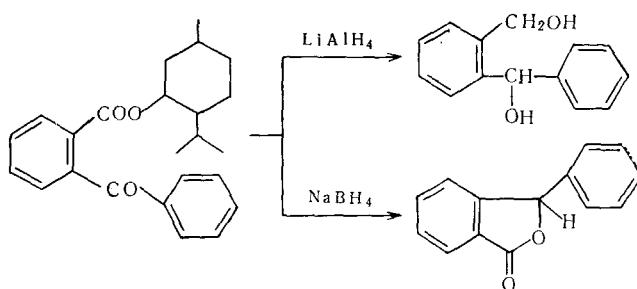
При гидрогенолизе 2-фенилэтанола введение заместителей у C_2 существенно сказывается на отношении $(C_1-C_2)/(C-O)$ при гидрогенолизе, тогда как введение в пара-положение электронодонорных или электроноакцепторных групп не влияет на это соотношение^{39, 43}.

Отсутствие такого влияния указывает как на слабое электронное взаимодействие, так и на незначительное стерическое влияние этих групп на стереоспецифическую адсорбцию асимметрического атома, участвующего в гидрогенолизе.

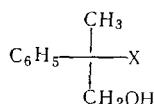
Действительно, через бензольное ядро не «передается» стерическое влияние асимметрической группы при попытке осуществления асимметрического синтеза. Так, при восстановлении пара-бензоилбензоата действием $LiAlH_4$ или $NaBH_4$ образуются неактивные продукты⁴⁴. Действие $MeMgI$ на кетогруппу в XIX (асимметрический синтез по Маккензи) также приводит к оптически недеяльному продукту:



Тот же результат получен⁴⁵ и при восстановлении соответствующего орто-замещенного ментилового эфира:

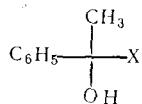


Исследование гидрогенолиза оксиэфиров общей формулы:



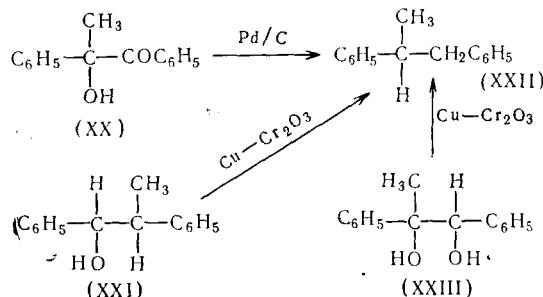
где $\text{X} = -\text{OC}_6\text{H}_5$; $-\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$; $-\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -*o*; $-\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -*p* показало, что в этом случае как на Ni, так и на 5% Pd/C наблюдается обращение конфигурации с высоким сохранением (до 84—92%) оптической активности. Это отличается от результатов, полученных с фенилпропионатами соответствующего строения (замена $-\text{CH}_2\text{OH}$ на $-\text{COOEt}$), где при гидрировании на Pd конфигурация сохранялась⁴⁶.

Отдаление $-\text{CH}_2\text{OH}$ группы от асимметрического центра в молекуле приводит к тому, что на Pd/C происходит обращение, а на Ni — сохранение конфигурации,



где $\text{X} = -\text{CH}_2\text{OH}_2\text{OH}$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Гидрогенолиз на других катализаторах мало исследован. Барнес и Джулиано⁴⁷ показали, что при гидрировании **XX** на Pd/C при низкой температуре и **XXI** на Cu—Cr₂O₃-катализаторе при 200° и 100 atm образуется оптически активный 1,2-дифенилпропан (**XXII**) с сохранением конфигурации



Однако образование *L*-*(+)*-**XXII** при гидрогенолизе *L*-*(—)*-**XXIII** сопровождается сильной рацемизацией (81,9%).

*Сравнение стереоспецифичности Ni- и Pd-катализаторов
в гидрогенолизе*

Исследование гидрогенолиза оптически активных соединений позволяет глубже проникнуть в явление взаимодействия реагирующей молекулы с поверхностью катализатора. Различие механизмов гидрогенолиза может быть обусловлено, с одной стороны, строением реагирующей молекулы, а с другой,— природой поверхности катализатора. Осуществление S_Ni и S_N2 -механизмов на различных катализаторах трактуется²⁴ как результат адсорбции различных групп реагирующей молекулы на «разных местах» поверхности катализатора или противоположных сторонах узких пор поверхности, на которых легче адсорбируются разные пространственно затрудненные группы молекулы, что и приводит к обращению конфигурации. В соответствии с этим следует ожидать, что мелкопористые катализаторы с более развитой поверхностью будут склонны к осуществлению реакций по S_N2 -механизму, а катализаторы с более однородной поверхностью, без выступающих центров — по S_Ni -механизму.

Это различие может служить экспериментальным доказательством наличия выступающих центров на поверхности катализатора, активных в отношении адсорбции определенных групп молекулы, что служит дополнением к методу изучения поверхности катализатора путем катализа сложных молекул, не претерпевающих инверсии конфигурации при реакции¹.

Ряд характерных черт в поведении Ni и Pd уже отмечался ранее при рассмотрении гидрогенолиза соединений различного строения. Остановимся на этих фактах подробнее. В табл. 2 суммированы все экспериментальные данные по гидрогенолизу на Ni- и Pd-катализаторах.

Гидрогенолиз этил-2-фенил-2-(фенокси)-пропионата ($X=OC_6H_5$), а также *o*- и *p*-крезилокси- и *p*-анизилокси-производных ($X=o$ - и p - $OC_6H_4CH_3$; p - $OC_6H_4OC_6H_3$) протекает на Ni с обращением конфигурации по S_N2 -механизму (табл. 2). Это предполагает адсорбцию арилокси- и других групп на пространственно различных поверхностях вследствие стерических затруднений, препятствующих адсорбции на одном участке. Гидрогенолиз аллоксисоединений, где стерические препятствия значительно меньше, может протекать и на одном участке поверхности: обращения конфигурации при этом не происходит и реакция идет по S_Ni -механизму. По Мицу и Имаидзуми²⁴, «скелетный никелевый катализатор имеет такую структуру поверхности, что арилоксипропионаты легко адсорбируются на разных сторонах поверхности». Предполагается, что Ni обладает такой подходящей для адсорбции пространственно затрудненных молекул структурой потому, что он содержит много пор, образовавшихся в результате выщелачивания сплава²⁴. Однако против этого говорит тот факт, что скелетный Pd ничем не отличается от металлического Pd⁴⁶.

Палладиевые катализаторы на носителях ведут себя иначе. Здесь обнаруживается влияние степени заполнения металлом поверхности носителя на механизм гидрогенолиза. Данные по гидрогенолизу аллоксипропионатов отсутствуют, а реакция феноксипропионатов на 5% Pd/C протекает, в отличие от реакции на Ni, с сохранением конфигурации (хотя и менее стереоспецифично; 47—52% оптической чистоты). Изменение соотношения субстрат:катализатор с 1,4:0,1 до 1,4:15 почти не сказывается на величине сохранения оптической активности (изменение с 30 до 47%). Однако в случае *o*- и *p*-анизилоксипропиона-

ТАБЛИЦА 3

Влияние на механизм гидрогенолиза природы добавок и концентрации катализатора на носителях

Исходное соединение			Продукт		Изм. конф.	Тип. мех.	Ссылки на литературу
строение	конфигурация, $[\alpha]_D$	катализатор (% металла на носителе)	$[\alpha]_D$	% оптической активности			
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}(\text{OOC}_2\text{H}_5) - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	$L-(+)$ 6,2	Pd/C 1% 10% 25% 50% 75% 90% Pd Pd/BaSO ₄ 5%	L -20,3 D +2,0 D +5,9 D +9,5 D +15,6 D +24,8 D +13,9 D +14,2	65 6 18 30 49 77 44 44	сохр. обр. то же » » » » »	S_Ni S_N2 то же » » » » »	24 24 24 24 24 24 24 24
			D -11,2	31	сохр.	S_Ni	24
			D +5,2	15	то же	то же	24
			D +4,1	3	»	»	24
			L -5,9	16	обр.	S_N2	24
			L -25,4	71	то же	то же	34
	$D(-)$ 9,5		L -27,1	76	»	»	24
	Ni, 1 час Ni + 0,5 г NaOH 0,5 г NaCl 0,5 г KBr	-28,4	70	обр.	S_N2	48	
		-37,7	93	»	»	48	
		-29,8	74	»	»	48	
		-33,9	84	»	»	48	
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}(\text{OOC}_2\text{H}_5) - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	$D(-)$ 9,5	5% Pd/C Pd/C + 0,001 моль NaOH Pd/C + 0,001 моль HCl Pd/C + 0,001 моль KBr Pd/C + 0,001 моль NaCl	+13,3	33	сохр.	S_Ni	48
			-34,1	85	обр.	S_N2	48
			-8,1	20	»	S_N2	48
			-26,4	65	»	S_N2	48
			+11,2	28	сохр.	S_Ni	48
	$L-(+)$ 6,2	Ni/кизельгур Ni (по Урушки-бара)	D +31,1	97	обр.	S_N2	24
			D +32,1	100	»	»	24
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}(\text{OOC}_2\text{H}_5) - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{OCH}_3 \end{array} $	$L(+)$ 10,9	Pd/Al ₂ O ₃ 0,2% 1% 5% Pd/C 1% 5% 50%	D +29,5 D +28,1 D +27,6 D +19,3 D +22,3 D +27,8	81 77 76 53 64 77	обр. то же » » » »	S_N2 то же » » » »	24 24 24 24 24 24
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array} $	+5,8	Pd/C 1% 5%	+23,6	100	сохр.	S_Ni	49
			+23,2	98,3	то же	то же	44

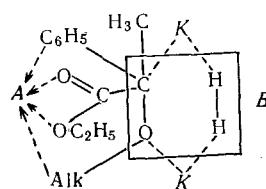
ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

Исходное соединение			Продукт		Изм. конф.	Тип, мех.	Ссылки на литературу
строение	конфигурация, $[\alpha]_D$	катализатор	$[\alpha]_D$	% оптической активности			
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{O H} \end{array} $	-4,4	Pd/C 10% 25% 50% 75% Pd/C + HCl 5%	-17,1 -17,9 -17,7 -18,2 -16,7	93,4 97,5 96,6 99,2 91,1	сохр. То же » » »	$S_N i$ То же » » »	49 49 49 49 49
	+1,88		-20,9 -15,2 -8,2	84,5 61,3 33,2	сохр. То же »	$S_N i$ То же »	49 49 49
	+1,38		-9,9 -8,8 -12,5 NaOH 10%	54,6 48,1 68,6 47,4	» » » »	$S_N 2$ То же » »	49 49 49 49
	-14,9 +13,7		+15,7 -16,8 -19,5	84,5 90 95	обр. То же »	$S_N 2$ То же »	50 50 50
	-14,9 (+); 33 (-); 89		+18,7 -7,7 +20,2	91 91 90,5	» » »	» » »	50 50 50
	56% 12,7% 56%		-11,9 -14,1 -3,7	88 95 100	» » »	» » »	50 50 50
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O H} \end{array} $	+13,7° -13,0° 12,7%	Ni-R	+19,6 -10,7 +13,6	97 77 65	сохр. То же »	$S_N i$ То же »	50 50 50
	12,7% (+); 48 (+); 48 (-); 65 (+); 48 -48 -48	Co-R Pd/Ni Pt-Ni Cu-Cr ₂ O ₃ Cu-R Co-R Pt/C	1,85 +12,0 11,7 -18,3 +11,3 -1,5 -8,1	24 5,5 6,5 » 8 55,5 80	» » » » » » »	» » » » » » »	50 50 50 50 50 50 50
	+34,4 -33,5 +34,4 -33,5 +34,4 -33,5 +34,4 -33,5 (+); 73% (+); 73%	Pd/C-(A) 1% 5% 10% 20% Pd/C-(B) 1% 5% 10% Ni Pt-C 5% Pd	+13,6 -15,5 +14,1 -18,0 +14,2 -17,7 +14,9 -13,3 +18,0 +19,8	85 91 86,5 90 87 97 88,5 85,5 94 98	обр. То же » » » » » » » »	$S_N 2$ То же » » » » » » » »	50 50 50 50 50 50 50 50 50 50

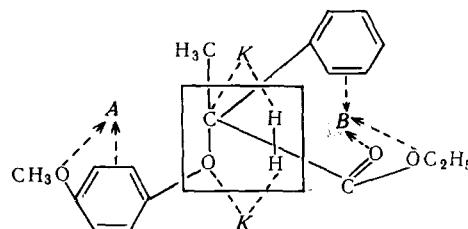
Примечание: буквой R помечены скелетные катализаторы.

тов гидрогенолиз на 5% Pd/C протекает с обращением конфигурации^{24, 26, 32} (табл. 2).

Эти данные показывают, что на Ni в случае достаточно сильной адсорбции алcoxильной группы на центре A продукт сохраняет конфигурацию:



Начиная с $X=OPh$ стерические препятствия не позволяют разместиться на центре A трем группам, поэтому фенил и карбоксил адсорбируются на центре B, так как OPh удерживается, кроме того, индексным центром K.



Ввиду сильной адсорбции кислорода на Ni такое вытеснение фенила и карбоксила с центра A происходит уже в случае феноксигруппы, тогда как на Pd/C это наблюдается лишь после введения второго атома кислорода: в анилилоксипроизводном ($X=OC_6H_4OCH_3$).

Увеличение содержания Pd свыше 10% изменяет тип механизма (S_{Ni}) гидрогенолиза феноксипропионата²⁴ и приводит к продукту с обращенной конфигурацией по S_N2 -механизму. Кроме того, как видно из табл. 3, увеличение содержания Pd с 1 до 10% резко снижает оптическую активность продукта (с 65 до 6%), а начиная с 10% Pd, наблюдается постепенное увеличение сохранения оптической активности в инвертированном продукте вплоть до 77% для 90% Pd/C (рис. 1, построенный по данным табл. 3, показывает, что изменение механизма гидрогенолиза происходит при 8% Pd/C).

На чистом Pd степень сохранения оптической активности продукта значительно ниже.

Другие носители

Нанесение Pd вместо угля на $BaSO_4$ (5% Pd/ $BaSO_4$) не изменяет ни механизма реакции, ни стереоспецифичности сравнительно с чистым Pd (табл. 3). Однако сравнение его с 5% Pd/C-катализатором показывает, что механизмы, осуществляемые этими катализаторами разные: S_{Ni} — для Pd/C и S_N2 — для Pd/ $BaSO_4$.

По Мицуи²⁴, причина такого поведения заключается в том, что при низкой концентрации Pd каталитическая поверхность, на которой мо-

жет хемосорбироваться феноксипропионат, сравнительно мала, поскольку Pd распределен тонким слоем. С увеличением толщины слоя, что достигается увеличением концентрации Pd или уменьшением поверхности носителя (применение BaSO_4), растет микрошерховатость поверхности, и молекула субстрата получает возможность адсорбироваться в двух точках поверхности, что и приводит к инвертированному продукту. Стереоспецифичность реакции растет по мере увеличения числа таких центров, достигая максимальной величины (77% для $\text{Pd/C} = 9:1$), и затем резко падает (44% в случае чистого Pd).

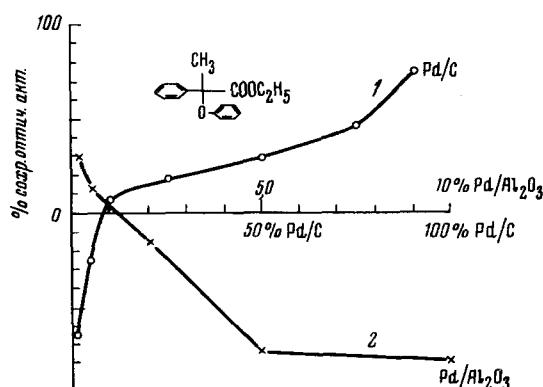


Рис. 1

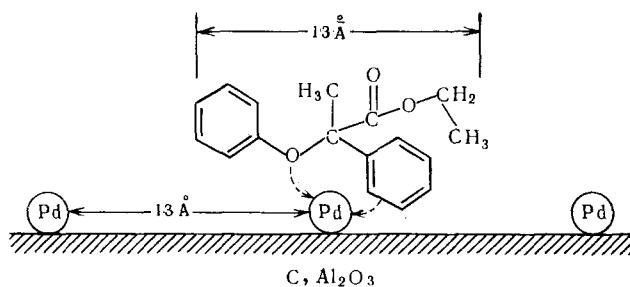


Рис. 2

Такое поведение Pd объясняется по²⁴ его меньшей дисперсностью и отсутствием пор подходящего размера. Аналогично поведение и Pd, нанесенного на BaSO_4 , у которого удельная поверхность и пористость невелики.

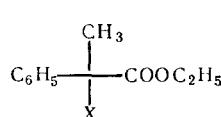
Замена угля на Al_2O_3 приводит к близким результатам, но здесь изменение механизма гидрогенолиза обнаруживается при 1,2% Pd/ Al_2O_3 (см. рис. 1, кривая 2). Поэтому у Pd/ Al_2O_3 -катализаторов при значительно меньшем содержании Pd начинается создание структур, благоприятных для трехточечной адсорбции на пространственно различиях центрах, ведущих к инверсии конфигурации.

Причину такого поведения Pd/ Al_2O_3 -катализаторов следует искать в меньшей удельной поверхности Al_2O_3 по сравнению с углем²⁴. Изменение механизма на Pd/C и Pd/ Al_2O_3 -катализаторах наблюдается при одинаковой степени заполнения поверхности носителя: ~3% от моно-

слоя. Отсюда следует, что при атомарном диспергировании Pd на поверхности расстояния между центрами Pd—Pd равны 13—15 Å, что отвечает размерам молекулы фенил-(фенокси)-пропионата (рис. 2). При уменьшении расстояний между центрами создаются благоприятные условия для протекания S_N2 -механизма. Никелевые катализаторы независимо от способа приготовления (никелевый скелетный, никель на кизельгуре, никель по Урушибара), обладают, по-видимому, такой структурой поверхности, что расстояния между активными центрами не превышают ~10 Å. На них гидрогенолиз феноксипропионата протекает с обращением конфигурации (табл. 3).

Исследование влияния добавок (NaOH, HCl, KBr) к катализаторам (Ni и Pd/C) показало, что в присутствии щелочи или бромистого калия (и в меньшей степени хлористого натрия), степень инверсии возрастает на обоих катализаторах, причем на никелевых катализаторах возрастает степень обращения, а на Pd-катализаторах убывает степень сохранения конфигурации: растет доля S_N2 -механизма. Добавка HCl к Pd/C также усиливает S_N2 -механизм, но в меньшей степени, чем щелочь и бромистый калий (табл. 3)⁴⁸.

В случае иной адсорбционной способности и стерических соотношений для других групп в молекуле может наблюдаться другая зависимость от концентрации катализатора на носителе и природы добавок. Так, для пространственно более сложной молекулы этил-2-фенил-2-(*p*-анизилокси)пропионата ($X=O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$):



гидрогенолиз как на Ni, так и на Pd/C и Pd/ Al_2O_3 -катализаторах идет с обращением конфигурации при варьировании концентрации Pd в широких пределах. Высокая степень сохранения оптической активности продукта также показывает, что в этом случае строение молекулы субстрата определяет стереоспецифичность процесса. Изменение содержания Pd от 0,2 до 50% на угле и Al_2O_3 мало изменяет стереоспецифичность (53—81%)²⁴.

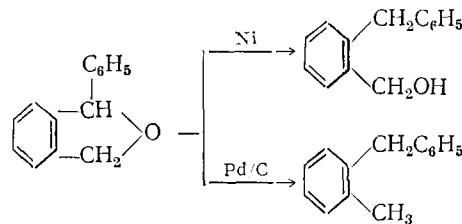
Отсюда видно, что различие Ni- и Pd-катализаторов обусловлено также разной способностью к адсорбции полярных групп. В случае феноксипропионата преобладающее значение имели пространственные факторы, и влияние степени заполнения поверхности носителя палладием сказывалось сильно на протекании того или иного механизма.

В случае сильно адсорбирующихся групп, например анилилоксигруппы, определяющим является сродство Pd к полярным группам; адсорбция их становится сильной и реакция протекает с обращением, независимо от концентрации Pd на носителе.

Значительно меньшей адсорбцией на 7,7% Pd/C по сравнению с Ni-катализатором можно объяснить частичное сохранение (до 18%) конфигурации (S_N2+S_Ni -механизмы) при гидрогенолизе этил-2-хлор-2-фенилпропионата (табл. 2)^{26, 35}.

Меньшим сродством Pd по сравнению с Ni к кислородсодержащим группам объясняются, например, и разные пути гидрогенолиза фенил-

фталанов⁴⁸; на Ni гидрогенолиз приходит к *o*-бензоилбензиловому спирту, а на Pd/C образуется *o*-бензилтолуол.



Наличие в реагирующей молекуле сильно адсорбирующихся групп существенно сказывается на механизме реакции. В этом отношении представляет интерес сравнение гидрогенолиза на Ni и Pd ряда гликолей и оксикислот и их кислородсодержащих производных.

Так, если производные атролактиновой кислоты на Ni подвергались гидрогенолизу в основном с обращением конфигурации, то замена $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ на $-\text{CH}_2\text{OH}$ -группу в этих молекулах не изменяет механизма гидрогенолиза.

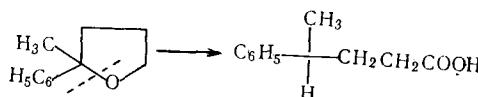
Однако удаление карбометоксигруппы на одну или две CH_2 -группы от центра асимметрии изменяет механизм на S_{Ni} на Ni, Co и Cu, вероятно, потому, что вследствие увеличения подвижности алкильной цепи молекула может адсорбироваться без обращения конфигурации на «одной стороне» поверхности катализатора, путем W-сбразной адсорбции.

Для Pd/C-катализатора замена $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ на $-\text{CH}_2\text{OH}$ приводит к изменению S_{Ni} на S_{N2} -механизм, вероятно, вследствие слабой хемосорбции молекулы на поверхности, причем удаление $-\text{COOCH}_3$ -группы от асимметрического центра в этом случае способствует протеканию гидрогенолиза по S_{N2} -механизму²⁷.

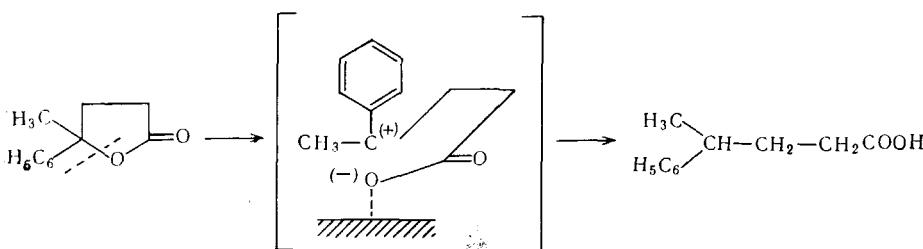
Однако, если усилить хемосорбцию, например, заменив метиловый эфир γ -окси- γ -фенилвалериановой кислоты (табл. 2) на свободную кислоту, то как на Pd, так и на Ni, реакция протекает по S_{Ni} -механизму²⁸, причем изменение концентрации Pd не изменяет механизма реакции и мало сказывается на степени сохранения оптической активности (табл. 3)⁴⁹. Добавление HCl к катализатору 5% Pd/C также не оказывает влияния.

Как указывалось выше (см. табл. 2), бензоилирование оксикислоты затрудняет адсорбцию на Ni и изменяет S_{N2} -механизм на S_{N1} ³³. Для гидрирования на Pd таких данных нет. Известно, однако, что на Pd/C в случае метиловых эфиров γ -окси- γ -фенилвалериановой и масляной кислот наблюдается обращение конфигурации²⁷ (табл. 2), а гидрогенолиз свободной кислоты идет по S_{Ni} -механизму. При гидрогенолизе бензоилированной кислоты на Pd/C в присутствии щелочи с увеличением содержания Pd в катализаторе наблюдается уменьшение степени сохранения оптической активности, что указывает на постепенный рост доли S_{N2} -механизма⁴⁹ (табл. 3).

Разные механизмы наблюдаются и при гидрогенолизе 2-метил-2-фенилтетрагидрофурана (S_{Ni} —на Ni и S_{N2} —на Pd/C²⁷).



Однако при наличии второго атома кислорода в кольце, например при гидрогенолизе γ -фенилвалеролактона на Pd/C



реакция протекает по ионному S_N1 -механизму со значительной рацемизацией (сохраняется 10% оптической активности)²⁸ (табл. 2). Различие в действии катализаторов, по-видимому, объясняется меньшим сродством Pd к электротриципательным элементам²⁷.

Сравнение стереоспецифичности действия Ni- и Pd-катализаторов и влияние концентрации Pd может быть достигнуто при изучении гидрогенолиза соединений, способных адсорбироваться без особых стерических препятствий при любой ориентации на поверхности катализатора. В качестве такого модельного соединения был выбран 2-фенилбутанол-2⁵⁰. Как видно из табл. 2 и 3, гидрогенолиз спирта и его метилового эфира с образованием 2-фенилбутана на скелетных Ni-, Co-, Cu-катализаторах, а также Ni, промотированном палладием и платиной, протекает с сохранением конфигурации и высокой (до 97%) стереоспецифичностью⁵⁰. (Нужно отметить, что в других работах^{40, 41} не обнаружена такая высокая степень сохранения оптической активности.)

На Pd-катализаторах различного генезиса с различной концентрацией Pd на угле и с добавками кислоты (Pd/C—А) или основания (Pd/C—В) также наблюдается высокая стереоспецифичность, но гидрогенолиз 2-фенилбутанола-2 и его метилового эфира происходит с обращением конфигурации (S_N2). Кроме того, если на Pd/C гидрогенолиз 2-фенилбутанола-2 в спирте протекает с инверсией конфигурации, то в бензole наблюдается сохранение конфигурации⁵⁰. Это показывает разную стереоспецифичность действия Ni- и Pd/C-катализаторов, образующих промежуточные комплексы с разной геометрией вследствие различий в энергии связи гидроксила с поверхностью катализатора. На последнюю существенное влияние оказывает растворитель. Скорость гидрогенолиза на Ni, в отличие от Pd/C, больше в полярных кислородсодержащих растворителях.

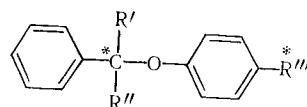
Однако, если существенные пространственные затруднения препятствуют адсорбции, как например, при гидрогенолизе кислого (1-метил-1-фенил)пропилфталата, то в этом случае на скелетном Ni, промотированном Pt и Pd, а также Pd/C, Pt/C и металлическом Pd, гидрогенолиз протекает только с обращением конфигурации по S_N2 -механизму (табл. 3)⁵⁰. Таким образом, природа катализатора и концентрация Pd на носителе в этом случае роли не играют.

Водород присоединяется как бы «сзади» заместителей, адсорбированных на поверхности, и гидрогенолиз протекает с обращением конфигурации.

Таким образом, исследование механизма гидрогенолиза⁵¹ оптически активных соединений открывает новые возможности изучения активной поверхности катализаторов. В этой связи чрезвычайно интересно, помимо Pd/C на угле и Al_2O_3 , исследовать катализаторы на других носителях с удельной поверхностью порядка 10—100 $\text{m}^2/\text{г}$ для

того, чтобы установить нижний предел концентрации Pd, при которой происходит изменение механизма гидрогенолиза.

Увеличения стереоспецифичности, по-видимому, можно добиться на разбавленных катализаторах, применяя специфические носители, избирательно адсорбирующие оптически активные группы молекул субстрата. Это можно показать, например, при гидрогенолизе диастереоизомеров типа:



(где R'''^* содержит асимметрический центр) на катализаторе, нанесенном на носитель (природный или синтетический полимер, специфически сформированный силикагель⁵²⁻⁵⁴ и т. д.), способный к асимметрической адсорбции⁵⁵.

В таком соединении асимметрические центры C^* и R'''^* не будут взаимодействовать стерически согласно⁴¹ и, следовательно, реакция асимметрического атома углерода C^* может служить своего рода индикатором стереонаправленности процесса, а R'''^* будет определять асимметрическую адсорбцию.

Таким образом, изменение механизма реакции может служить индикатором стереоспецифичности хемосорбции при катализе, чувствительным как к пространственным, так и к энергетическим факторам взаимодействия групп молекулы субстрата с поверхностью катализатора. Так, для Pd/C степень заполнения, равная 3% от монослоя, является предельной, приводящей к изменению механизма (S_Ni на S_N2) при гидрогенолизе фенилфеноксипропионата.

На Ni обнаружаются как сильная адсорбция, так и сильные стерические взаимодействия. Сильная адсорбция при гидрогенолизе хлорпропионата ($\text{X}=\text{Cl}$, S_N1 -механизм). Менее сильная адсорбция при гидрогенолизе пропионатов с $\text{X}=\text{OH}$, OCH_3 , C_2H_5 , OCH_2Ph , спиртов и гликолов, соединений с длинной цепью между двумя точками адсорбции (S_Ni -механизм).

Адсорбция и стерические препятствия проявляются при гидрогенолизе пропионатов, когда $\text{X}=\text{OC}_6\text{H}_4-\text{OCOEt}$ иmonoэфиры этиленгликоля (S_N2).

Сильные стерические препятствия ($\text{X}=\text{OCOPh}$) ведут к смешанному механизму ($S_N2 + S_N1$).

Так как сильная адсорбция и сильные стерические препятствия ведут к неспециальному S_N1 -механизму, это указывает на наличие на поверхности Ni большой неоднородности как геометрического, так и энергетического характера, т. е. большой степени «микрошероховатости», поскольку S_N1 -механизм предполагает удаление асимметрического атома углерода от поверхности катализатора.

На Pd/C-катализаторе отмечены слабые стерические и адсорбционные взаимодействия: 1) слабая адсорбция пропионатов с $\text{X}=\text{Cl}$, OPh , $\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me}$ ведет к S_Ni ; 2) слабая адсорбция создает стерические препятствия и для пропионата с $\text{R}=\text{OPh}$, OMe , спиртов, гликолов, длинных цепей с двумя точками слабой адсорбции (метиловые эфиры оксикислот): наблюдается S_N2 -механизм. Однако усиление адсорбции (оксивалериановая кислота) изменяет механизм на S_Ni (как и на Ni).

Таким образом, отсюда можно заключить, что у Pd/C-катализатора поверхность геометрически и энергетически более однородная по сравнению с Ni и нет сильной адсорбции полярных групп. Реакция всегда стереоспецифи-

чна: асимметрический атом С находится вблизи поверхности: механизм реакции большей частью S_N1 или S_N2 .

Стерические препятствия зарамочных заместителей в мультиплетном индексе реакции могут играть большую роль. Так, фенилпропионаты с $X=OPr$ и OBn не реагируют вообще, а с $X=OEt$ и OCH_2Ph подвергаются гидрогенолизу с сохранением конфигурации. В величины энергий связей Q_{ok} в индексе реакции гидрогенолиза должны вводиться поправки на стерическое взаимодействие радикалов OR , в согласии с принципом энергетического соответствия мультиплетной теории катализа⁵⁶.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, ДАН, **110**, 571 (1956); **129**, 102 (1959); **162**, 853 (1965); ЖФХ, **33**, 2480 (1959).
2. D. T. Longone, C. L. Warren, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1507 (1962).
3. Е. И. Клабуновский, А. А. Баландин, Л. В. Антик, Каталитич. реакции в жидкой фазе. Тр. Всес. конф., Изд. АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1963, стр. 135.
4. R. P. Linstead, W. E. Doering, S. B. Davis, P. Levine, R. R. Whetstone, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1895 (1942).
5. E. I. Klabunovsky, Actes du deuxième Congrès intern. Catalyse, Paris, 1960, Technip, II, p. 1412.
6. Е. И. Клабуновский, Всес. совещ. по научным основам подбора катализаторов гетерогенно-катализитических реакций. Тезисы докл., М., 1964, стр. 45.
7. S. Mitsui, Юки Госэй кагаку кекайси, **17**, 640 (1959); Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 774 (1961).
8. I. Isogai, J. Chem. Soc. Japan, **82**, 1241, 1419 (1961).
9. S. Mitsui, S. Imaizumi, Там же, **75**, 234, 974 (1954).
10. W. A. Bonner, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1034 (1952).
11. W. A. Bonner, Там же, **74**, 5089 (1952).
12. H. Hauptmann, B. Wladislaw, Там же, **72**, 707 (1950).
13. R. Shriner, In Gilman's Org. Chemistry, 1943, v. I, p. 779.
14. G. Wheland, Adv. Org. Chem., **1949**, 713.
15. S. Imaizumi, J. Chem. Soc. Japan, **81**, 633 (1960).
16. S. Imaizumi, Там же, **78**, 1396 (1957); C. A., **55**, 1403 (1960).
17. E. E. van Tamelen, E. A. Grant, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2160 (1959).
18. L. Fieser, Там же, **72**, 2307 (1950).
19. W. A. Bonner, J. A. Zderic, G. A. Casulett, Там же, **74**, 5086 (1952).
20. W. A. Bonner, Там же, **76**, 6350 (1954).
21. W. A. Bonner, Там же, **79**, 2469 (1957).
22. W. A. Bonner, J. A. Zderic, Там же, **78**, 4369 (1956).
23. С. З. Рогинский, Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций, Изд. АН СССР, М., 1956; стр. 198.
24. S. Mitsui, S. Imaizumi, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 855 (1963).
25. S. Mitsui, Kagaku no reiki, **14**, 447 (1960).
26. S. Imaizumi, J. Chem. Soc. Japan, **77**, 1511 (1956); C. A., **54**, 5179 (1959).
27. S. Mitsui, Y. Senda, K. Koppo, Chem. ind., **1963**, 1354; **1965**, 381.
28. Y. Senda, J. Chem. Soc. Japan, **82**, 1377 (1961).
29. S. Mitsui, S. Imaizumi, I. Takamura, M. Takamura, Там же, **84**, 838 (1963).
30. W. A. Bonner, J. A. Zderic, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3218 (1956).
31. S. Imaizumi, J. Chem. Soc. Japan, **81**, 627 (1960).
32. S. Imaizumi, Там же, **80**, 336 (1959).
33. S. Mitsui, Там же, **86**, 416 (1965); **81**, 631 (1960).
34. H. Dahm, Helv. Chim. Acta, **35**, 1162 (1952).
35. E. Ott, K. Krammer, Ber., **68**, 1655 (1935).
36. J. A. Zderic, W. A. Bonner, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1696 (1957).
37. W. A. Bonner, T. W. Greenlee, Там же, **81**, 2122 (1959).
38. W. A. Bonner, Там же, **82**, 3336 (1959).
39. W. A. Bonner, Там же, **82**, 1382 (1960).
40. D. J. Cram, J. Allinger, Там же, **76**, 4516 (1954).
41. H. H. Zeiss, Там же, **73**, 2391 (1951).
42. J. A. Zderic, Там же, **82**, 6373 (1960).
43. T. W. Greenlee, W. A. Bonner, Там же, **81**, 4303 (1959).
44. M. M. J. Kubitscheck, W. A. Bonner, J. Org. Chem., **26**, 2194 (1961).
45. W. A. Bonner, J. Am. Chem. Soc., **85**, 439 (1963).

46. S. Mitsui, S. Imaizumi, Y. Takahashi, J. Chem. Soc. Japan, **84**, 842 (1963).
47. R. A. Barnes, B. R. Juliano, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6462 (1959).
48. S. Mitsui, J. Chem. Soc. Japan, **86**, 219, 232, 229 (1965); **82**, 1382 (1961); Там же, Ind. Chem. Sect., **68**, 816 (1965).
49. Y. Senda, S. Mitsui, Там же, **83**, 847 (1962).
50. S. Mitsui, K. Iijima, T. Masuko, J. Chem. Soc. Japan, **84**, 833 (1963); **85**, 497, 682 (1964).
51. S. Imaizumi, J. Chem. Soc. Japan, **77**, 1516 (1956).
52. F. H. Dickey, J. Phys. Chem., **59**, 695 (1955).
53. R. Curti, V. Соломб, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3961 (1952).
54. Е. И. Клабуновский, А. Е. Агрономов, Л. М. Волкова, А. А. Баландиц, Изв. АН СССР, ОХХ, **1963**, 228.
55. Е. И. Клабуновский, Усп. химии, **27**, 949 (1958).
56. А. А. Баландиц, Мультиплетная теория катализа, т. II, Изд. МГУ, 1964, стр. 181.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва