

УДК 541.63 : 541.44 : 546.654 : 543.422

© 1991 г.

АСИММЕТРИЧЕСКАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ НА МЕТАЛЛАХ*Клабуновский Е. И.*

Рассмотрены последние данные в области асимметрической гидрогенизации прохиральных соединений со связями C=C и C=O на диссимметрических катализаторах – биметаллах и гидридах интерметаллических соединений, модифицированных RR⁽⁺⁾-винной кислотой и S- α -амино-кислотами.

Библиография – 121 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|------|
| I. Введение | 1920 |
| II. Скелетные никелевые катализаторы | 1921 |
| III. Биметаллические диссимметрические катализаторы | 1925 |
| IV. Диссимметрические интерметаллические катализаторы | 1936 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на известные успехи, достигнутые в последние годы в осуществлении асимметрических реакций с применением хиральных металлокомплексных катализаторов и, в первую очередь, в асимметрической гидрогенизации дегидроаминокислот на родий-фосфиновых комплексах, продолжает сохраняться интерес к исследованиям диссимметрических металлических катализаторов гидрогенизации, модифицированных хиральными лигандами, что обусловлено, прежде всего, простотой их получения и технологичностью применения. К недостаткам диссимметрических гетерогенных катализаторов следует отнести сравнительно узкий спектр их действия: эффективные системы найдены пока лишь для гидрирования карбонильной связи в кетоэфирах и дикетонах. Попытки расширить круг исследуемых реакций и субстратов не привели пока к желаемым результатам, хотя и имеются отдельные данные об успешном асимметрическом гидрировании прохиральных соединений со связями C=C и C=N.

Значительная часть современных исследований направлена на усовершенствование диссимметрических металлических катализаторов и получение новых, в том числе и полиметаллических, катализаторов, активных в асимметрическом гидрировании C=O-связи, на выяснение их структуры, механизма действия и общих закономерностей, позволяющих прогнозировать их катализитические и энантиоселективные свойства. В данном обзоре ¹ рассмотрены результаты работ, выполненных за последние десять лет; обзор предыдущих работ изложен в [1].

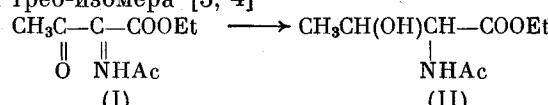
¹ В обзоре используются следующие обозначения: Ni-ВК – катализатор, модифицированный RR⁽⁺⁾-винной кислотой; Ni-АК – катализатор, модифицированный аминокислотой (Ala – аланин, Val – валин, Glu – глутаминовая кислота, Phe – фенилаланин, Pro – пролин, Ile – изолейцин); МАА – метилацетоацетат, ЭАА – этилацетоацетат, МОБ – метил- β -оксибутират, ЭОБ – этил- β -оксибутират, ФЭА – (S)-фенилэтаптамин.

II. СКЕЛЕТНЫЕ НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Скелетные катализаторы, называемые также катализаторами Ренея, получили широкое применение в органическом синтезе в процессах гидрогенизации ненасыщенных органических соединений благодаря простоте получения и их высокой активности. Скелетные Ni-катализаторы проявляют высокую энантиоселективность в гидрировании прохиральных карбонильных соединений.

Скелетные Ni-катализаторы получают выплавлением раствором NaOH сплава Ni-Al, обычно содержащего до 50% Ni при нагревании до 80–100°C и промыванием образующегося Ni-порошка водой. Затем катализатор модифицируют оптически активными соединениями. Процесс модификации заключается в контактировании предварительно восстановленного катализатора при определенных температуре и pH с раствором модификатора – оптически активной окси- или аминокислоты.

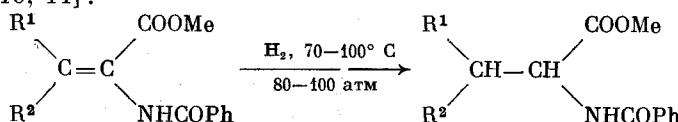
Вообще модификация катализаторов хиральными соединениями может способствовать повышению избирательности гидрирования. Так, предшественник треонина – кетокислота (I) может быть прогидрирована на Ni-BK со 100%-ной селективностью и с 82%-ным общим выходом в производное *алло*-трreonина (II) [2], а гидрирование (I) на скелетном катализаторе Pd-Cu-BK, содержащем 15,1% Pd при 75°C и 50–100 атм приводит к повышению выхода *алло*-трreonина до 90% при полном отсутствии трео-изомера [3, 4]



В диастереоселективном гидрировании D-фруктозы в смесь сорбит – маннит такой катализатор, как гидрид интерметаллического соединения LaNi₃Co₂ оказался эффективным лишь после его модификации RR(+) -винной кислотой [5].

Предпринимались попытки использовать модифицированные Ni-катализаторы для синтеза практически важных оптических активных соединений. Так, на Ni модифицированном RR(+) -винной кислотой были получены, например, оптически чистые (3S5S)-2,6-диметилгептандиол-3,5 [6] и R(–)-3-окси-тетрадекановая кислота (компонент эндотоксина) [7]. Модифицированные катализаторы были исследованы и в синтезе важных для практики α-аминокислот. Одним из путей их синтеза является гидрирование связей C=C или C=N в соответствующих соединениях-предшественниках. Однако энантиоселективная гидрогенизация C=N-связи оказалась неэффективной. Например, оптический выход² продукта гидрирования ацетофеноксима в ФЭА составляет лишь 3,5% [8], тогда как диастереоселективное гидрирование азометинов проходит весьма успешно [9].

Более перспективно энантиоселективное гидрирование C=C-связи в E- и Z-метиловых эфирах N-бензоилакриловых кислот в метаноле на Ni-S-AK [10, 11].



(III, a): R¹ = Me, R² = Et; (III, b): R¹ = Et, R² = Me.

² Оптический выход (p, %), характеризующий энантиоселективность реакции,

$$\text{определяется из уравнений: } p = \frac{([R] - [S])}{([R] + [S])} \cdot 100 = \frac{[\alpha]_{\text{эксп}}^t}{[\alpha]_{\text{лит}}^t} \cdot 100\%.$$

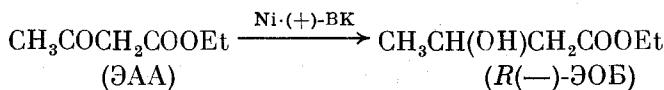
На Ni-S-Phe-катализаторе из Z-(III, а) получен Пе, содержащий 70% эритро- и 30% трео-формы, а из E-(IIIб) — Пе, содержащий 60% эритро- и 40% трео-изомера. В последнем случае $p=15\%$ [12]. Замена Ni-S-Phe на Ni-S-Pro-катализатор приводила к $p=8\%$, а с применением катализатора Ni-R-Pro величина p составляла всего 1,5%. Другие аминокислоты, такие как Ala, Val, GluOMe оказались неэффективными в качестве модификаторов.

Недавно было отмечено [13], что на Ni-BK может быть осуществлено энантиоселективное гидрирование C=C-связи (30°C , 1 атм, абс, этанол) в $E\text{-PhCH}=\text{C}(\text{Ph})\text{COONa}$ с $p=17,03\%$; гидрирование Z-изомера менее эффективно.

Недостаточная эффективность модифицированных Ni-BK-катализаторов в ряде случаев объяснялась [14] тем, что остаточное содержание Al в скелетных катализаторах ухудшает их энантиоселективные свойства, вследствие образования значительных количеств Al_2O_3 или байерита после выщелачивания металл-алюминиевого сплава. Так, нанесенные на Al_2O_3 металлы, например Ru/ Al_2O_3 , модифицированный (+)-BK, не проявляли энантиоселективности в гидрировании ЭАА [15], по-видимому, вследствие образования высокодисперсного, рентгеноаморфного металла на поверхности катализатора.

Проведенные в последнее время исследования [16] показали, что лишь при достаточно большом содержании никеля (50% и выше), нанесенного на Al_2O_3 , катализатор может оказаться эффективным в энантиоселективном гидрировании.

В [17] показано, что в катализаторе 2% Ni/ Al_2O_3 фаза металла еще не обнаруживается методом рентгенофазового анализа (РФА) вследствие образования рентгеноаморфной фазы. Увеличение содержания нанесенного на поверхность металла способствует увеличению размера кристаллитов и, начиная с 8% Ni на Al_2O_3 катализатор, модифицированный BK, уже приобретает способность к асимметрическому гидрированию этилацетоацетата (ЭАА) в этил- β -оксибутират (ЭОБ) с $p=3\%$.



При повышении содержания Ni до 50% на Al_2O_3 (температура восстановления — 500°C , ток $\text{H}_2\text{--N}_2$ (1:1); модифицирование винной кислотой при pH 4,7) оптический выход $R(-)$ -ЭОБ повышается до 19,5% [17]. Изменением условий приготовления Ni/ Al_2O_3 -катализатора (температура восстановления 400°C , ток H_2 , модифицирование BK при 83°C , pH 4,2) и гидрирования (135°C , 100 атм, растворитель — этилацетат, ЭАА : катализатор = 8 : 1) найден состав катализатора: 20% Ni/ Al_2O_3 , с применением которого величину p удалось повысить до 66—76% при невысокой, однако, степени превращения ($\sim 10\%$); при повышении степени конверсии ЭАА (y) до 98% значение p снижается до 50% [17].

Можно было ожидать, что в процессах асимметрического гидрирования эффективными окажутся порошковые катализаторы, которые получаются путем разложения солей металлов по Сабатье. Так, высокоэффективный Ni-BK получают разложением нитрата Ni в токе He с последующим восстановлением образующихся оксидов Ni в токе H_2+He (1:10) при 280°C и модифицированием при 50°C в 0,5%-ном растворе BK при pH 5,1 [18]. При этом в раствор не понадобилось дополнитель но вводить NaBr, повышающий, как известно [19], энантиоселективность гидрирования. Гидрирование ЭАА при 100°C и 100 атм протекает на этом катализаторе с высокой скоростью, причем скорость образования избытка $R(-)$ -ЭОБ (w) составляет 20,5 ммоль/(г Ni·ч) ($w=pv$). Сле-

дует отметить, что, согласно [20], оптический выход при гидрировании ЭАА обычно ниже, чем при гидрировании в тех же условиях метилацетоацетата (МАА), поэтому оптический выход $p=63-71\%$, полученный на указанном катализаторе, можно считать достаточно высоким.

Методом РФА образцов скелетных Ni-(+)-ВК-катализаторов, активных в гидрировании ЭАА [21, 22], полученных из Ni-Al-сплавов, содержащих 50,0; 45,2 и 38,3% Ni, найдено, что с уменьшением доли Ni в сплаве увеличивается содержание фазы NiAl_3 , что способствует более полному удалению Al при выщелачивании Ni-Al-сплавов и повышению оптического выхода ЭОБ. В ходе реакции величина p проходит через максимум, приходящийся на степень превращения исходного ЭАА $y=30\div60\%$. В ряде случаев асимметрической гидрогенизации, особенно на Ni-катализаторах, наблюдалось антибатное изменение p и y , т. е. энантиоселективность реакции убывает с возрастанием общей скорости гидрогенизации [1]. Часто в ходе реакции первоначально постоянное значение p начинает падать после достижения значительных степеней превращения [23]. Возможно, это связано с адсорбционным торможением реакции как исходным субстратом (в [24] отмечено падение p при гидрировании ЭАА на Ni-ВК при увеличении начальных концентраций ЭАА), так и продуктом реакции. В последнем случае можно ожидать, что это торможение будет различным при взаимодействии рацемического или оптически активного продукта реакции с хиральным центром катализатора.

Для количественной оценки такого взаимодействия в [25] исследована степень торможения асимметрического гидрирования ЭАА на Ni-ВК-катализаторе продуктом реакции ЭОБ, и определены относительные адсорбционные коэффициенты по методу Баландина [26], согласно уравнению

$$\frac{1}{v} = \frac{b_2/b_1}{k} \frac{C_2}{C_1} + \frac{1}{k},$$

где k — константа скорости реакции, b_1 и b_2 — адсорбционные коэффициенты исходного ЭАА и продукта реакции ЭОБ (или ингибитора), C_1 и C_2 — их концентрации.

Найдено, что гидрирование ЭАА заметно тормозится при добавлении к исходному ЭАА даже небольших количеств ЭОБ, кроме того, некоторое различие в скоростях гидрирования наблюдается и тогда, когда в исходную смесь вместо рацемического ЭОБ вводится его (-)-энантиомер. На отношении адсорбционных коэффициентов торможение продуктом реакции оказывается незначительно: отношение $b_{\text{ЭОБ}}/b_{\text{ЭАА}}$ обычно составляет 0,2–0,3. Однако при добавлении к исходному ЭАА других веществ, например тиофена или пиридинина, сильно ингибирующих катализатор, отношение $b_{\text{ЭОБ}}/b_{\text{ЭАА}}$ уже существенно изменяется и составляет 15–25. Еще больше (до 1400) это отношение возрастает, если катализатор сначала обработать тиофеном, а затем модифицировать ВК. На начальных стадиях реакции при степенях превращения ЭАА не выше 10% введение пиридинина оказывает благоприятное действие на оптический выход продукта: величина p повышается от 2,35 до 13,5%. Это свидетельствует о том, что введение сильно адсорбирующихся веществ, отравляющих наиболее активные немодифицированные центры катализатора (при малых степенях превращения), повышает долю модифицированных центров и тем самым увеличивает оптический выход.

Аналогичные результаты были получены в [27] при гидрировании МАА на Ni-ВК в присутствии пиридинина, а также NH_3 , Et_3N , BuNH_2 , при этом с увеличением доз яда скорость гидрогенизации падала в

2–3 раза, а оптический выход увеличивался с 11% (без введения яда) до 17; 33; 39 и 50% соответственно.

По данным [1, с. 196], оптически селективный центр должен включать ансамбль, состоящий из регулярно упорядоченных атомов металла, молекул модификатора и субстрата. Следовательно, энантиоселективная реакция принадлежит, согласно Будару, к структурно-чувствительным реакциям, и энантиоселективность должна изменяться в зависимости от структуры поверхности. Действительно, как впервые было найдено для Ru-BK-SiO₂-катализаторов [1, с. 127], величина p в гидрировании ЭАА увеличивалась до определенного предела с ростом кристаллитов Ru (до 4,5 мкм). Впоследствии это наблюдение было подтверждено для Ni-BK/SiO₂- и Pt-хинин/Al₂O₃-катализаторов [28].

Представления [1, с. 65] о существовании на поверхности диссиметрических катализаторов двух типов центров, оптически селективных и неселективных, были использованы при электрохимическом изучении механизма модифицирования скелетных Ni-катализаторов (+)-винной кислотой [29]. Предположение о том, что селективный центр представляет собой тройной разнолигандный комплекс типа металл – модификатор – субстрат, высказанное впервые в [30], получило в дальнейшем подтверждение в работах [29, 31].

Было найдено [32], что модифицирование Ni-катализаторов растворами хелатов, например Ni(*S*-Ala)₂ и Ni(*S*-Glu)₂, приводит при гидрировании МАА к продукту, МОБ с $p=3,7$ и 17,4% соответственно (эти значения p близки к полученным на Ni-Ala- и Ni-Glu-катализаторах ($p=4,7$ и 15,1%)).

Сопоставление скоростей гидрирования ацетилацетона (АА) и ЭАА с гидрированием их хелатов с Cu, Ni, Co и Zn на скелетном Ni и Ni-BK показало [33], что как при атмосферном давлении, так и при 100 атм скорость гидрирования хелатов ниже скорости гидрирования индивидуальных АА и ЭАА, но состав продуктов один и тот же, причем скорость гидрирования в ряду хелатов Cu–Ni–Zn–Co убывает в соответствии с величинами констант устойчивости ацетилацетонатных комплексов этих металлов. Гидрирование ацетилацетонатов Co, Zn, Cu и Ni на Ni-BK-катализаторе приводит к оптически активному пентандиолу с близкими значениями p , равными 9,6; 11,1; 10,6 и 12,4% соответственно. Разница в скоростях гидрирования ЭАА и Ni(ЭАА)₂ не так велика, как в случае АА и Ni(AA)₂, что объясняется меньшей устойчивостью комплекса Ni(ЭАА)₂ по сравнению с Ni(AA)₂.

Образование тройного комплекса на поверхности катализатора было исследовано с применением метода ИК-спектроскопии адсорбированных молекул [34–36]. Найдено, что (+)-BK, АА и Ni²⁺ в растворе образуют тройной комплекс, в котором, согласно ИК-спектрам, молекула АА испытывает влияние со стороны (+)-BK. Сравнение полос поглощения для АА в этом комплексе с полосами поглощения для АА, адсорбированного на поверхности Ni-BK/SiO₂, показало, что молекула АА в составе адсорбированного комплекса принимает форму, отличающуюся от формы в индивидуальном разнолигандном комплексе в растворе. Причем происходит увеличение асимметрии молекулы субстрата в результате воздействия поверхности, т. е. здесь ахиральный фактор способствует хиральному процессу.

Пространственная модель поверхностного комплекса, предложенная ранее [1, с. 196], подтверждается ИК-спектроскопическими данными по адсорбции CO на Ni-BK/SiO₂-катализаторе, показывающими, что адсорбция CO препятствует BK, адсорбированная на гранях кристалла Ni. Этот вывод сделан на основании отсутствия полосы поглощения при 1940 см⁻¹, характеризующей мостиковую форму адсорбции CO, а так-

же на основании уменьшения интенсивности полосы поглощения в области 2050 см^{-1} [36].

Высокая энантиоселективность порошковых Ni-BK-катализаторов в гидрировании ЭАА не подтверждается в условиях электрокатализа [37]. Электровосстановление ЭАА в монослое, проводимое на Ni-BK, нанесенном на Pt-электрод, протекало со 100%-ным превращением, но с низким оптическим выходом ($p=8-12\%$). Согласно кривым заряжения, модифицирование Ni-катализатора сокращает поверхность в 10 раз (с 4 до $0,4 \text{ м}^2$). В области водородного перенапряжения конверсия ЭАА составила 10–25%, а $p=8-10\%$. По-видимому, при электрокатализе наиболее активны участки поверхности (ребра, вершины кристаллов), где напряженность электрического поля наибольшая, однако эти участки наименее пригодны для энантиоселективного гидрирования, вследствие пространственных затруднений для ориентации хиральных кластеров, требующих достаточно протяженной площадки [1, с. 196].

В то же время, при электровосстановлении, например фенилглиоксиловой кислоты в присутствии стрихнина [38], по-видимому, в двойном электрическом слое асимметрический синтез протекает с высокой эффективностью ($p\sim 20\%$).

III. БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ДИССИММЕТРИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Биметаллические диссимметрические катализаторы представляют значительный интерес как с практической точки зрения (возможность проявления синергизма катализических и энантиоселективных свойств), так и с теоретической, поскольку появляется возможность исследования влияния на катализические и диссимметрические свойства этих катализаторов их фазового состава, кластерного и лигандного эффектов.

Впервые биметаллические и модифицированные диссимметрические катализаторы были исследованы на примере, Cu-Ru-катализаторов (см. [1]). В дальнейшем получили развитие системы на основе Ni [39].

Диссимметрические Ni-Cu-порошковые катализаторы без носителя, модифицированные BK, обнаружили высокую энантиоселективность в асимметрическом гидрировании ЭАА. Их эффективность существенно зависит от их генезиса и от условий реакции.

Изучена [39–42] гидрогенизация ЭАА в присутствии порошковых Ni-Cu-BK-катализаторов, которые готовили восстановлением смесей оксидов Ni и Cu (никель-медный катализатор, НМК-1), гидроксидов (НМК-2) или карбонатов (НМК-3) в среде водорода или смеси H_2+N_2 . Установлено, что изменение природы исходных солей приводит к изменению фазового и поверхностного состава получаемых катализаторов, а соотношение восстановленных и невосстановленных форм фаз соединений Ni в НМК является фактором, влияющим на величину оптического выхода. Как показано в табл. 1, катализатор НМК-1 состоит из фаз твердых растворов Ni-Cu, обогащенных Ni или Cu, и небольшого количества NiO (~5%). В осажденных катализаторах НМК-2 и НМК-3 Cu и Ni выделяются в виде отдельных фаз, в результате чего резко увеличивается общая гидрирующая активность таких катализаторов. Для образцов катализаторов, восстановленных в токе чистого H_2 , в которых Ni, по данным РФА, находится в восстановленном состоянии, величина p не превышала 20–24% и не зависела от природы исходных соединений, примененных для приготовления катализаторов. При восстановлении в токе H_2+N_2 оптический выход для НМК-1, НМК-2 и НМК-3 составил соответственно 50,0; 14,4 и 8,4%. Тот факт, что на поверхности НМК-1 содержится небольшое количество NiO (по данным рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) до 10%) по-видимому, благоприятствует комплексообразованию с BK. Однако на-

Таблица 1

Влияние генезиса на катализитические и энантиоселективные свойства и фазовый состав никель-медных катализаторов (НМК), модифицированных *RR*(+)-винной кислотой в гидрировании ЭАА [41]

| Катализатор * | $\frac{\text{H}_2}{\text{N}_2}$ | $S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$ | $A \cdot 10^2$, $(\text{ммоль}/\text{м}^2 \cdot \text{мин})$ | p , % | Состав НМК по данным рентгенофазового анализа, мас. % | | | | | | |
|---------------|---------------------------------|---|---|---------|---|------|--------|------|-------------------------|------|------|
| | | | | | Фаза 1 | | Фаза 2 | | Cu | Ni | NiO |
| | | | | | Cu | Ni | Cu | Ni | (остальное — фазы 1, 2) | | |
| НМК-1 | 0,1 | 9,3 | 0,6 | 50,0 | 23,3 | 76,7 | 79,4 | 20,6 | . | 5,1 | — |
| НМК-2 | 1 | 1,3 | 10,6 | 24,2 | . | . | . | . | 48,2 | 48,2 | — |
| НМК-3 | 0,1 | 1,5 | 8,5 | 14,4 | 23,3 | 76,7 | 85,4 | 14,6 | 49,8 | 26,0 | 22,4 |
| | 1 | 1,3 | 11,8 | 21,3 | — | — | 86,0 | 14,0 | 23 | 35,2 | 1,8 |
| | 0,1 | 0,7 | 24,3 | 8,4 | | | | | 39 | 20 | 1,6 |
| | | | | | | | | | | 27,5 | — |

* Катализаторы НМК-1, НМК-2 и НМК-3 получены соответственно восстановлением оксидов, гидроксидов и карбонатов Ni и Cu.

** Состав тока газа при восстановлении катализаторов.

личие достаточно больших количеств NiO в НМК-2 и НМК-3 приводит к снижению p .

По данным РФЭС [41] (область Ni3p и Cu3p), в исходном НМК-1 (рис. 1, а, кривая 1) отношение поверхностных концентраций Ni/Cu близко к 1,5. В НМК-2 поверхностный слой обогащен медью в виде Cu⁰ (кривая 2). После модифицирования обоих катализаторов их поверхность обогащается никелем: для НМК-1 отношение Ni/Cu составляет 1,3 и для

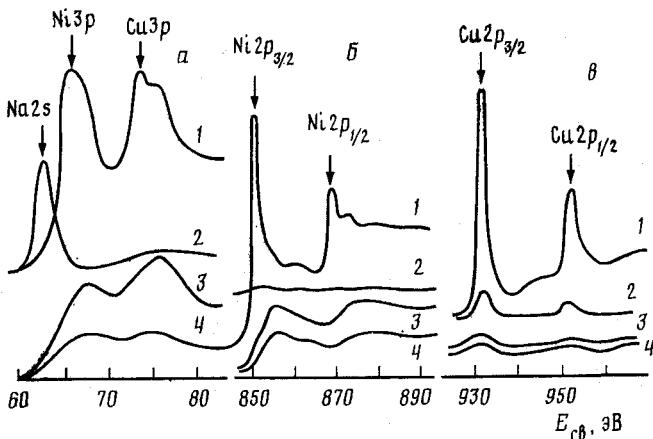


Рис. 1. Рентгенофотоэлектронные спектры никель-медных катализаторов [41] в области Ni3p и Cu3p (а), Ni2p (б) и Cu2p (в).
1 — исходный НМК-1; 2 — исходный НМК-2; 3 — НМК-1, модифицированный *RR*(+)-винной кислотой; 4 — НМК-2, модифицированный *RR*(+)-винной кислотой

НМК-2 — (Ni/Cu) равно 2. Из спектров в области Ni2p и Cu2p (рис. 1, б и в) следует, что в НМК-1 атомы Cu и Ni находятся в восстановленном состоянии (с примесью NiO). Кроме того, из сдвига линий Ni2p (рис. 1, б, кривая 3) следует, что некоторая часть Ni в модифицированном НМК-1 переходит в состояние окисления Ni²⁺, что соответствует, согласно данным [26], спектру оксида никеля NiO, модифицированного ВК. Таким образом, на поверхности НМК-1, обнаружившего наибольшую энантиоселективность, находятся центры Ni⁰, Cu⁰ и Ni²⁺ [42]. Этот вывод согласу-

ется с данными, полученными в работе [42] для Ni-BK/SiO₂-катализаторов, для которых показано наличие на поверхности катализатора Ni⁰- и Ni²⁺-центров [43].

В работе [44] было изучено влияние условий восстановления оксидов Cu и Ni, полученных разложением нитратов, на энантиоселективность этих смешанных катализаторов, модифицированных (+)-BK, в гидрогенизации ЭАА (100° С, 100 атм). По данным дифференциального-термического анализа восстановление NiO и CuO, несмотря на разницу в температурах восстановления индивидуальных оксидов (320 и 270° С соответственно), в смеси протекает одновременно. Установлено, что величина p не зависит от времени восстановления катализатора, если модифицирование проводить при 50° С и pH 5,0, и несколько повышается с ростом времени восстановления с 51 до 65% при модифицировании при pH 10,0. Восстановление при более высоких температурах приводит к более полному сплавлению и гомогенизации сплава [45]. Однако максимальное значение p достигается при восстановлении оксидов при 220° С. Было установлено [46], что Ni-Cu-катализаторы содержат две фазы: фазу Cu и фазу Ni-Cu-сплава. С ростом содержания Cu в катализаторе состав фазы Ni-Cu-сплава в объеме обогащается никелем, а на поверхности — медью. По данным [47], гидрирующая активность (70% Ni – 30% Cu)-катализаторов в 5 раз выше, чем чистого Ni-катализатора, а активность последнего в 5 раз превышает активность Cu-катализатора. Однако энантиоселективность (70% Ni – 30% Cu)-BK-катализатора оказалась ниже, чем Cu-BK- ($p=50\%$) и Ni-BK-катализаторов ($p=33\%$). Таким образом, в биметаллических Ni-Cu-катализаторах наблюдается синергизм в общей каталитической активности, но не в энантиоселективности.

Увеличение содержания Cu в смешанном Ni-Cu-катализаторе инактивирует катализатор, так как Cu как неактивный компонент разбавляет центры Ni [44], ответственные за энантиоселективность реакции. Если удельную активность отнести только к фазе сплава Cu-Ni в интервале 20–80% Cu (рис. 2), то величина p и удельная скорость v остаются постоянными, что указывает на постоянство поверхностной концентрации активного компонента в Ni-Cu-катализаторе. На величине p мало сказывается как фазовый состав, так и общая гидрирующая способность Ni-Cu-катализаторов, в противоположность чистым Ni-катализаторам, у которых энантиоселективность сильно зависит от этих факторов.

То, что при увеличении в Ni-Cu-катализаторе доли Ni, последний сегрегирует на поверхности, по-видимому, подтверждается данными [48] по гидрированию ЭАА на Ni-Cu-катализаторе, модифицированном S-фенилаланином (рис. 3, кривые 1–3). Действительно, если на Cu-S-Phe образуется $S(+)$ -ЭОБ, то на Ni-Cu-S-Phe уже при содержании Ni в количестве 10–15% образуется другой энантиомер, $R(+)$ -ЭОБ, как и на катализаторе Ni-S-Phe. Вывод, что Ni сегрегируется на поверхности Ni-Cu-катализатора подтверждается и совпадением максимумов на кривых изменения w и содержания поверхностного H₂ в Cu-Ni-катализаторах, приходящихся, согласно [49], на содержание Ni в Ni-Cu-катализаторах в количестве от 20 до 40%. Влияние pH модифицирующего раствора BK на величину p для Ni- и Ni-Cu-катализаторов для всех составов [44, 50] проявляется в появлении двух максимумов p при pH 6 и 10,5 [50]. Для чистого Ni-BK-катализатора p равно 57% (pH 5) и 71% (pH 10), а для Ni-Cu-BK-катализатора $p=20\%$ (pH 5) и 22% (pH 10) (рис. 4). Такая зависимость p от pH модифицирующего раствора существенно отличается от описанной ранее для Ni [1, 48], где был найден только один максимум p .

Введение в Ni-BK уже 10–15% Cu резко снижает величины u и p . Это показывает, что Cu нельзя рассматривать как просто инертный компонент

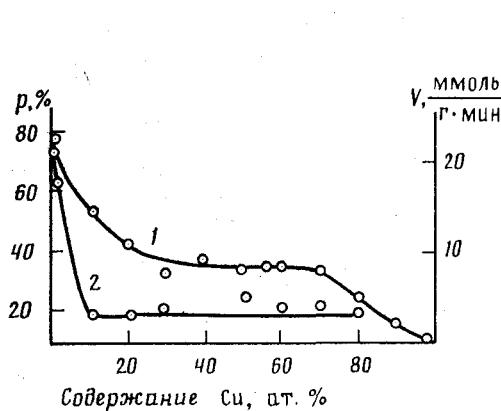


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости гидрирования ЭАА (кривая 1) и оптического выхода (кривая 2) от состава диссимметрических Ni-Cu-катализаторов, модифицированных $RR(+-)$ -винной кислотой [44]

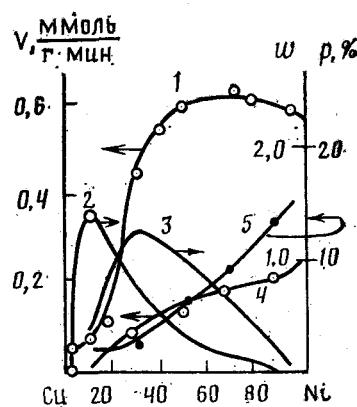


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости гидрирования v (кривые 1, 4), оптического выхода p (кривые 2, 5) и скорости образования избытка (-)-энантиомера w (кривая 3) от состава Ni-Cu-катализаторов, модифицированных S -фенилаланином (кривые 1, 2, 3) и $RR(+-)$ -винной кислотой (кривые 4, 5), при гидрировании ЭАА [48]

катализатора. По-видимому, Cu при большом содержании разрушает диссимметрические кластеры [50, 51], ответственные за асимметрическое гидрирование и состоящие из нескольких поверхностных атомов Ni в разном валентном состоянии.

Показано [36], что винная кислота образует на поверхности Ni/SiO_2 - и Cu/SiO_2 -катализаторов комплексы, причем значение ν_{COO^-} в области ν_{as} 1600 и ν_s 1400 см^{-1} для Ni/SiO_2 - и Cu/SiO_2 -катализаторов, модифицированных ВК при pH 5 и 10, отличается не более чем на 10 см^{-1} , что свидетельствует о близком характере координации COO^- -групп ВК. Это подтвержда-

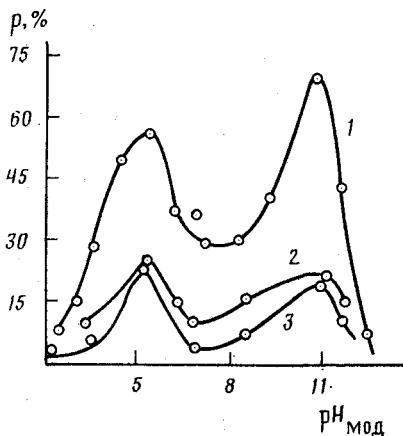


Рис. 4. Зависимость оптического выхода (-)-ЭОБ от pH модифицирующего раствора $RR(+-)$ -винной кислоты [44]. Катализаторы: 1 - Ni; 2 - Cu(50%) - Ni(50%); 3 - Cu(20%) - Ni(80%)

ется тем, что для Ni/SiO_2 -катализаторов модифицирование при pH 5 и 10 приводит к наибольшим и примерно равным значениям p . Следует отметить, что изменение температуры модифицирования и концентрации раствора ВК не сказывается на характере адсорбции ВК на Ni и Cu [36]. Одинаковый характер влияния pH модифицирующего раствора ВК на p

для Ni- и Cu-Ni-катализаторов подтверждает предположение о том, что структура диссимметрических центров остается неизменной при вхождении разных количеств Cu в состав катализатора, причем при применении как кислого, так и щелочного модифицирующих растворов на поверхности катализатора образуются два типа диссимметрических кластеров, обладающих близкими энантиоселективными свойствами. На основании этого можно полагать, что медь не оказывает лигандного эффекта в Cu-Ni-катализаторах и не изменяют свойства диссимметрического кластера, а ее введение лишь изменяет число таких кластеров.

Согласно [1], диссимметрический кластер располагается на определенных местах поверхности, что позволяет осуществлять с минимальными стерическими препятствиями контакты между металлом, модификатором и субстратом. Такими местами могут быть ступеньки на кристаллографических гранях металла, что объясняет высокую чувствительность асимметрической гидрогенизации к структуре активной поверхности катализатора и, в частности, к величине кристаллитов металла. Это подтверждается зависимостью p от температуры реакции и от концентрации водорода в восстановительной атмосфере при восстановлении оксидов (уменьшение отношения $H_2 : He$ с 1 до 0,1 повышает p с 11 до 19%), поскольку эти факторы влияют на скорость формирования Ni-Cu металлического катализатора, его фазовый состав, структуру поверхности и размер частиц металла, а отсюда и на стерические препятствия и на величину оптического выхода.

Из зависимости величин p , v и w от состава Ni-Cu-катализаторов следует, что центры энантиоселективного гидрирования содержат в 4 раза больше активных образований (атомов, кластеров), чем центры неселективного гидрирования [52]. При этом принимается, что на энантиоселективных центрах образуется только один энантиомер.

Диссимметрические Ni-Co-катализаторы исследовались в ряде работ [53, 54]. На скелетном Со-катализаторе, модифицированном ВК, оптический выход в гидрировании ЭАА не превышал 5–8% (см. [1]). В то же время было найдено, что интерметаллические соединения (ИМС), (например, $LnNi_5$), модифицированные ВК, обнаруживают значительную энантиоселективность в этой реакции лишь после введения в их состав кобальта (при этом значение p достигает 52% [55] и выше). Можно было полагать, что введение Со способствует сегрегации Ni на поверхности ИМС, увеличивая тем самым энантиоселективность катализатора. Поэтому представляло интерес исследовать влияние генезиса Ni-Co-ВК-катализаторов разного состава на их энантиоселективные свойства в реакции гидрирования ЭАА. С этой целью были исследованы порошковые Ni-Co-катализаторы, полученные разложением ацетатов или нитратов Ni и Со при 450° С и восстановлением образующихся при этом смешанных оксидов при 350° С в токе H_2 или H_2+He в течение 1,5 ч. Модифицирование проводилось 5%-ным раствором ВК при рН 4,5–5,0 [56, 57]. Гидрирование ЭАА осуществлялось при 20–80° С, 25–100 атм в растворе этилацетата с добавкой уксусной кислоты [56]. В исследованных условиях катализатор Со-ВК не проявлял энантиоселективности, однако при введении в состав катализатора 20% Ni оптический выход достигал 3,6%, при введении 50% Ni $p=6,3$ [53], а при введении 80% Ni $p=9–15\%$ [57]. Изменение условий приготовления катализаторов не приводит к улучшению их энантиоселективных свойств, в то время как изменение рН модифицирования и природа растворителя, использующегося при гидрировании, существенно сказывается на величинах p и y .

Были найдены условия (120° С, 110 атм), при которых увеличение содержания Ni- в Ni-Co-катализаторах до 50% повышало оптический выход до 46–50% [58] (для Ni-ВК-катализаторов в этих условиях $p=65\%$ при конверсии ЭАА, близкой к 100%). Это показывает, что, как и в случае

Ni-Cu-катализаторов, ответственным за асимметрическое гидрирование является, в основном, Ni-компонент катализатора, поэтому даже небольшое увеличение его содержания в Ni-Co-катализаторах резко повышает их энантиоселективность.

Таким образом, система Ni-Co по своему энантиоселективному действию существенно отличается от соответствующих ИМС на основе La, Ni и Co, в которых, наоборот, увеличение содержания Co, а не Ni (например, в ряду LaNi_3Co_2 — LaNi_2Co_3 , отвечающих системам 67% (60% Ni — 40% Co)/La и 67% (40% Ni — 60% Co)/La)³ приводит к увеличению оптического выхода в гидрировании ЭАА.

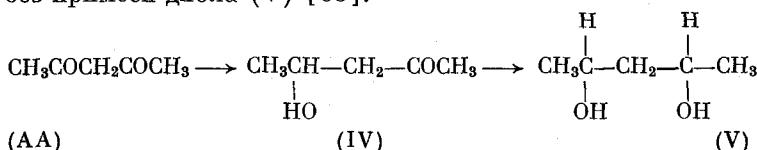
Ni-Co-Катализаторы были испытаны в практически важной реакции гидрирования равновесной смеси ментон—изоментон (70 : 30) в изомерные ментолы. На немодифицированных Ni-, Co- и Ni-Co-катализаторах реакция протекает лучше всего в водной среде, при этом конверсия достигает 99% [59]. Максимальный выход рацемического ментола (40–44%) получен на Ni- и Ni-Co-катализаторах в щелочной среде. Модификация этих катализаторов раствором ВК снижает скорость и избирательность реакции, хотя в гидрировании ЭАА образцы модифицированных катализаторов проявили высокую энантиоселективность: на Ni-BK $p=65\%$, а на (90% Ni — 10% Co)-BK $p=54\%$ [60].

При гидрировании этой же смеси на Co-BK-катализаторе удается получить до 80% труднодоступного неоизоментола [61], тогда как на катализаторах: Ni, Pd, Rh и хромит меди при гидрировании в газовой и жидкой фазах неоизоментол не образуется [62].

Нанесенные диссимметрические катализаторы на основе Ni представляют определенный интерес, поскольку они дают возможность исследовать асимметрическую адсорбцию модификатора и субстрата на поверхности катализатора методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул и выяснить ряд вопросов теории сильного взаимодействия металл — носитель. Как указывалось выше, диссимметрические нанесенные катализаторы менее эффективны, чем скелетные (см. [1]), особенно при нанесении на Al_2O_3 и лишь повышением содержания металла на носителе (до 50% для Ni) [16, 63] или подбором особых условий приготовления (см. ниже) удается получить энантиоселективный катализатор [17].

Это можно объяснить, как и в случае массивных катализаторов, влиянием увеличения размера кристаллитов [63] или диффузией ВК в порах при модификации катализатора [64]. Для строгого доказательства влияния размеров кристаллитов на энантиоселективность необходимо изменять размер кристаллитов при постоянной степени заполнения поверхности носителя металлом. Кроме того, известно, что помимо среднего размера кристаллитов важную роль играет и распределение кристаллитов по размерам, так как меньшие по размерам кристаллиты обусловливают большую активность, но меньшую энантиоселективность.

Впервые биметаллический нанесенный на носитель аэросил Ni-Cu-BK-катализатор, активный в асимметрической гидрогенизации ацетилацетона (AA), был описан в [65]. Найдены условия, в которых процесс гидрогенизации идет селективно с образованием только $R(-)$ -кетола (IV) с $p=9,1\%$ без примеси диола (V) [65].



³ Такая запись состава катализатора означает содержание 67% металла (60% Ni и 40% Co) на поверхности La.

Катализаторы (Ni-Cu-BK)/аэросил и Ni-BK/аэросил были исследованы и в гидрировании ЭАА [65]. Найдено, что с ростом содержания Ni на носителе величина оптического выхода и скорости образования избытка (–)-ЭОБ (w) растут, а скорость образования рацемата ЭОБ v_p ($v_p = v - w$) проходит через максимум (рис. 5). Это объясняется тем, что увеличение содержания Ni на носителе сопровождается увеличением общей поверхности немодифицированной части металлической фазы. При увеличении содержания Ni площадь поверхности начинает убывать в результате укрупнения частиц Ni за счет мелких кристаллитов Ni, малоактивных в асимметрической гидрогенизации. Это было показано как для Ni [66], так и

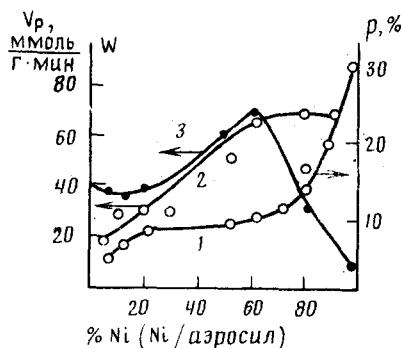


Рис. 5

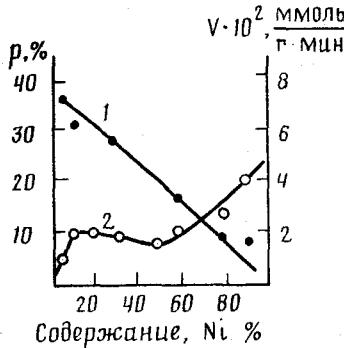


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость оптического выхода p (1), скорости образования избытка (–)-ЭОБ w (2) и скорости образования рацемата ЭОБ v_p (3) от содержания Ni в Ni-BK/аэросил-катализаторах при гидрировании ЭАА [65]

Рис. 6. Зависимость скорости гидрирования (кривая 1) и оптического выхода (кривая 2) от содержания Ni на носителе при гидрировании ЭАА на Ni-BK/аэросил-катализаторе [67]

для Ru-BK-катализаторов [1]. Таким образом, оптический выход (немалый в случае разбавленных катализаторов) возрастает при увеличении содержания металла на поверхности носителя [43]. Этим можно объяснить высокую эффективность катализаторов с большим содержанием металла на носителе [16]. Влияние природы носителя также существенно сказывается на энантиоселективности действия катализатора. Так, для катализаторов Ni/носитель (1 : 1), активных в энантиоселективной гидрогенизации МАА, найдено уменьшение оптического выхода в ряду следующих носителей (в скобках p , %): без носителя (57) > SiO₂ (56,2) > цеолит-Y (45,6) > Al₂O₃ (43,7) > кизельгур (29,1) > MgO (6,1) > TiO₂ (3,1). В этом же ряду растет степень взаимодействия Ni с носителем, что препятствует росту больших кристаллитов Ni при восстановлении катализатора, повышающих энантиоселективность реакции [43].

В [67] были исследованы катализаторы, полученные пропиткой носителей (силикагеля, аэросила (120 м²/г) и кизельгура (7,8 м²/г)) раствором солей, и восстановленные в токе H₂ при 380° С. Было установлено, что энантиоселективность таких катализаторов зависит от природы носителя, убывая от 9% до 0 в следующем ряду носителей: аэросил > кизельгур > силикагель. В этом же ряду убывает и средний размер частиц Ni (\bar{D}): 22, 17, 12 нм соответственно. Введение в катализатор 5% Ni/аэросил уже 5% Cu приводит к уменьшению \bar{D} до 2–3 нм, что вызывает снижение p с 4,1 до 3,3%.

При увеличении содержания Ni на носителе от 10 до 60% значение \bar{D} возрастает от 8–11 до 120 нм. Такое увеличение \bar{D} почти не влияет на p , однако при дальнейшем увеличении содержания Ni величина p растет, а скорость гидрирования падает (рис. 6). То, что металлический порошковый Ni-катализатор в исследованных условиях приводит к ЭОБ с $p=50–60\%$, показывает сложный характер зависимости величины p , рост которой нельзя связывать только с ростом кристаллов Ni. Нанесение Ni на носитель приводит к повышению дисперсности металлической фазы и снижению p . Такой «ингибирующий» эффект носителя (аэросила) наблюдается вплоть до содержания Ni 80%.

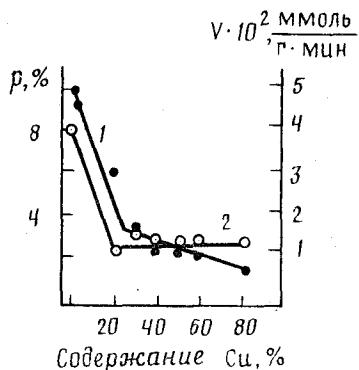


Рис. 7. Зависимость общей скорости гидрирования (кривая 1) и оптического выхода (кривая 2) при гидрировании ЭАА на Ni-Cu-BK/аэросил-катализаторах от содержания в них Cu [67]

В случае катализаторов Ni-Cu/аэросил (рис. 7) величины p и v резко падают при введении уже небольших количеств Cu. Этот эффект наблюдался ранее [68] и для массивных (порошковых) Ni-Cu-BK-катализаторов. Это можно объяснить тем, что Cu в данных условиях неактивна в гидрогенизации ЭАА, но способствует увеличению дисперсности металлической фазы. ИК-Спектральные исследования нанесенных Ni-Cu-BK-катализаторов позволили получить данные о координационном взаимодействии металлической фазы с молекулой модификатора. ИК-Спектры адсорбированных BK и AA на катализаторах 20% (Ni-Cu)/аэросил переменного состава Ni-Cu показали, что при взаимодействии BK с Ni-Cu-фазой имеет место адсорбция обеих COOH-групп винной кислоты, но в неравной степени. Это следует из зависимости спектральных характеристик Ni-Cu-катализаторов от их состава, причем наименее ковалентный характер связи BK с металлами наблюдается для Ni-Cu-катализаторов состава 1:1 [36, 69, 70]. Близость частот колебаний COO⁻ в областях 1600 и 1400 см⁻¹ для катализаторов, модифицированных при pH 5 и 10 указывает на близкий характер координации COO⁻ в обоих случаях с металлической фазой, что и приводит к близким величинам p (например, при гидрировании ЭАА) [68]. Существенные различия в спектрах BK, адсорбированной на Ni (1751, 1275 см⁻¹), наблюдаются, если обработку винной кислотой поверхности Ni проводить в присутствии NaBr, в последнем случае BK адсорбируется в виде карбоксилат-ионов (1416 и 1257 см⁻¹) [71].

В ряде работ [72–77] исследовались биметаллические нанесенные диссимметрические катализаторы на основе рутения. Имению на примере скелетных Cu-Ru-катализаторов, модифицированных BK, впервые была показана возможность применения диссимметрических биметаллических катализаторов в энантиоселективном гидрировании [72].

Поскольку Cu не адсорбирует H₂, величина площади поверхности Ru в этих катализаторах могла быть определена электрохимически из кривых заряжения по адсорбции H₂ гальваностатическим и потенциодинамическим методами в среде KOH и H₂SO₄ [73].

Гидрирование ЭАА в жидкой фазе на Cu-Ru-BK протекает энантиоселективно, но p падает с 17–20% для чистой Cu до 0,6% при введении уже 0,5% Ru в катализатор, а затем возрастает до 2,5% на Ru-BK-катализаторе (с повышением давления H_2 величина p несколько увеличивается [74]). С ростом содержания Ru размер кристаллитов сначала увеличивается, а затем убывает, при этом удельная поверхность растет [75]. Этими опытами было впервые показано влияние размера кристаллитов металлического катализатора на энантиоселективность [1], что было подтверждено затем в ряде работ [28, 66].

Исследование нанесенных катализаторов 10% (Cu-Ru)/аэросил при разном соотношении Cu/Ru в жидкокомпозитном гидрировании ЭАА (90°С, 100 атм) показало, что существует антибатная связь v и p , причем при отношении Ru : Cu = 4 : 6 величина p падает с 4% почти до нуля, а v при этом линейно возрастает [76, 77]. В этих же условиях катализатор Cu-BK/аэросил асимметрически не гидрирует ЭАА (в то время как скелетный Cu-BK-катализатор дает (–)-ЭОБ с $p=17\%$ [78]), а энантиоселективность проявляют лишь Cu-Ru-BK-катализаторы с соотношением Ru : Cu = 4 : 6, что указывает на синергизм энантиоселективного действия Ru-Cu-катализаторов в результате активации Cu в смешанном катализаторе в определенном интервале составов Cu-Ru.

Это предположение о проявлении энантиоселективной активности именно атомами Cu в Cu-Ru/аэросил-катализаторах согласуется с характерной для скелетного Cu-BK-катализатора зависимостью p от pH модифицирующего раствора. Оптически активный R (–)-ЭОБ с $p=12\%$ получается при модифицировании Cu-катализатора только в области pH 3–7 с максимумом p при pH 5 [68].

Характерно, что в случае Cu-Ru-катализаторов величина p как и для Ni-BK-катализаторов, зависит от общего содержания металла на носителе (при постоянном отношении Ru/Cu, равном 2 : 8). Повышение содержания металла с 5% (Cu+Ru) до 15% снижает p с 25 до 4%, а при дальнейшем увеличении содержания металла величина p падает до нуля, при сохранении, однако, достаточно высокой общей скорости гидрирования. Полученные данные можно рассматривать как указание на то, что на поверхности биметаллического катализатора имеется два рода центров: малоактивных, но стереоспецифичных Cu-центров и высокоактивных, но нестереоспецифичных Ru-центров. Несмотря на отсутствие взаимной растворимости этих двух металлов в нанесенных катализаторах Cu и Ru находятся в тесном контакте, возможно, в виде биметаллических кластеров (согласно [79]).

В скелетных Cu-Ru-BK-катализаторах Cu влияет на Ru, но обратного действия Ru на Cu не наблюдается, что объясняется различием структур, нанесенных и скелетных катализаторов. В последних образуется структура, предполагающая покрытие фазы Cu фазой Ru. Сопоставление данных, полученных для Ru-SiO₂ и Ru/Al₂O₃ катализаторов показывает влияние носителей на активность катализаторов и их адсорбционную способность по отношению к водороду.

При исследовании скелетного Ru, содержащего после выщелачивания сплава Ru-Al примесь байерита (Al/OH₃), установлено, что металлический Ru взаимодействует с гидратированным Al₂O₃, причем атомы Ru располагаются вблизи OH-групп байерита, что обеспечивает высокую дисперсность Ru и возможность хирального модифицирования катализатора при обработке его BK [80], тогда как Ru/Al₂O₃ практически не подвергается хиральному модифицированию [1]. Эти выводы сделаны на основании изучения спиловера водорода на этих катализаторах. В скелетных рутениевых катализаторах достигается более равномерное распределение частиц металла и OH-групп и более тесное их взаимодействие по сравнению

с нанесенными катализаторами. Этим объясняется возможность хирального модифицирования первых [80].

В связи с обнаруженной небольшой асимметризующей активностью биметаллических катализаторов на основе рутения представляло интерес исследовать другие биметаллические системы, содержащие металлы VIII группы, в частности палладий.

Были получены и исследованы в реакции гидрирования ЭАА скелетные Cu-Pd-катализаторы разного состава. Катализаторы получались выщелачиванием сплава Cu-Pd-Al (70% Al), они содержали фазы Cu, Pd, их твердый раствор и байерит (до 40÷58%). Увеличение содержания Pd с 5 до 100% аддитивно повышает скорость гидрирования ЭАА (100° С, 100 атм) [81]. Более сложная взаимозависимость активности и энантиоселективности наблюдается в области малых добавок Pd (до 5% Pd). В интервале 1—5% Pd величины w и p проходят через максимум [82]. Электрохимическое исследование катализаторов методами кривых заряжения

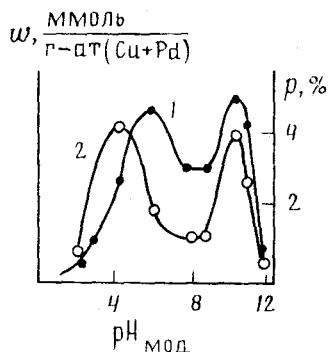


Рис. 8. Зависимость скорости образования избытка $R(-)$ -ЭОБ (кривая 1) и оптического выхода (кривая 2) от pH раствора (+)-винной кислоты при модифицировании (2,7% Pd — 97,3% Cu)-катализатора [82]

и $i\phi$ -кривых позволило определить количество H_2 , адсорбированного на катализаторе. Кривая зависимости отношения $H/(Pd+Cu)$ от содержания Pd (%) для катализаторов с содержанием Pd менее 10% отклоняется от линейной, обнаруживая уменьшение адсорбции водорода на катализаторах этого состава. Это объясняется [81] экранированием фаз Pd (или сплава Cu-Pd) фазой Cu, что подтверждается и результатами энантиоселективного гидрирования. Только катализаторы, содержащие меньше 5% Pd, проявляют энантиоселективность в гидрировании ЭАА, причем при увеличении количества Pd от 1 до 5 ат.% величина p падает с 9 до 1%.

В [82] было установлено наличие двух оптимальных областей pH модифицирующего раствора: при pH 5 и 10 величины p были равны соответственно 4,1 и 4,6% (в гидрировании ЭАА на Cu-Pd-BK-катализаторе, содержащем 2,7% Pd) (рис. 8).

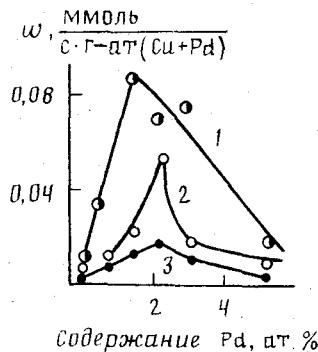
Проведение реакции гидрирования ЭАА в растворе этанола может несколько повысить p , как, например, это наблюдалось в случае Co-BK-катализаторов [83], однако для Cu-Pd-BK-катализаторов это влияние растворителя оказалось несущественным: величина p оставалась в пределах 2—3%, возрастала лишь общая скорость гидрирования. Следует отметить, что вопреки данным [64], скорость гидрирования чистого ЭАА на модифицированном и немодифицированном Cu-Pd-катализаторах оказались близкими, тогда как скорость гидрирования ЭАА в этаноле на модифицированном катализаторе превышает скорость его гидрирования на немодифицированном катализаторе.

С изменением содержания Pd в Cu-Pd-BK-катализаторах величины p и w проходят через максимум, приходящийся на 2% Pd (рис. 9), причем при переходе от скелетного Cu-BK к Cu-Pd-BK величина p падает с 15 до 4—5%.

Таким образом, как и в случае Cu-Ru-катализаторов, здесь наблюдается отклонение от аддитивности при введении малых количеств Pd в Си-катализатор. При содержании Pd до 5% удельная скорость, отнесенная к 1 м² поверхности Pd-фазы, возрастает в ~150 раз по сравнению со скоростью гидрирования на чистом Pd. Это можно рассматривать как указание на то, что в биметаллическом катализаторе резко изменяются свойства меди при ее промотировании палладием, причем она приобретает способность гидрировать ЭАА и вносит свой вклад как в общую скорость, так и в скорость энантиоселективного гидрирования.

Сравнение различных диссимметрических катализаторов, содержащих медь, например Cu-Pd и Cu-Ru, обнаруживает их существенные различия. Если в случае Cu-Ru-BK наличие уже 0,1–0,5% Ru вызывает почти полное подавление энантиоселективности, то в Cu-Pd-BK-катализаторах такое-

Рис. 9. Зависимость скорости образования избытка R(-)-ЭОБ от состава Pd-Cu-катализаторов в этаноле (кривая 1) и без растворителя (кривые 2, 3), при pH_{мод} 4, 5 (кривые 1, 2) и pH_{мод} 10, 5 (кривая 3) при гидрогенизации ЭАА [82]



подавление наблюдается при введении лишь более 5 ат. % Pd. Общая активность Cu-Ru-катализаторов растет с ростом содержания Ru, тогда как на Cu-Pd обнаруживается синергизм каталитического действия, который может быть связан с различием в строении активной фазы и обусловлен проявлением лигандного эффекта [81, 82]. Аналогичный эффект был обнаружен и для скелетных Cu-Ru-BK-катализаторов. Сопоставление Cu-Pd и Cu-Ru-катализаторов путем исследования электрохимическим методом адсорбции на них H₂ показало, что с ростом содержания Cu в катализаторах уменьшается прочность связей Ru—H и Pd—H. Максимум на *φ*-кривых смещается в сторону меньших потенциалов при введении в Ru- или Pd-катализатор меди, что свидетельствует об их электронном взаимодействии, т. е. о лигандном эффекте [84].

В отличие от строения фазы Cu-Ru-катализаторов, для которой принята сэндвичевая структура (поверхность покрыта преимущественно атомами Ru), поверхность Cu-Pd, согласно электрохимическим данным [82], при содержании Pd<5%, обогащается медью, что способствует образованию кластеров Cu-Pd, обеспечивающих синергизм каталитического действия такого катализатора за счет лигандного эффекта. Это приводит к изменению состояния атомов Cu, следствием чего может быть не только их высокая каталитическая активность, но и своеобразная зависимость *p* от pH модифицирования.

В работе [85] были изучены нанесенные на аэросил марки А-300 и на γ-Al₂O₃ медно-палладиевые (МПК) и никель-палладиевые катализаторы (НПК). Катализаторы получали пропиткой носителя растворами солей Cu²⁺, Pd²⁺ и Ni²⁺, Pd²⁺, восстановлением в токе H₂/He (1:10) при 360°C с последующим модифицированием при pH 5 и 50°C раствором BK (метод А) или модифицированием восстановленных катализаторов Cu/SiO₂ и Ni/SiO₂ раствором (PdCl₂+BK) (метод Б).

Установлено, что асимметрическое гидрирование с *p*=1,6% протекает лишь на МПК, полученных по методу Б, но не А, что связано, по-видимо-

Таблица 2

Активность и энантиоселективность модифицированных ВК нанесенных катализаторов в гидрировании ЭАА [85]

| Катализатор | Оптический выход, <i>p</i> , % | Активность <i>A</i> ·10 ² , ммоль/(г кат·мин) |
|---------------------------------|-----------------------------------|---|
| 10% Pd/SiO ₂ | 0 | 18 |
| 10% Ni/SiO ₂ | 7,1 | 9 |
| (2% Pd—8% Cu)/SiO ₂ | 0 | 5 |
| (1% Pd—10% Cu)/SiO ₂ | 1,6 | 5 |
| (1% Pd—9% Ni)/SiO ₂ | 7,0 | 8 |
| (1% Pd—10% Ni)/SiO ₂ | 4,6 | 11 |

му, с наличием на поверхности катализатора ионов Pd²⁺, способных к комплексообразованию с ВК. В случае НПК, независимо от способа получения (А или Б), обнаруживается энантиоселективность с *p*=7 и 4,6% соответственно. Следует отметить, что в изученных условиях и Ni-катализатор: 10% Ni-BK/SiO₂ также обладал невысокой энантиоселективностью: (табл. 2), а замена SiO₂ на Al₂O₃ во всех случаях полностью ингибировала асимметрическую активность катализатора.

IV. ДИССИММЕТРИЧЕСКИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Многокомпонентные металлические катализаторы гидрогенизации — интерметаллические соединения (ИМС) редкоземельных элементов (РЗЭ) с Ni, Co, Cu и другими *d*-металлами и их гидриды — представляют интерес для асимметрического катализа в качестве моделей кластеров, аналогично биметаллическим системам.

Были исследованы ИМС, обогащенные никелем двух структурных типов: LnM₃ и LnM₅ [65]. Сравнение LnNi₅-катализаторов (Ln=La, Sm; Gd, Ce, Pr, Nd) с Ni-катализаторами, нанесенными на оксиды тех же РЗЭ, показали высокую активность ИМС и их гидридов в гидрогенизации пропилена, причем наибольшую активность (1 атм, 100° С) проявляет LaNi₅ [86], а наименьшую — CeNi₅ [87]. Удельная активность гидридов ИМС, например LaNi₅, LaCo₅, в 10 раз превышает активность нанесенного катализатора 5% Ni/CeO₂ [88]. При этом каталитическая активность тем выше, чем ниже равновесное давление водорода в системе ИМС—H₂, т. е. чем стабильнее гидрид [89], что было показано для ИМС ряда LnNi₅ (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm) и для La_(1-x)Pr_xNi₅ [89—91].

По данным РФЭС и магнитных измерений, в ходе реакции на гидридах ИМС происходит сегрегация Ni и обогащение им поверхности, причем отношение Ni/La с 5 повышается до 6. Однако обычные металлические катализаторы, например Ni/CeO₂, Ni-металлический, скелетный Ni — мало активны в этих условиях. Это указывает, что гидриды ИМС можно рассматривать как новый класс гидрирующих катализаторов, обладающих высокой активностью, несмотря на малую удельную поверхность [87, 92, 93]. Высокая активность интерметаллических соединений РЗЭ может быть связана с их способностью образовывать гидриды с высокой величиной энергии связи ИМС—углерод, значительно превышающей величины энергии связи металл—C для Ni-, Pt-, Pd-катализаторов. Вычисленные согласно мультиплетной теории катализа [26] величины энергий связи (LnH₃)—C (для Ln=La, Pr, Gd, Lu) составили соответственно 56,7; 34,3; 34,8 и 50,3 ккал/моль [94].

Замена части атомов Ni на Co приводит к более стабильным гидридам с большей энергией связи ИМС—H, причем наибольшую активность в гидрировании пропилена проявляет система LaNi_{5-x}Co_x—гидрид при *x*=2;

для этой системы наблюдается наибольшая плотность водорода в решете $\text{LaNi}_3\text{Co}_2\text{-H}_4$ [95]. Аналогичная картина найдена и для $\text{LaNi}_{5-x}\text{Cu}_x\text{H}_4$, для которых, в согласии с мультиплетной теорией катализа [26], наибольшая каталитическая активность отвечает оптимальной стабильности гидрида: прочность связи ИМС– H_x растет с ростом величины x , а свободная энергия системы ΔG уменьшается с 1,46 ($x=1$) до $-0,63$ ($x=3$); дальнейшее снижение ΔG приводит к уменьшению каталитической активности [96]. В гидрировании проявлены активны и другие системы $\text{LnNi}_{5-x}\text{M}_x$ и их гидриды, где $\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$, а $\text{M}=\text{Al}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ [57].

В [97] впервые было найдено, что гидриды ИМС, такие как $\text{LaNi}_5\text{-H}_6$ и $\text{La}_{1/2}\text{Pr}_{1/2}\text{Ni}_5\text{-H}_5$, обработанные раствором (+)-винной кислоты при $\text{pH } 4,8$, обнаруживают энантиоселективность в гидрировании ЭАА при 80°C и 100 атм в $R(-)$ -ЭОБ с $p=9,8$ и 5,7% соответственно. Однако для катализатора 5% Ni/CeO_2 , модифицированного в тех же условиях, был найден близкий асимметрический эффект ($p=5,7\%$). Это могло указывать на то, что ответственным за энантиоселективные свойства катализатора на основе ИМС является Ni , который в результате сегрегации обогащает поверхность ИМС и образует при модифицировании винной кислотой диссимметрические кластеры. Однако против такой точки зрения говорит тот факт, что обогащение ИМС лантаном, например в случае La_3Ni , будет затруднять сегрегацию Ni и влиять на каталитические свойства (частичная замена La на Pr приводит вообще кdezактивации катализатора [98]). Найдено, что исходный La_3Ni , будучи модифицирован ВК, проводит асимметрическое гидрирование ЭАА с $p=11,9\%$, тогда как ферромагнитный образец с величиной удельной намагниченности насыщения $\delta=0,6 \pm 0,75$, в котором происходит значительная сегрегация Ni в результате предварительной обработки образца, не активен в энантиоселективном гидрировании [99].

Замещение части атомов Ni в LaNi_5 на другие металлы приводит к образованию парамагнитных ИМС и их стабилизации. Так, LaNi_5 образует наименее устойчивый, а ИМС типа $\text{LaNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ более устойчивый гидриды [99, 100]. В соответствии с мультиплетной теорией гетерогенного катализа наибольшей каталитической активностью будет обладать каталитическая система с оптимальными величинами энергий связей между катализатором и атомами молекулы субстрата. Действительно, наибольшую каталитическую и энантиоселективную активность в ряду ИМС $\text{LaNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ обнаружил $\text{LaNi}_3\text{Cu}_2\text{-H}_{3,7}$ ($p=15,6\%$), занимающий по стабильности промежуточное место между LaNi_5 и LaNiCu_4 [100]. Таким образом, изоструктурное замещение одного или двух атомов Ni на Cu в LaNi_5 приводит к более эффективным диссимметрическим катализаторам. Аналогичным образом в Ni-Cu -катализаторах, модифицированных ВК [102], увеличение содержания Cu до 30 ат.% дает максимальный p (в LaNi_3Cu_2 содержание Cu составляет 28,7% и p достигает 17% [100]). Это показывает, что каталитической и энантиоселективной активностью обладают именно гидриды ИМС в целом, а не отдельная фаза Ni , выделяющаяся при сегрегации [101].

Влияние pH модифицирующего раствора ВК на величину p также подтверждает участие в образовании комплекса с ВК всего кластера ИМС, т. е. всех его компонентов. Так, для ИМС типа LaNi_4Cu оптимальная величина pH равна 5, тогда как для SmNi_4Cu и GdNi_4Cu оптимальным значением pH является $\text{pH } 9$. Модифицирование при $\text{pH } 9$ ИМС состава LnNi_3Cu_2 , где $\text{Ln}=\text{La}; \text{La}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}$ и $\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}$ приводит, в соответствии с величинами констант устойчивости комплексов $\text{Ln}-\text{VK}$, к повышению оптического выхода p от 4,4 к 6,1 и 9,9% соответственно. Давление водорода и температура реакции также влияют на p . На наиболее активном ИМС состава $\text{LaNi}_4\text{Cu-H}_{6,3}$ получены значения $p=11,5\%$ при 80°C и 40 атм; 17% при 80°C и 80 атм; 9,7% при 40° С и 80 атм [101].

Таким образом, диссимметрические свойства интерметаллических катализаторов определяются как отношением Ni/Cu в кристаллической решетке гидрида, так и природой кластера, включающего и атомы РЭ разной природы. Наиболее эффективные катализаторы были получены [95, 103] при введении кобальта в матрицу гидрида LaNi₅. Такие катализаторы обладают большей энантиоселективностью и каталитической активностью, чем LaNi_{5-x}Cu_x-катализаторы. Для гидрида LaNi₄Co-H_{3,5} величина p (26,6%) более чем в 2 раза выше, чем для LaNi₅ ($p=12\%$) и для ИМС, содержащих Cu.

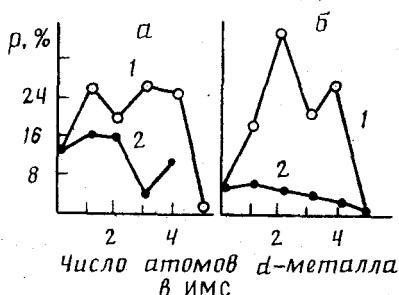


Рис. 10

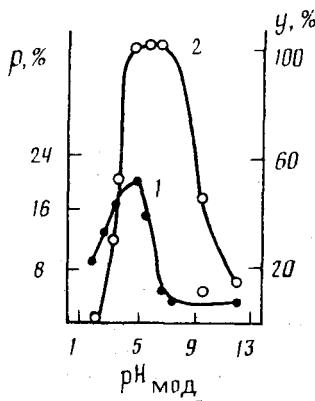


Рис. 11

Рис. 10. Зависимость оптического выхода (а) и степени превращения (б) в гидрогенизации ЭАА от числа атомов М в решетке интерметаллида LaNi_{5-x}M_x (M=Co (1) и Cu (2), pH_{mod} 4,5, условия гидрирования: 80°C, 80 атм, 7 ч) [103]

Рис. 11. Зависимость оптического выхода (1) и степени конверсии (2) на LaNi₃Co₂-H_{3,5} от pH модифицирующего раствора (+-винной кислоты) [103]

На рис. 10 приведена зависимость величины p от числа атомов Со в ИМС типа LaNi_{5-x}Co_x. Для сравнения приведены соответствующие данные для LaNi_{5-x}Cu_x. Как видно, для обоих типов катализаторов наблюдается экстремальная зависимость оптического выхода и степени превращения ЭАА от числа атомов Со или Cu, замещающих Ni в LaNi₅ [103]. Если при введении Cu в LaNi₅ оптический выход не превышал 17%, то при введении Со он повышался до 30%, а при модифицировании LaNi₃Co₂ раствором ВК при pH 4,5 с добавкой триметилуксусной кислоты возрос до 45% [104, 105]. Следует отметить, что введение в модифицирующий раствор NaBr, очень эффективного для скелетного Ni [18], почти не оказывает влияния в случае ИМС, что указывает еще раз на особые свойства ИМ-катализаторов [104].

При введении в LaNi₅ вместо Со других металлов, таких как Mn, Cr, Ti, V, Al, повышается стабильность соответствующих гидридов, но снижается их энантиоселективность. Лишь при введении Mn и Cr (LaNi₄Mn-H₃ и LaNi₄Cr-H_{2,5}) наблюдается заметная асимметрическая активность ($p=20$ и 16%) [104].

Интересные результаты получены при частичной замене Со в LaNi_{5-x}Co_x-H_n на Cu [106]. При этом снижается как общая каталитическая, так и энантиоселективная активность катализатора, наибольшая она у системы LaNi₂Co₂-H ($p=52\%$) [55].

| Гидрид интерметаллида | <i>y</i> , % | <i>p</i> , % |
|---|--------------|--------------|
| LaNi ₃ Co ₂ -H _{3,5} | 100 | 52 |
| LaNi ₃ CoCu-H _{5,7} | 96 | 9 |
| LaNi ₂ Co ₂ Cu-H | 20 | 27 |
| LaNi ₂ CoCu-H _{3,8} | 30 | 17 |
| LaNiCo ₂ Cu ₂ -H _{3,6} | 12 | 13 |

Интерметаллические катализаторы без Ni — малоактивны: последовательное и полное замещение Ni на Co приводит к резкому снижению катализической и асимметрической активности. Частичное введение атомов Cu в LaCo₅ не приводит к увеличению активности [106].

Наибольшая величина *p* (до 60%) найдена для LaNi_{5-x}M_xM_y системы, содержащей Co и Cu. Такое асимметризующее действие объясняется образованием разнометалльных комплексов [LaM_xM_y-ВК] [107].

Такая особенность поведения существенно отличает ИМ-катализаторы от биметаллических Ni-Co-катализаторов, модифицированных в тех же условиях, что и ИМС, для которых с ростом содержания Ni величина *p* неизменно возрастает.

Согласно [108], асимметрическая активность в гидрировании ЭАА и АА убывает в ряду модифицированных ВК и аминокислотами металлических катализаторов: Ni—Cu—Co, причем для Co величина *p* не превышает 5–8%. Поэтому можно было ожидать, что и ИМС, содержащие Ni и Cu, будут энантиоселективнее, чем содержащие Ni и Co. Однако полученные данные показывают, что, наоборот, Ni₃Co-ИМС активнее, чем Ni₃Cu-ИМС. Это можно объяснить тем, что Ni и Co не сегрегируют в значительной степени на поверхности ИМС, иначе бы энантиоселективность катализатора определялась природой металла, сегрегировавшего на поверхность катализатора. Катализическая и энантиоселективная активности ИМС скорее определяются природой кластера, в который входят атомы трех разных металлов: Ln, Ni и Co (или Cu).

Модифицированные в оптимальной области pH ИМ-катализаторы в меньшей степени разрушаются в ходе катализа, что подтверждено контролем за их ферромагнитными свойствами (контроль осуществлялся с помощью метода Фарадея). Следовательно, более высокая величина *p* свойственна тем гидридам, которые в меньшей степени разрушаются в ходе модификации и гидрирования. Кроме того, катализические свойства зависят и от прочности связи ИМС—Н. Введение Co в ИМС повышает прочность связи ИМС—Н и увеличивает стабильность гидрида. Особенно это относится к LaNi₃Co₂, для которого найдены максимальные значения магнитного момента, максимальная плотность атомов водорода в решетке гидрида и оптимальные величины энергии связи ИМС—Н [95].

Зависимость *p* от pH модифицирующего раствора ВК имеет тот же экстремальный характер, что и зависимость, наблюдавшаяся для модифицированных Cu- и Co-металлических катализаторов [102, 109]. На рис. 11 показана зависимость *p* и *y* от начального значения pH модифицирующего раствора ВК для LaNi₃Co₂- и LaNi₃Cu-катализаторов [103]. Это указывает на идентичность образующихся на поверхности катализаторов тартратных комплексов металлов, входящих в диссимметрический центр (см. [1]).

На комплексообразование на поверхности ИМС при их модификации, помимо асимметрического эффекта в реакции гидрирования, указывает также повышение pH раствора ВК в ходе модификации и выделение водорода при модификации гидрида. При этом часть компонентов LaNi₃CoCr-H_{4,2}-катализатора переходит в раствор (особенно La) и поверхность ИМС обогащается Ni. Ниже приведены данные по составу поверхностного слоя, полученные с применением РФЭ-спектроскопии [13].

| Гидрид интерметаллида | La | Ni | Co | Cr |
|---|------|------|------|------|
| ИМС (исходное) | 14,7 | 60,0 | 15,8 | 9,5 |
| ИМС-гидрид | 17,5 | 64,6 | 7,9 | 10,0 |
| ИМС-Н _{4,2} после модифицирования, при pH 4,5 | 8,3 | 65,2 | 7,8 | 18,7 |
| То же, при pH 7,0 | 22,3 | 44,5 | 12,2 | 21,2 |
| Объемный состав исходного гидрида LaNi ₃ CoCr-H _{4,2} | 32,3 | 40,9 | 13,7 | 12,1 |

Замена La на Sm или Gd в LaNi₃CoCr-H_{4,2} приводит к резкому падению каталитической и энантиоселективной активности катализатора, что указывает на вхождение в диссимметрический кластер помимо *d*-металлов и атомов РЭЭ.

Уменьшение *p* может быть связано с ростом прочности тартратных комплексов в случае ИМС, содержащих Sm и Gd, по сравнению с ИМС на основе La [101]. Замещение La в LaNi₅-H₄ на другие РЭЭ (Pr, Sm, Gd) [60] приводит к уменьшению стабильности соответствующего гидрида, а это вызывает необходимость значительного увеличения давления водорода, необходимого для гидридообразования при приготовлении гидрида ИМС. Наоборот, замещение Ni в LaNi₅-H₄ на другие атомы других переходных металлов упрочняет связь ИМС-Н. Поэтому катализаторы на основе наиболее стабильных гидридов, таких как LaNi₅M с M=Al, Ti, V, при высокой общей каталитической активности обнаружили незначительную энантиоселективность [110]. В табл. 3 дана сводка ряда исследованных полиметаллических гидридов [57, 96, 103, 110–112].

Как видно из таблицы, применение в асимметрической гидрогенизации катализаторов на основе полиметаллических ИМС, особенно 5- и 6-компонентных, не обнаруживает преимущества перед ИМС более простого состава. В некоторых случаях полиметаллические системы вообще оказались неактивными. Однако для понимания механизма действия этих ка-

Таблица 3

Зависимость степени превращения (*y*, %) и оптического выхода (*p*, %) при гидрировании этилацетоацетата на ИМС-катализаторах (80° С, 80 атм, 7 ч от состава гидридов ИМС, модифицированных (+)-винной кислотой (pH 4,5) [57, 96, 103, 110–112]

| Катализатор | <i>y</i> , % | <i>p</i> , % | Катализатор | <i>y</i> , % | <i>p</i> , % |
|--|--------------|--------------|---|--------------|--------------|
| LaNi ₅ -H _{6,0} | 14,9 | 12,7 | LaNi ₄ Cu-H _{5,8} | 17,5 | 17,0 |
| LaNi ₄ Co-H _{4,8} | 48,8 | 26,6 | LaNi ₃ Cu ₂ -H _{3,7} | 13,0 | 15,6 |
| LaNi ₃ Co ₂ -H _{3,7} | 100 | 20,0 | LaNi ₂ Cu ₃ -H _{3,5} | 9,5 | 4,3 |
| LaNi ₂ Co ₃ -H _{3,9} | 52,9 | 28,0 | LaNi ₃ CoCr-H _{4,2} | 58,2 | 13,5 |
| LaNi ₂ Co ₂ Cu-H _{3,9} | 10,0 | 21,0 | LaNi ₃ CuCr-H _{3,9} | 64,7 | 16,0 |
| LaNi ₂ Co ₄ | 0 | 0 | LaNi ₄ Co _{0,5} Cu _{0,5} -H _{4,2} | 10,3 | 0 |
| LaCo ₄ Cu | 19,3 | 3,5 | LaNi ₃ CrMn-H _{3,9} | 48,2 | 3,8 |
| LaCo ₃ Cu ₂ | 14,4 | 0 | LaNi ₃ Co _{0,5} Cu _{0,5} Cr _{0,5} Mn _{0,5} -H _{4,2} | 36,6 | 6,8 |
| LaCo ₂ Cu ₃ -H _{3,0} | 0 | 0 | LaNi ₂ Co _{2,5} Mn _{0,5} -H _{5,3} | 65,4 | 20,9 |
| La _{0,5} Sm _{0,5} Ni ₄ Co | 27,7 | 19,7 | LaNi ₂ Co ₂ Mn-H _{3,5} | 77,8 | 7,2 |
| Sm _{0,5} Gd _{0,5} Ni ₄ Co | 0 | 0 | | | |
| CeCo ₃ | 5,6 | 0 | | | |
| 20% Ni – 80% Co | 22,0 | 11,0 | | | |
| LaNi ₄ Al-H _{4,0} | 60,9 | 6,3 | | | |
| LaNi ₄ Ti-H _{3,5} | 93,4 | 1,1 | | | |
| LaNi ₄ V-H _{3,5} | 95,4 | 5,2 | | | |
| LaNi ₄ Cr-H _{4,0} | 96,0 | 16,3 | | | |
| LaNi ₄ Mn-H _{5,0} | 40,7 | 23,4 | | | |

тализаторов из приведенных данных следует важный вывод, что изменение природы всех компонентов ИМС, включая и РЭЭ, существенно сказывается на катализитических и энантиоселективных свойствах катализаторов.

Это еще раз подтверждает, что при модифицировании гидридов ИМС на поверхности образуются разнометалльные тартратные комплексы, входящие в катализитический кластер асимметрического гидрирования, аналогичный кластеру, который предполагается для монометаллических диссиметрических катализаторов гидрирования [1].

Диссиметрические ИМ-катализаторы были исследованы в практически важной реакции диастереоселективного гидрирования фруктозы в маннит и сорбит [113, 114]. Ранее [112] процесс гидрирования D-фруктозы в сорбит и маннит был оптимизирован по сорбите с применением метода математического планирования эксперимента. Наилучшим катализатором оказался скелетный Ni, модифицированный (+)-винной кислотой. Гидрирование при 80° С и давлении водорода 90 атм водного раствора D-фруктозы привело к сорбите с 65,7%-ным выходом (при отношении сорбит/маннит=1,9).

В [113, 114] для диастереомерного гидрирования D-фруктозы был исследован ряд изоструктурных гидридов ИМС: LaNi₃Co₂ и LaNi₃Cu₂, а также LaNi₃M'M'', где M', M''=CuCo, CoCr, MnCr, Co_{0,5}Cu_{0,5}Cr, модифицированные (+)-винной кислотой. Ставилась задача найти катализаторы и оптимизировать процесс гидрирования фруктозы в практически важный продукт – маннит. Было найдено, что решающее значение для получения оптимального катализатора имеет величина pH модифицирующего раствора ВК. Максимальные величины степени превращения фруктозы достигнуты при pH 7–8 (для LaNi₅, LaNi₃Co₂, LaNi₃Cu₂ и pH 4,5–5,5 для LaNi₃CoCr). Варьированием условий реакции было найдено, что наибольшего выхода и диастереоселективности процесса можно добиться при использовании LaNi₃Cu₂. Оптимальные условия: 1,5 г катализатора, 15%-ный раствор фруктозы, 80–90° С, давление водорода – 50 атм. Следует отметить, что введение в реакционную смесь до 50% сорбита позволяет существенно повысить диастереоселективность реакции в сторону образования маннита: избыток маннита составил 46%, а общий выход 73%. Катализатор LaNi₃Co₂ более селективен в отношении образования сорбита (избыток диастереомера 39% и выход 70%).

Сопоставление селективности действия катализатора с содержанием пространственных изомерных форм D-фруктозы в реакционной смеси показало, что за образование D-маннита ответственные, в основном, стереоизомеры α -D-фруктопиранозы и α -D-фруктофураноза [13].

* * *

Изложенные работы не охватывают всех сторон исследований по асимметрической гидрогенизации на металлах. Остались нерассмотренными вопросы механизма реакции, которым в последнее время в ряде работ уделялось значительное внимание. Были развиты представления о решающей роли в асимметрической гидрогенизации координации ионами металла на поверхности катализатора молекул модификатора – обычно это окси- или аминокислота, и молекул субстрата – главным образом легко комплексующихся дикетонов, кетоэфиров. Высказанные ранее [1] представления о протекании асимметрической гидрогенизации через образование промежуточного тройного комплекса металл–модификатор–субстрат, получили подтверждение в ряде работ [26, 31, 64]. Природа хиродиастальтического взаимодействия молекул модификатора и субстрата (или полугидрированного соединения) в таких комплексах проявляется в корреляциях (см. [108]) между константами устойчивости комплексов, моделирующих про-

межуточный комплекс на поверхности катализатора, и энантиоселективностью катализатора, содержащего такой комплекс [65]. Нахождение таких корреляций позволяет прогнозировать состав эффективных диссиметрических катализаторов и природу модификатора: в ряду металлов Ni—Cu—Co с S- α -аминокислотами в качестве модификаторов. Дополнительные корреляции между конформацией тройного комплекса, определяемой из спектров кругового диэлектризма, и конфигурацией продукта гидрирования позволяют достаточно надежно установить конфигурацию продукта [69, 115].

Второй аспект асимметрической гидрогенизации (о котором было лишь упомянуто [6, 7]) — это проблема реализации в промышленности асимметрического катализа для получения важных для практики оптически активных соединений. Как известно, в области металлокомплексного асимметрического катализа в этом направлении достигнуты значительные успехи. Хиральные родий-фосфиновые комплексы оказались очень эффективными в синтезе ряда важных оптически активных продуктов и только сложность синтеза лигандов и высокая стоимость процессов сдерживают их широкое применение [116, 117]. В некоторых случаях при синтезе дорогостоящих продуктов (например, 3,4-диоксифенилаланина (ДОФА) — средства лечения болезни Паркинсона, фенилаланина [117] для производства подслащающего средства Аспартама, ментола [118] для пищевой, парфюмерной промышленности и медицины) в небольших масштабах эти процессы нашли практическое применение.

Гетерогенные металлические модифицированные катализаторы, в силу ограниченности спектра их действия (в основном эффективно гидрируется лишь C=O-связь), находят пока меньшее применение, несмотря на их очевидные технологические преимущества перед металлокомплексными катализаторами. Однако имеется указание [119] на применение Ni-BK-катализатора для получения (2R4R)- и (2S4S)-пентандиола гидрированием ацетилацетона. Этим путем были получены также (S)-алкил- β -оксибутираты — важные оптически активные синтоны [120], поступившие уже в продажу [121]. Таким образом, можно надеяться в перспективе на более широкую реализацию в практике реакции асимметрической гидрогенизации на гетерогенных металлических катализаторах, модифицированных оптически активными соединениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клабуновский Е. И., Веденяпин А. А. Асимметрический катализ. Гидрогенизация на металлах. М.: Наука, 1980. 200 с.
2. Веденяпин А. А., Мурина И. П., Клабуновский Е. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 2584.
3. Мурина И. П., Веденяпин А. А., Клабуновский Е. И. // VII Всесоюз. конф. Каталитические реакции в жидкой фазе.: Тез. докл. Ч. 1. Алма-Ата: Наука, 1988. С. 115.
4. Мурина И. П., Веденяпин А. А., Клабуновский Е. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 999.
5. Уразбаева К. А. Дис. ... канд. хим. наук. М., ИОХ АН СССР. 1990. 172 с.
6. Sugimura T., Yoshikawa M. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1990. V. 63. P. 1080.
7. Murakami S., Harada T., Tai A. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1980. V. 53. P. 1354.
8. Неупокоева Е. С., Карпейская Е. И., Годунова Л. Ф. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. С. 2354.
9. Harada K., Kataoka Y. // Tetrahedron Lett. 1978. P. 2103.
10. Зубарева Н. Д., Кузнецова Т. И., Хацкевич И. Э. и др. // Аминокислоты для сельского хозяйства, пищевой промышленности, здравоохранения и научных исследований: Тез. докл. Всесоюзного совещания. Фрунзе: Илим, 1981. С. 98.
11. Зубарева Н. Д., Хацкевич И. Э., Кузнецова Т. И. и др. // IV Всесоюз. конф. Методы получения и анализа биохимических препаратов: Тез. докл. Рига, 1982. Ч. 1. С. 7.
12. Зубарева Н. Д., Хацкевич И. Э., Кузнецова Т. И. и др. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1983. С. 477.

13. Bartok M., Wittmann Gy., Gondos Gy. et al. // J. Org. Chem. 1987. V. 52. P. 1139.
 14. Harada T., Onaka S., Tai A. et al. // Chem. Lett. 1977. P. 1131.
 15. Веденяпин А. А., Клабуновский Е. И., Таланов Ю. М. // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. С. 436.
 16. Nitta Y., Sekine Y., Imanaka T. et al. // J. Catal. 1982. V. 74. P. 382.
 17. Зубарева Н. Д., Дорожин Г. В., Клабуновский Е. И. // Второе Республ. совещ. по асимметрическим реакциям: Тез. докл. Телави, 1989. С. 52.
 18. Веденяпин А. А., Чанкветадзе Б. Г., Клабуновский Е. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 701.
 19. Harada T., Izumi Y. // Chem. Lett. 1978. N 8. P. 1195.
 20. Smith G. V., Misoii M. // Adv. Catal. 1979. V. 60. P. 184.
 21. Зубарева Н. Д., Чернышева В. В., Клабуновский Е. И. и др. // I Всесоюз. конф. «Каталитизаторы и каталитические процессы производства хим.-фарм. препаратов»: Тез. докл. Ч. 1. Ташкент, 1985. С. 103.
 22. Зубарева Н. Д., Чернышева В. В., Григорьев Ю. А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 325.
 23. Gross H., Rys R. // J. Org. Chem. 1974. V. 39. P. 2429.
 24. Липгард Е. Н., Петров Ю. И., Клабуновский Е. И. // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. С. 1491.
 25. Чернышева В. В., Мурина И. П., Клабуновский Е. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 757.
 26. Баландин А. А. Мультиплетная теория катализа. М.: Изд-во МГУ, Ч. I. 1963; Ч. II. 1964; Ч. III. 1970.
 27. Yasumori I. // Pure and Appl. Chem. 1978. V. 50. P. 971.
 28. Wehrli J. T., Baiker A. // J. Mol. Catal. 1989. V. 49. P. 195.
 29. Fish M. J., Ollis D. F. // Catal. Rev. 1978. V. 18. N 2. P. 259.
 30. Петров Ю. И., Клабуновский Е. И., Баландин А. А. // Кинетика и катализ. 1967. Т. 8. № 4. С. 814.
 31. Идзути И., Тау А. Стерео-дифференцирующие реакции. М.: Мир, 1979. 376 с.
 32. Izumi Y., Ninomiya T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1970. V. 43. P. 579; 2276.
 33. Клабуновский Е. И., Соколова Н. П., Петров Ю. И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 838.
 34. Мурина И. П., Веденяпин А. А., Клабуновский Е. И. // IV Международ. симпоз. по гомогенному катализу: Тез. докл. Т. 1. Ленинград, 1984. С. 282.
 35. Groenewegen J. A., Sachtler W. M. H. // J. Catal. 1974. V. 33. P. 176.
 36. Веденяпин А. А., Зубарева Н. Д., Клабуновский Е. И. // IX Всесоюз. школа-семинар «Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе»: Тез. докл. Иркутск, 1986. С. 120.
 37. Батурова М. А., Кузнецова Т. И., Веденяпин А. А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 2674.
 38. Sakai Y. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1989. V. 62. P. 975.
 39. Чернышева В. В., Зубарева Н. Д., Клабуновский Е. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 2443.
 40. Зубарева Н. Д., Чернышева В. В., Чукин Г. Д. и др. // I Республ. совещ. по асимметрическим реакциям: Тез. докл. Батуми, 1986. С. 10.
 41. Зубарева Н. Д., Чернышева В. В., Чукин Г. Д. и др. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 24. С. 1264.
 42. Зубарева Н. Д., Чернышева В. В., Ждан П. А. и др. // V Международ. симпоз. «Связь между гомогенным и гетерогенным катализом»: Тез. докл. Новосибирск, 1986. С. 96.
 43. Nitta Y., Sekine F., Imanaka T. et al. // J. Catal. 1982. V. 74. P. 382.
 44. Klabunovskii E. I., Vedenyapin A. A., Chankvetadze B. G. et al. // VIII Intern. Congr. Catalysis: Berlin (West). Proc. Dechema, 1984. V. 5. P. 543.
 45. Веденяпин А. А., Клабуновский Е. И., Чанкветадзе Б. Г. и др. // VII Советско-японский семинар по катализу: Сб. докл. Иркутск, 1983. С. 191.
 46. Веденяпин А. А., Чанкветадзе Б. Г., Акимов В. М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 2213.
 47. Клабуновский Е. И., Веденяпин А. А., Арещидзе Г. Х. и др. // Там же. 1976. С. 2642.
 48. Чернышева В. В., Клабуновский Е. И. // Там же. 1983. С. 2023.
 49. Takai E. // Sci. Papers Inst. Phys.-Chem. Res. (Tokyo). 1968. V. 62. P. 24.
 50. Веденяпин А. А., Клабуновский Е. И., Чанкветадзе Б. Г. и др. // V Всесоюз. конф. «Каталитические реакции в жидкой фазе». Алма-Ата: Наука, 1983. Ч. 1. С. 48.
 51. Клабуновский Е. И. // VI Всесоюз. конф. «Каталитические реакции в жидкой фазе»: Обзорные и пленарные лекции. Алма-Ата: Наука, 1985. С. 147.
 52. Чанкветадзе Б. Г. // Первое Республ. совещ. по асимметрическим реакциям: Тез. докл. Батуми, 1986. С. 9.
 53. Зубарева Н. Д., Рындакова И. А., Клабуновский Е. И. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. С. 1985.

54. Зубарева Н. Д., Рындакова И. А., Погорелов А. Г. и др. // Первое Республ. со-
 вещ. по асимметрическим реакциям: Тез. докл. Батуми, 1986. С. 11.
 55. Стародубцева Е. В., Коненко И. Р., Федоровская Э. А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 2725.
 56. Зубарева Н. Д., Клабуновский Е. И. // Там же. 1988. С. 1472.
 57. Коненко И. Р., Starodubtseva E. V., Urazbaeva K. A. et al. // VI Intern. Sympo-
 sium Heterogen. Catalysis: Proc. Sofia, 1987. Pt I. P. 300.
 58. Зубарева Н. Д., Клабуновский Е. И. // VII Всесоюз. конф. «Катализитические
 реакции в жидкой фазе». Тез. докл. Ч. I. Алма-Ата: Наука, 1988. С. 117.
 59. Зубарева Н. Д., Клабуновский Е. И. // Региональная науч.-техн. конф. «Перспек-
 тивы развития каталитических процессов на предприятиях хим. и нефтехим.
 промышленности»: Тез. докл. Волгоград, 1988. С. 82.
 60. Клабуновский Е. И., Коненко И. Р., Зубарева Н. Д. и др. // 3-rd Czechosl. Conf.
 on Preparation, Properties Heterogen. Catalysts: Summaries. Bechine near Tabor,
 1988. Р. 67.
 61. Зубарева Н. Д., Клабуновский Е. И., Хейфиц Л. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим.
 1989. С. 1920.
 62. Tungler A., Mathe T., Bende Z. et al. // Appl. Catal. 1985. V. 19. N 2. P. 365.
 63. Nitta Y., Kawabe M., Kajita H. et al. // Chem. Express. 1986. V. 1. P. 631.
 64. Sachtler W. H. // Catalysis Organic Reactions. N. Y.: M.: Decker, 1985. P. 189.
 65. Клабуновский Е. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 505.
 66. Nitta Y., Sekine F., Imanaka T. et al. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1981. V. 54.
 P. 980.
 67. Vedenyapin A. A., Chankvetadze B. G., Tsivinskaya L. K. et al. // React. Kinet.
 Catal. Lett. 1987. V. 33. P. 53.
 68. Vedenyapin A. A., Chankvetadze B. G., Klabunovskii E. I. // Ibid. 1984. V. 24.
 P. 77.
 69. Klabunovskii E. I., Vedenyapin A. A., Karpeiskaya E. I. et al. // VII Intern. Congr.
 Catalysis. «New Horizons in Catalysis»: Proc. Tokyo, 1980. Kodansha, 1981. P. 390.
 70. Веденяпин А. А., Клабуновский Е. И., Власенко Ю. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим.
 1981. С. 2519.
 71. Sakata Y., Domen K., Maruya K. et al. // Catal. Lett. 1990. V. 4. P. 169.
 72. Клабуновский Е. И., Веденяпин А. А., Арешидзе Г. Х. и др. // Тр. IV Советско-
 французского семинара по катализу. Тбилиси, 1978. С. 178.
 73. Зубарева Н. Д., Веденяпин А. А., Клабуновский Е. И. // Журн. физ. химии. 1978.
 Т. 52. С. 407.
 74. Зубарева Н. Д., Веденяпин А. А., Клабуновский Е. И. // IV Всесоюз. конф. «Ка-
 талитические реакции в жидкой фазе». Алма-Ата: Наука, 1978. Ч. 2. С. 62.
 75. Веденяпин А. А., Зубарева Н. Д., Акимов В. М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим.
 1978. С. 1942.
 76. Веденяпин А. А., Кузнецова Т. И., Клабуновский Е. И. // Там же. 1983. С. 1455.
 77. Кузнецова Т. И., Веденяпин А. А., Клабуновский Е. И. // Там же. 1984. С. 1002.
 78. Клабуновский Е. И., Неупокоев В. И., Петров Ю. И. // Там же. 1970. С. 2839.
 79. Sachtler W. H. // J. Catal. 1976. V. 42. P. 227.
 80. Дмитриев Р. В., Зубарева Н. Д., Веденяпин А. А. и др. // Изв. АН СССР. Сер.
 хим. 1988. С. 1712.
 81. Веденяпин А. А., Кузнецова Т. И., Клабуновский Е. И. и др. // Там же. 1983.
 С. 2206.
 82. Веденяпин А. А., Кузнецова Т. И., Клабуновский Е. И. // Там же. 1987. С. 277.
 83. Неупокоев В. И., Петров Ю. И., Клабуновский Е. И. // Там же. 1976. С. 113.
 84. Веденяпин А. А., Зубарева Н. Д., Арешидзе Г. Х. и др. // Там же. 1988. С. 2729.
 85. Kuznetsova T. I., Murina I. P., Vedenyapin A. A. et al. // React. Kinet. Catal. Lett.
 1988. V. 37. N 2. P. 363.
 86. Коненко И. Р., Парфенова Н. М., Клабуновский Е. И. и др. // Изв. АН СССР.
 Сер. хим. 1978. С. 1683.
 87. Коненко И. Р., Парфенова Н. М., Клабуновский Е. И. и др. // Сплавы редких
 металлов с особыми физическими свойствами. М.: Наука, 1983. С. 106.
 88. Парфенова Н. М., Коненко И. Р., Шилов А. Л. и др. // Изв. АН СССР. Сер. неор-
 ган. материалы. 1978. Т. 14. С. 1713.
 89. Savitskii E. N., Klabunovskii E. I., Konenko I. R. et al. // J. Less-Common Metals.
 1983. V. 89. P. 528.
 90. Коненко И. Р., Парфенова Н. М., Клабуновский Е. И. и др. // Кинетика и ката-
 лиз. 1980. Т. 21. С. 814.
 91. Коненко И. Р., Парфенова Н. М., Мордовин В. П. и др. // Там же. 1980. Т. 21.
 С. 814.
 92. Коненко И. Р., Парфенова Н. М., Клабуновский Е. И. и др. // Изв. АН СССР.
 Сер. хим. 1981. С. 981.
 93. Клабуновский Е. И., Коненко И. Р., Стародубцева Е. В. и др. // Всесоюз. конф.
 по современным проблемам хим. технологий. «Новые направления в переработке
 природного органического сырья»: Тез. докл. Красноярск, 1986. Т. 3.
 С. 257.

94. Коненко И. Р., Горшкова Л. С., Клабуновский Е. И. и др. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 900.
95. Коненко И. Р., Стародубцева Е. В., Степанов Ю. П. и др. // Там же. 1986. Т. 27. С. 456.
96. Коненко И. Г., Стародубцева Е. В., Уразбаева К. А. и др. // Там же. 1988. Т. 29. С. 993.
97. Коненко И. Р., Горшкова Л. С., Парфенова Н. М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 451.
98. Коненко И. Р., Парфенова Н. М., Клабуновский Е. И. и др. // Там же. 1981. С. 986.
99. Коненко И. Р., Стародубцева Е. В., Федоровская Э. А. и др. // Там же. 1984. С. 754.
100. Стародубцева Е. В., Коненко И. Р., Клабуновский Е. И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 758.
101. Коненко И. Р., Федоровская Э. А. // Координационное совещ. по асимметрическому катализу: Тез. докл. Боржоми, 1982. С. 42.
102. Арешидзе Г. Х. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1977. 140 с.
103. Стародубцева Е. В., Коненко И. Р., Федоровская Э. А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 1960.
104. Стародубцева Е. В., Коненко И. Р., Клабуновский Е. И. // I Республ. совещ. по асимметрическим реакциям: Тез. докл. Батуми, 1986. С. 7.
105. Коненко И. Р., Стародубцева Е. В., Федоровская Э. А. и др. // Там же. С. 8.
106. Коненко И. Р., Уразбаева К. А., Стародубцева Е. В. и др. // VII Всесоюз. конф. «Каталитические реакции в жидкой фазе»: Тез. докл. Алма-Ата: Наука, 1988. Ч. I. С. 118.
107. Коненко И. Р., Уразбаева К. А., Стародубцева Е. В. и др. // Региональная науч.-техн. конф. «Перспективы развития катализитических процессов на предприятиях хим. и нефтехим. промышленности»: Тез. докл. Волгоград, 1988. С. 32.
108. Клабуновский Е. И., Павлов В. А., Фридман Я. Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 1005.
109. Неупокоев В. И. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1972. 150 с.
110. Стародубцева Е. В. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1990. 150 с.
111. Konenko I. R., Starodubtseva E. V., Urazbaeva K. A. et al. // VII World Hydrogen Energy Conf. «Hydrogen Energy Progress». Moscow, 1988. V. 2. P. 1273.
112. Уразбаева К. А., Коненко И. Р., Ферапонтов В. А. и др. // Второе рестабл. совещ. по асимметрическим реакциям: Тез. докл. Тельави, 1989. С. 51.
113. Стародубцева Е. В., Коненко И. Р., Уразбаева К. А. и др. // Там же. С. 53.
114. Векслер М. А., Петров Ю. И., Гелинг Н. Г. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 53.
115. Павлов В. А., Пилоян С. Р., Клабуновский Е. И. // Там же. 1980. С. 545.
116. Клабуновский Е. И., Полковников Б. Д. // Хим. пром-сть. 1986. № 9. С. 518.
117. Kagan H. B. // Bull. Soc. chim. France. 1988. P. 846.
118. Tani K., Yamagata T., Akutagawa S. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 5208.
119. Bakos J., Toth I., Marko L. // J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 5427.
120. Mori K. // Stereoselective Synthesis. Pt A. N. Y. etc.: Elsevier, 1988. V. 1. 739 p.
121. Tai A., Harada T. // Tailored Metal Catalysts./Ed. Y. Iwasawa. L. etc.: D. Reidel, 1986. P. 265.

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