

Е. И. КЛАБУНОВСКИЙ и В. В. ПАТРИКЕЕВ

**О МЕХАНИЗМЕ АСИММЕТРИЗУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ,
НАНЕСЕННЫХ НА ПРАВЫЙ И ЛЕВЫЙ КВАРЦ**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 17 III 1951)

Руководствуясь указанием И. Остромысленского ⁽¹⁾ о возможности применения для асимметрического катализа дисимметрической решетки кристаллов, Шваб с сотр. ⁽²⁾, а позднее Станкевич ⁽³⁾ применили кристаллы кварца в качестве асимметрического носителя для ряда металлических катализаторов (Cu, Ni, Pt). С помощью этих металл-кварц-катализаторов могли быть осуществлены асимметрические реакции деструкции некоторых рацемических алкоholes (бутанол-2, 3-метилпентанол-3, ментол).

Величины вращения плоскости поляризации, полученные в этих опытах, достигали 0,13—0,25°, соответственно 0,6 и 1,1% активного соединения в катализаторе, знак вращения которого всегда соответствовал знаку примененного кварца.

В работах упомянутых авторов имелись лишь разрозненные замечания по механизму избирательного действия таких катализаторов.

Шваб полагает, что «асимметрия носителя передается субстрату, очевидно, в зоне раздела». «Только пограничная зона между покрытой металлом и свободной поверхностью оптически-избирательно деятельна». «Асимметризирующей стадией является не адсорбция, а контактное активирование субстрата», — говорит он.

Станкевич в своей работе также отмечает преимущества кварц-катализаторов, обладающих развитой сетью пограничных зон раздела фаз кварц — металл.

В наших опытах ^(4, 5) по «кварцевому катализу» данные указанных авторов были воспроизведены и значительно расширены рядом асимметрических реакций нового типа (дегидро- и гидрогенизация, дегидратация, изомеризация, конденсация, дисмутация). Накопленные результаты дали возможность по-новому подойти к решению вопроса о механизме асимметрических реакций при «кварцевом катализе».

Теория должна объяснить следующие факты:

1) Необходимость наличия разветвленной границы раздела фаз металл — кварц.

2) Соответствие знака вращения в полученном катализаторе знаку примененного кварца в случае деструктивного асимметрического синтеза.

3) Появление противоположного (знаку кварца) знака вращения катализатора при асимметрической гидрогенизации.

4) Наблюдаемые случаи низкотемпературного катализа с помощью аморфных катализаторов, нанесенных на кварц.

Последний факт опровергает предположение Шваба о существовании контактного активирования субстрата, поскольку в случае аморфного

катализатора границы раздела фаз катализатор — кварц будут безразличны к асимметрии кварца.

В работе одного из нас ⁽⁵⁾ была сделана попытка объяснить механизм асимметризирующего действия металл-кварц-катализаторов.

При обсуждении механизма мы базируемся на наличии асимметрической адсорбции на поверхности кварца оптических антиподов и на предположении о сохранении структуры соединения: обращение конфигурации исключается.

Рассмотрим случаи абсолютного асимметрического синтеза деструктивным и синтетическим методом.

С л у ч а й I. Асимметрическое каталитическое разложение рацемата бутанола-2. Этот случай подробно изучен в работах ⁽²⁻⁵⁾.

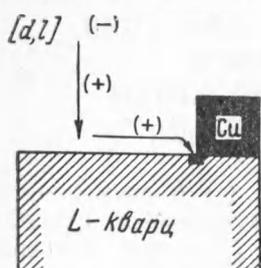


Рис. 1

Пусть имеется катализатор Cu на левом кварце (см. рис. 1). В паровой фазе находится рацемический алкоголь (температура реакции 200—500°). Очевидно, что адсорбция и катализ на агрегатах Cu не являются оптически селективными. Оптически избирательной стадией может быть только избирательная адсорбция (+)-антипода на свободной от металла поверхности кварца.

В самом деле, кварц, покрытый даже мономолекулярным слоем металла, не проводит асимметрической реакции, хотя каталитически активен, но стоит только катализатор рас-

тереть, как обнажится поверхность кварца и избирательное действие появится.

Концентрация (+)-антипода на поверхности кварца будет больше, чем (-)-антипода, а следовательно, будет больше и убыль его в результате реакции на активных центрах Cu, находящихся на границе раздела Cu/кварц.

Следовательно, роль кварца сводится к «разделению» рацемата путем адсорбции, а на пограничных зонах (+)-антипод, находящийся в большем количестве, разлагается и выходит, таким образом, из сферы реакции. Оставшийся в паровой фазе (-)-антипод обуславливает (-)-вращение катализата.

С л у ч а й II. Абсолютный асимметрический синтез (гидрогенизация непредельных соединений ^(4, 5)).

Опыты по асимметрической каталитической гидрогенизации непредельных соединений (обладающих в гидрированной форме асимметрическим атомом углерода) говорят о том, что при этом также имеет место асимметрическая адсорбция поверхностью кварца одного знака оптического антипода противоположного знака.

На рис. 2 схематически изображен механизм реакции. На зоне раздела Ni/левый кварц образуются в равных количествах (d)- и (l)-промежуточные комплексы гидрированной формы. Однако молекулы d-антипода в большей степени «накапливаются» на поверхности кварца, чем молекулы l-антипода, а вследствие динамического равновесия d-антипод в большем количестве переходит в объем, сообщая катализату (+)-вращение.

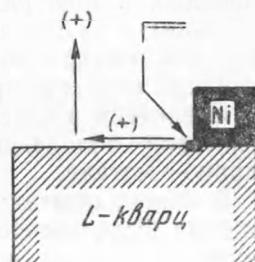


Рис. 2

Непосредственные доказательства асимметрической адсорбции на кварце были даны в немногочисленных работах ^(6, 7), показавших, что с помощью кварца может быть осуществлено разделение рацемических комплексов солей Co и Cr.

Отсутствие данных по хроматографическому разделению органических веществ на измельченном кварце заставило нас сделать прямые опыты по выяснению роли и характера асимметрической адсорбции на оптически-активном кварце. Для этого нами были выполнены опыты по частичному разделению с помощью оптически-активного кварца рацемического бутанола-2 и опыты по адсорбции активного амилового спирта на двух образцах тонкоизмельченного левого и правого кварца.

Частичное разделение рацемического бутанола-2 путем асимметрической адсорбции на кварце было осуществлено нами с помощью описанной ранее (⁸, ⁹) установки, действующей по принципу противотока. В колонке (130 см длины и 2,5 см диаметром) навстречу падающему вниз порошку кварца (размер зерна 0,5—0,75 мм) движется ток паров бутанола-2. Левый (или правый) кварц адсорбирует и увлекает вниз *d*- (или *l*-) антипод, который выделяется затем путем десорбции и конденсации. В верхней части колонки собираются и конденсируются пары бутанола-2, содержащего *l*- (или *d*-) антипод. Кварцевый порошок из адсорбционной камеры газлифтом подается снова в работу. За 30 циклов были получены величины вращения $\pm 0,05^\circ$, что соответствует 0,22% разделения.

Разделение рацемата должно сопровождаться поглощением энергии, равной сумме избыточной энергии обоих антиподов. Так как простое хроматографическое разделение при комнатной температуре на кварце обычно не удавалось, мы применили следующий прием для доказательства наличия асимметрической адсорбции на кварце на примере амилового спирта.

Адсорбция (—)-амилового спирта 75% чистоты на правом и левом кварце производилась из раствора в неполярном растворителе (декалин). Предварительно были измерены удельные поверхности применяемых порошков кварца. Определение производилось на объемной адсорбционной установке методом адсорбции паров метанола. Величины удельной поверхности равнялись 10,8 и 3,7 м²/г, соответственно, для правого и левого кварца. Для адсорбции брались навески образцов с равной поверхностью.

При адсорбции на этих образцах их раствора в декалине амилового спирта (4,4%) было установлено, что правый кварц адсорбирует на 2,3% больше, чем левый кварц. Убыль величины вращения составила, соответственно, $0,038 \pm 0,003^\circ$ и $0,025 \pm 0,002^\circ$. Хотя величины убыли вращения невелики, они значительно превышают среднюю ошибку измерений.

Полученные результаты подтвердили сделанное ранее на основании косвенных данных из «кварцевого катализа» предположение об избирательной адсорбции кварцем одного знака оптического антипода противоположного знака, что также служит подтверждением высказанной ранее точки зрения на механизм асимметризирующего действия металл-кварц-катализаторов.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
5 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Остромысленский, Ber., 41, 3035 (1908). ² G. M. Schwab, F. Rost u. L. Rudolph, Naturwiss., 20, 393 (1932); Koll. Zs., 67, 167 (1934). ³ A. Stankiewicz, Diss., Königsberg, 1938. ⁴ А. П. Терентьев, Е. И. Клубуновский и В. В. Патрикеев, ДАН, 74, 947 (1950). ⁵ Е. И. Клубуновский, Кандид. диссертация, М., 1950. ⁶ K. Tsuchida, Kobayashi, Nakamura, Bull. Chem. Japan, 6, 342 (1936). ⁷ G. Karagunis and C. Coumouos, Nature, 142, 162 (1938). ⁸ В. В. Патрикеев, Н. И. Шуйкин и Е. И. Клубуновский, Заявка на авт. свид. № 439249-П, 1950. ⁹ В. В. Патрикеев и Н. И. Шуйкин, Авт. свид. № 81715, 1950.