

Полная исследовательская публикация

Тематический раздел: Препаративные исследования.

Идентификатор ссылки на объект – ROI: jbc-01/19-57-2-10

Подраздел: Органическая химия и катализ.

Цифровой идентификатор объекта – <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/19-57-2-10>

Публикация доступна для обсуждения в рамках функционирования постоянно действующей интернет-конференции “Бутлеровские чтения”. <http://butlerov.com/readings/>
УДК 547-327; 547.1-32-304.2. Поступила в редакцию 31 января 2019 г.

Тематическое направление: Синтез мономеров для получения оптически активных полиамидоимидов. Часть 2.

Синтез хиральных аминокарбоновых кислот, содержащих имидный цикл и фрагмент природной аминокислоты

© Коверда*⁺ Анна Александровна, Бетнев Александр Федорович
и Кофанов Евгений Романович

Кафедра органической и аналитической химии. Ярославский государственный технический университет. Московский пр-т, 88. г. Ярославль, 150023. Россия.
Тел.: (4852) 44-05-29. E-mail: a.koverda@pt.me

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: каталитическое восстановление, хиральные имиды, катализатор, имидный цикл, восстановительная система.

Аннотация

В предыдущей работе было показано, что реакция имидизации дистереомерно чистых нитрофенилциклоалкандикарбоновых кислот с природными аминокислотами в уксусной кислоте протекает с частичной рацемизацией α -углеродного центра фрагмента аминокислоты. Проведение синтеза в ДМФА при комнатной температуре позволяет получить имиды с сохранением конфигурации всех хиральных центров. На их основе были синтезированы новые аминокарбоновые кислоты, которые являются исходными соединениями для мономеров оптически активных ПАИ.

Для получения ароматических аминосоединений, содержащих имидный цикл, нами были использованы различные восстановительные системы: олово или хлорид олова (II) и соляная кислота, дитионит натрия в воде и каталитическое восстановление водородом в ацетоне или этиловом спирте при различных давлениях и температурах. Полное восстановление нитрокислоты происходит только при использовании палладия на угле при температуре 100 °С и давлении водорода 40 атм или никеля Ренея при 70 °С и давлении 65 атм H₂ в этиловом спирте. Никель Ренея очень чувствителен к каталитическим ядам, даже небольшое количество загрязнений (например, щелочи), оставшихся после получения и отмытки катализатора приводит к его полной дезактивации. Поэтому синтез с применением никеля Ренея хотя и возможен, но с практической точки зрения является неудобным. В отличие от этого, при использовании в качестве катализатора палладия на угле после его дополнительной активации водородом полное восстановление нитрогруппы протекает при более низкой температуре и давлении (50 °С, 25 атм).

Строение аминокарбоновых кислот было подтверждена методами ИК спектроскопии, спектрами ЯМР ¹H, элементным анализом и масс-спектрометрией высокого разрешения.