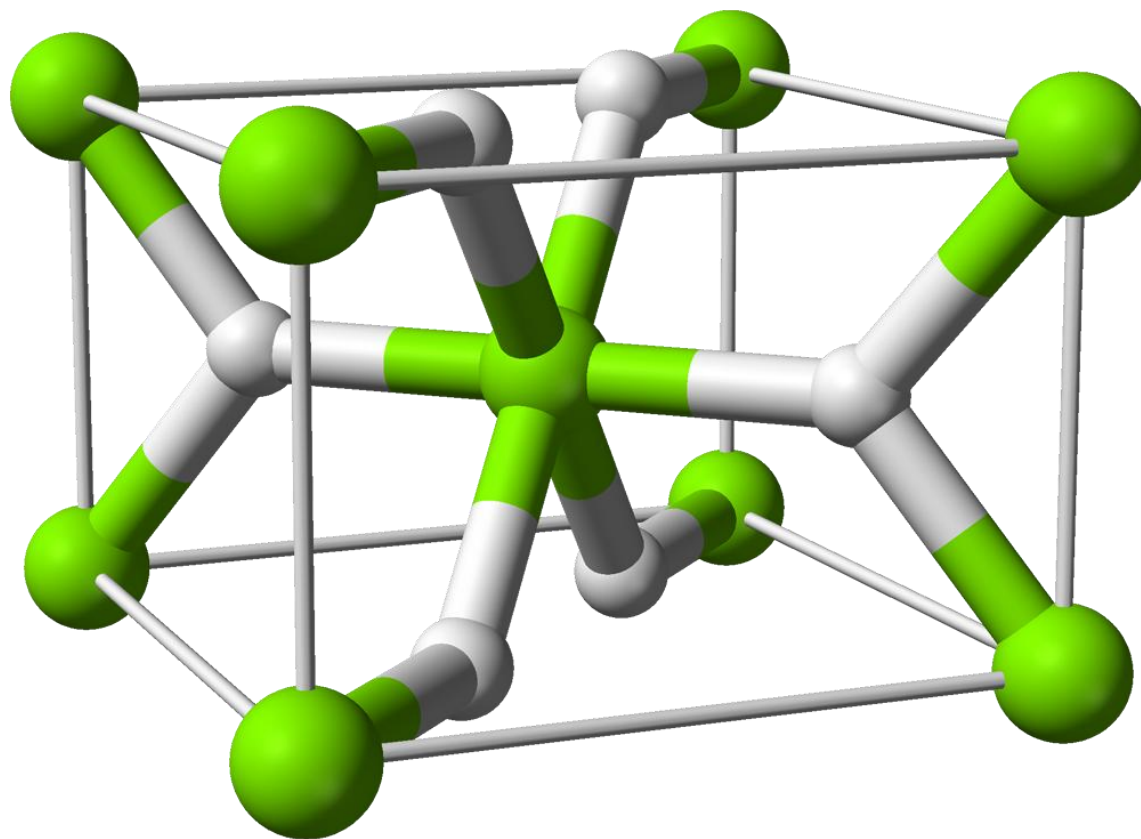
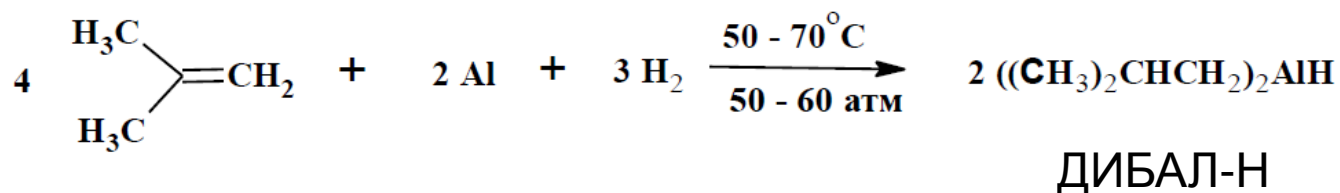
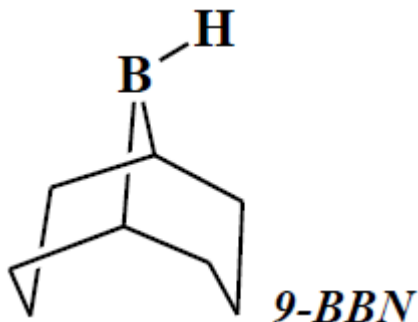


ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

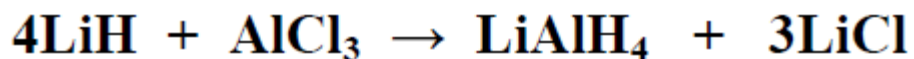


Распространенные восстановители

- 1). **Щелочные и щелочноземельные металлы** обладают низким ионизационным потенциалом и легко отдают электроны. Используются в системах металл–жидкий аммиак или амин, металл–спирт. Часто применяются амальгамы щелочных и щелочноземельных металлов.
- 2). **Олово, цинк, железо**, а также их соли в низшей степени окисления – наиболее доступные реагенты, которые часто используются при восстановлении в промышленности и в лабораторных условиях.
- 3). **Гидриды бора и алюминия**. Для восстановления в лабораторной практике применяются: диборан B_2H_6 ; комплексы борана с аминами, SMe_2 , ТГФ, а также селективный гидроборирующий реагент 9-борабицикло[3.3.1]нонан (9-BBN). Среди гидридов алюминия наиболее распространенным реагентом для восстановления кратных связей является ДИБАЛ-Н - диизобутилалюминийгидрид $(i-C_4H_9)_2AlH$.



4). **Комплексные гидриды металлов** являются нуклеофильными реагентами, поставляющими водород вместе с парой электронов, т.е. гидрид-ион. Наиболее часто используют алюмогидрид лития – LiAlH_4 . Этот реагент был открыт в 1947 году, и его получают в эфире по схеме:



Алюмогидрид лития обычно применяется в виде раствора или суспензии в абсолютном эфире или ТГФ, поскольку он реагирует с протонными растворителями.

5). **Гидразин** $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ – восстановитель групп $-\text{NO}$, $-\text{NO}_2$, $\text{C}=\text{O}$, действующий и на двойную углерод-углеродную связь. Восстановителем является не сам гидразин, а продукт его превращения – диимид ($\text{HN}=\text{NH}$).

6). **Серосодержащие восстановители**. В промышленности применяют сульфид натрия Na_2S , гидросульфид натрия NaHS , полисульфиды натрия Na_2S_n ($n=2,3,\dots$), сульфит натрия Na_2SO_3 , дитионит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

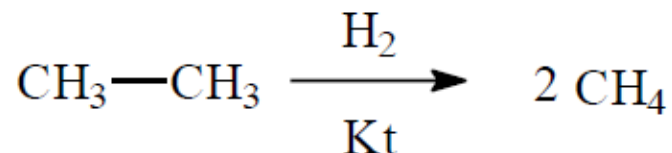
7). **Молекулярный водород** - в присутствии катализаторов применяется для восстановления (гидрирования) различных органических соединений.

Реакции восстановления углеводородов можно разделить на два типа:

- 1). Присоединение водорода по кратным связям.
 - 2). Реакции с водородом, сопровождающиеся расщеплением углерод-углеродных связей (деструктивное гидрирование или гидрогенолиз).
- К этим реакциям способны углеводороды с открытой цепью, циклоалканы, ароматические соединения с боковой цепью.

Алканы и циклоалканы

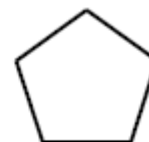
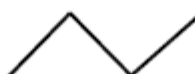
При гидрогенолизе может происходить разрыв любых связей C—C в молекулах алканов. Содержание метана в продуктах реакции значительно возрастает с увеличением степени разветвления углеводорода.



H_2/Ni
 80°C



H_2/Ni
 180°C

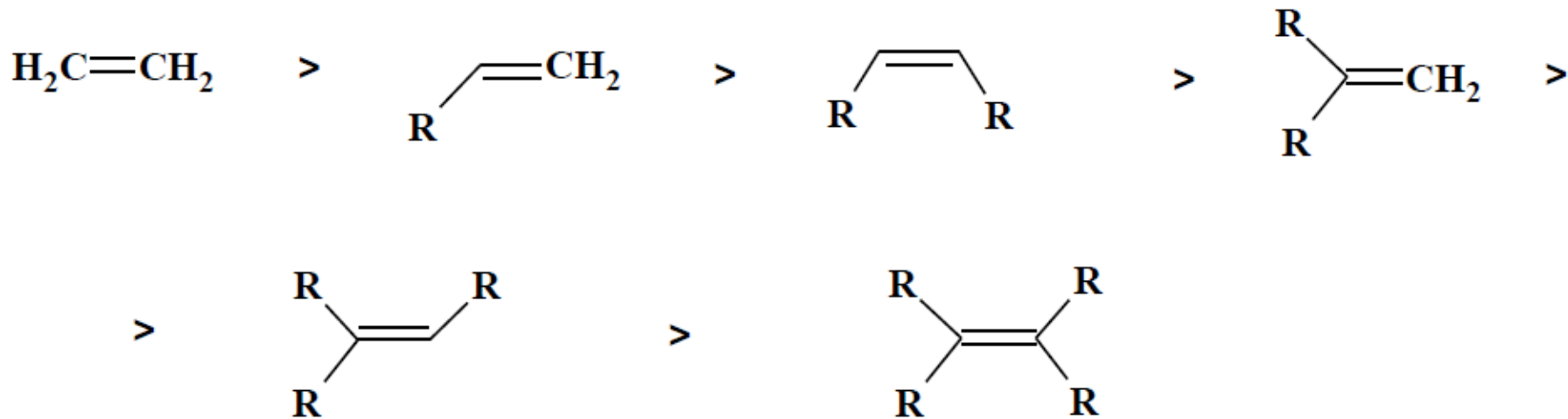


H_2/Ni
 300°C



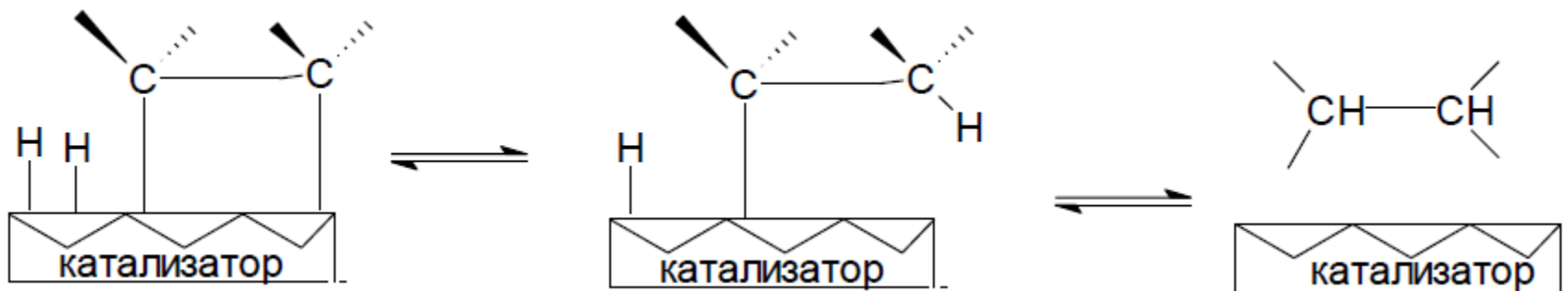
Алкены и диены

Присоединение водорода по изолированной двойной углерод-углеродной связи в присутствии благородных металлов и никеля Ренея обычно происходит легко при температуре 20–25°C и давлении водорода 1–4 атм. Скорость реакции снижается при увеличении степени замещения этиленового фрагмента (правило Лебедева):

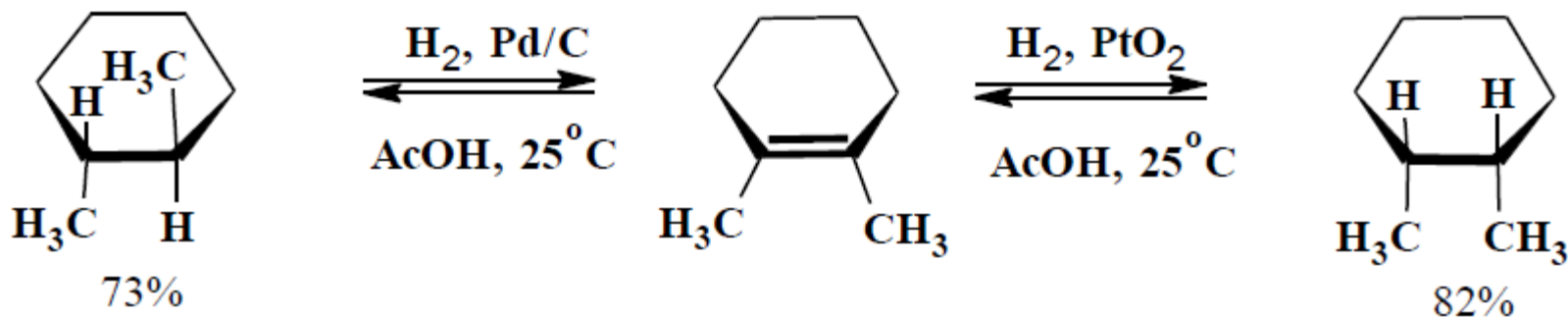


Алкены и диены

Стереохимический результат гидрирования во многом зависит от природы катализатора и условий реакции.



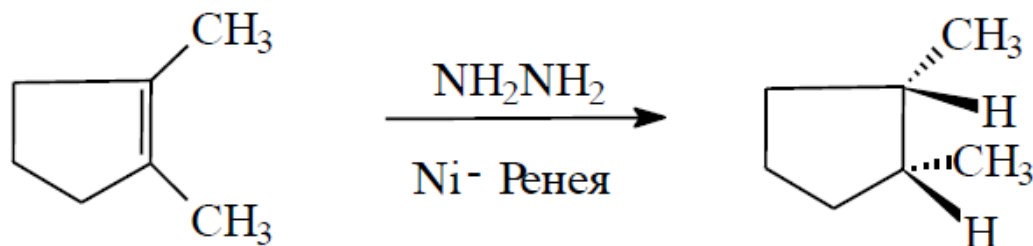
Если алкен связывается с катализатором прочно, то преимущественно образуется продукт син-присоединения. При менее прочном связывании алкена с поверхностью катализатора водород присоединяется ступенчато.



Платиновые катализаторы дают в основном продукт син-присоединения, а при использовании палладиевого катализатора часто образуется продукт анти-присоединения.

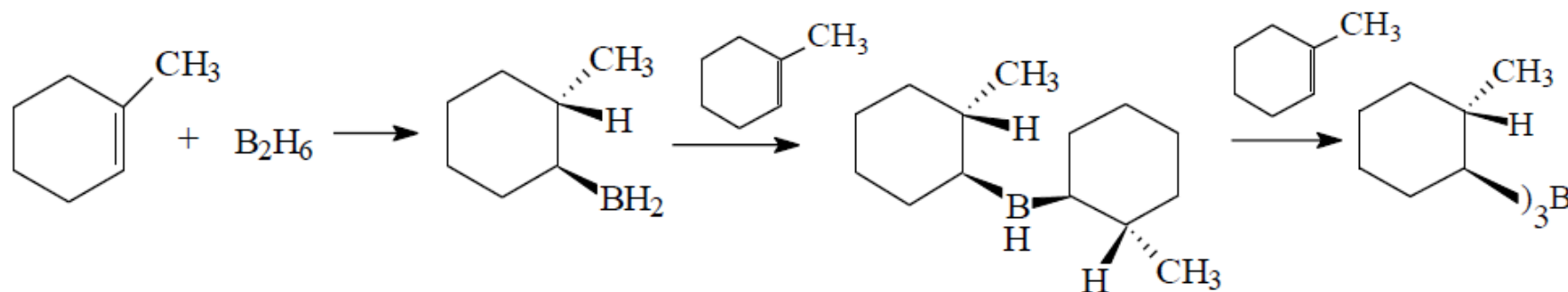
Алкены и диены

Восстановление алкенов до соответствующих алканов может быть осуществлено с помощью диимида $\text{NH}=\text{NH}$, образующегося *in situ* из гидразина.

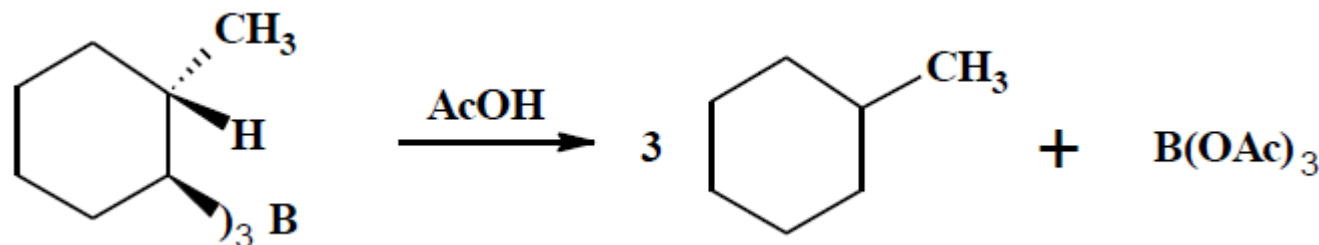


Процесс всегда протекает как син-присоединение.

Реакция диборана B_2H_6 с алкеном тоже происходит как син-присоединение против правила Марковникова:

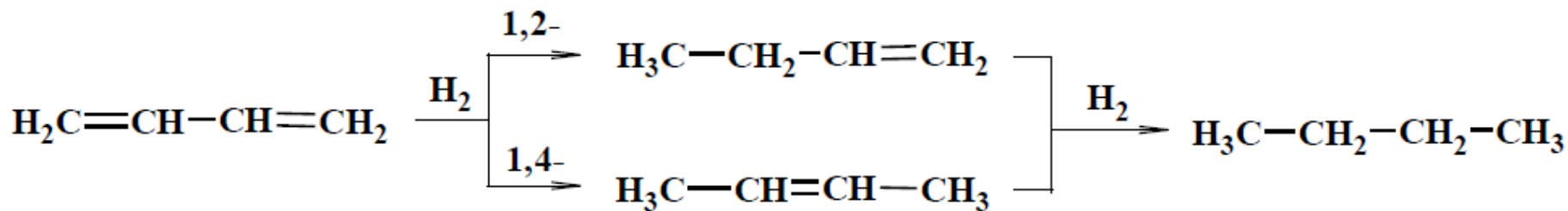


Последующее разложение *трис*-борана приводит к углеводороду:

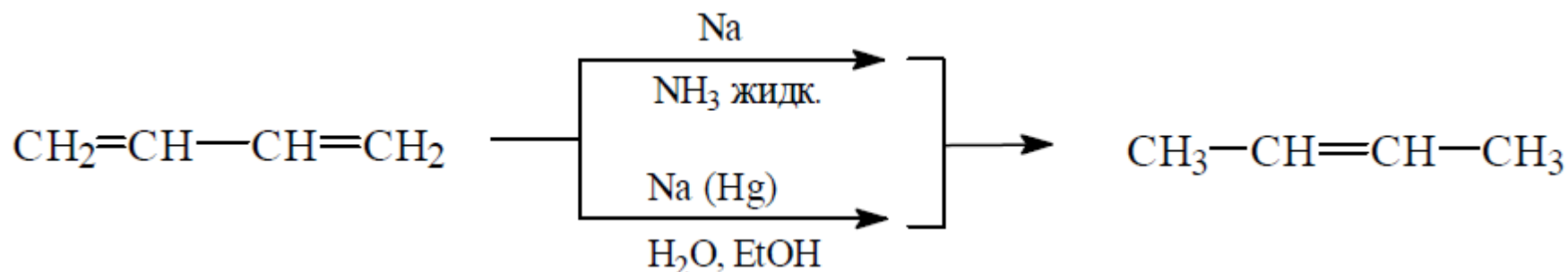


Алкены и диены

Диены с прямой цепью гидрируются легче олефинов.



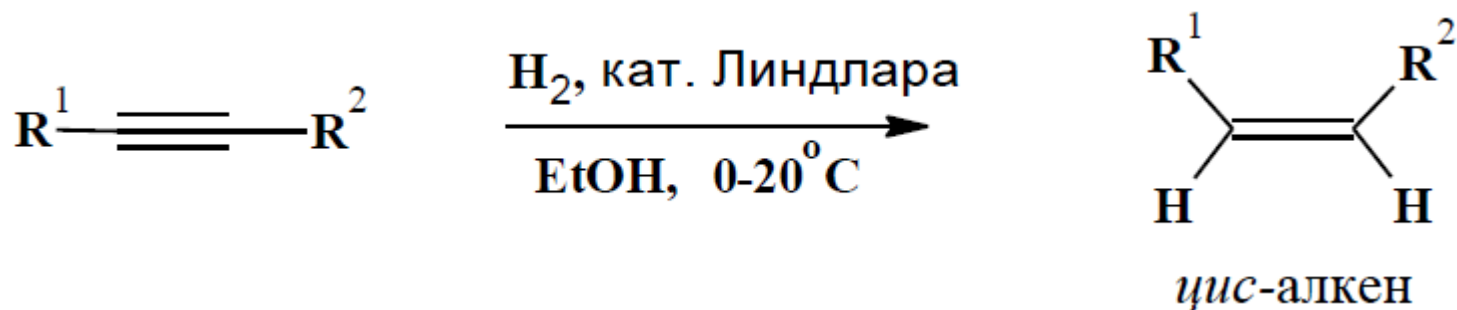
Избирательно восстанавливать диен с получением алкена удастся при действии амальгамы натрия в водно-спиртовой среде или натрием в жидком аммиаке. При этом образуются продукты 1,4-присоединения (*E*- и *Z*-изомеры).



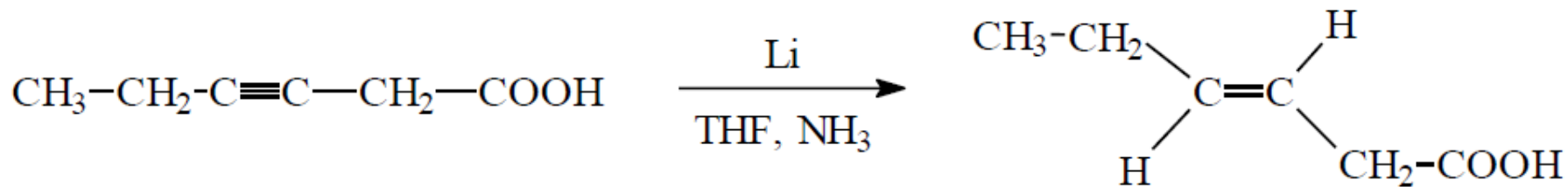
Алкины

Полное гидрирование обычно осуществляется в мягких условиях (25°C, 1–5 атм) на палладиевых, платиновых и активных никелевых катализаторах.

Большее практическое значение имеет частичное гидрирование ацетиленов. В этом случае наиболее подходящими катализаторами являются палладиевые, частично дезактивированные ацетатом свинца (катализатор Линдлара), и никелевые катализаторы.



Восстановление растворами металлов в жидком NH_3 приводит к транс-алкенам:

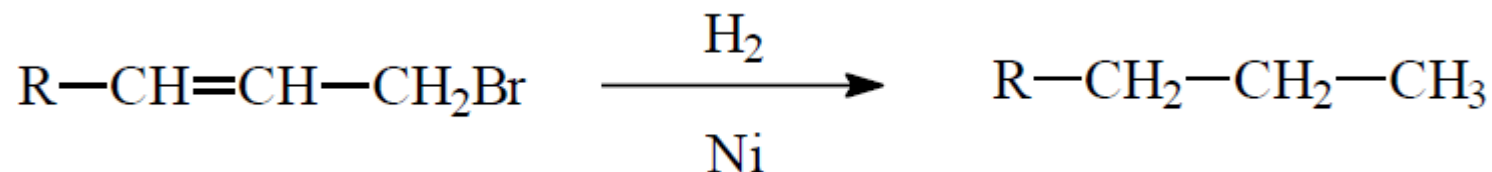


Галогенпроизводные углеводородов

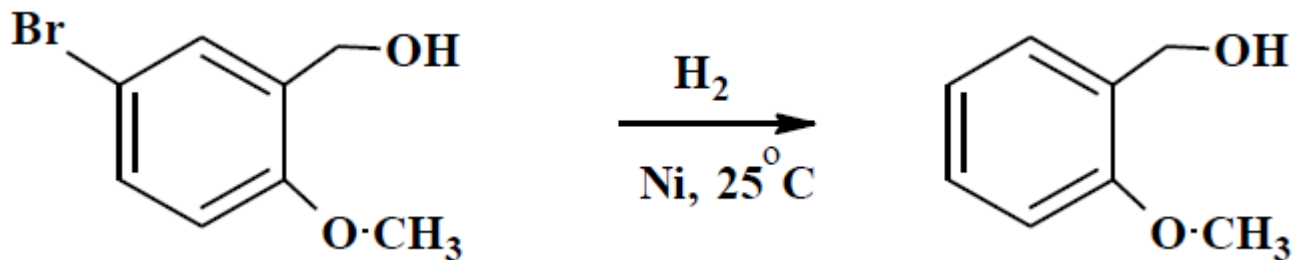
Решающее значение в гидрогенолизе галогенпроизводных имеет тип галогена и условия реакции, в первую очередь температура. Устойчивость к гидрогенолизу связи углерод – галоген изменяется в ряду:

иод- < бром- < хлор- < фторпроизводные

Восстановительное дегалогенирование протекает особенно легко, если атом галогена находится в аллильном или пропаргильном положении. При этом восстанавливается и кратная связь.

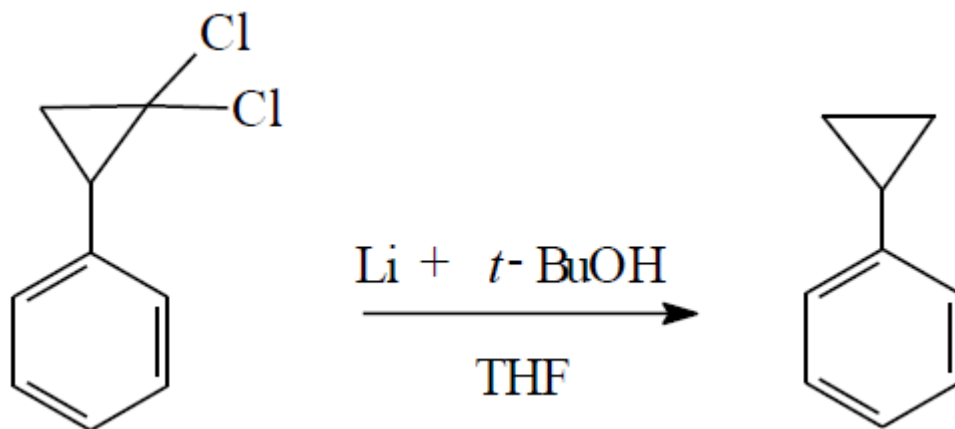


Дегалогенирование арилгалогенидов может быть осуществлено без восстановления бензольного кольца на никеле Ренея:

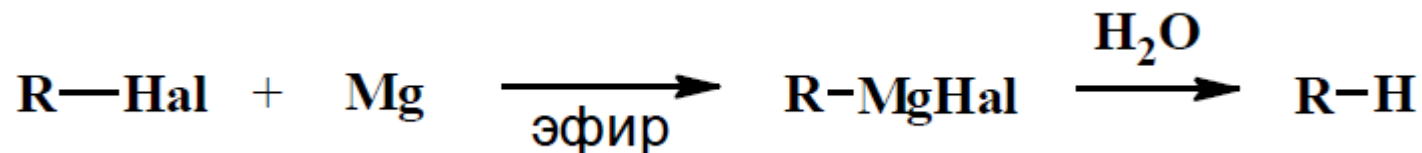


Галогенпроизводные углеводородов

Общим методом дегалогенирования является обработка субстрата металлическим литием и *трет*-бутиловым спиртом в тетрагидрофуране. Замещается галоген в алкильных, винильных, аллильных, ароматических галогенидах, а также в гем-дихлорциклопропанах:

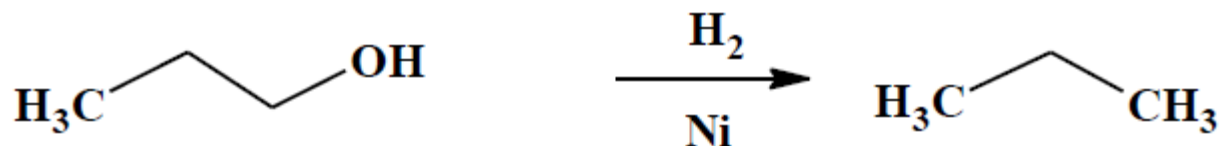


Другой общий способ включает промежуточное получение реактива Гриньяра:

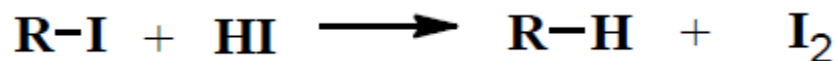
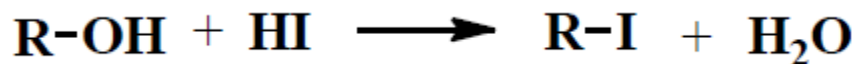


Спирты, фенолы и простые эфиры

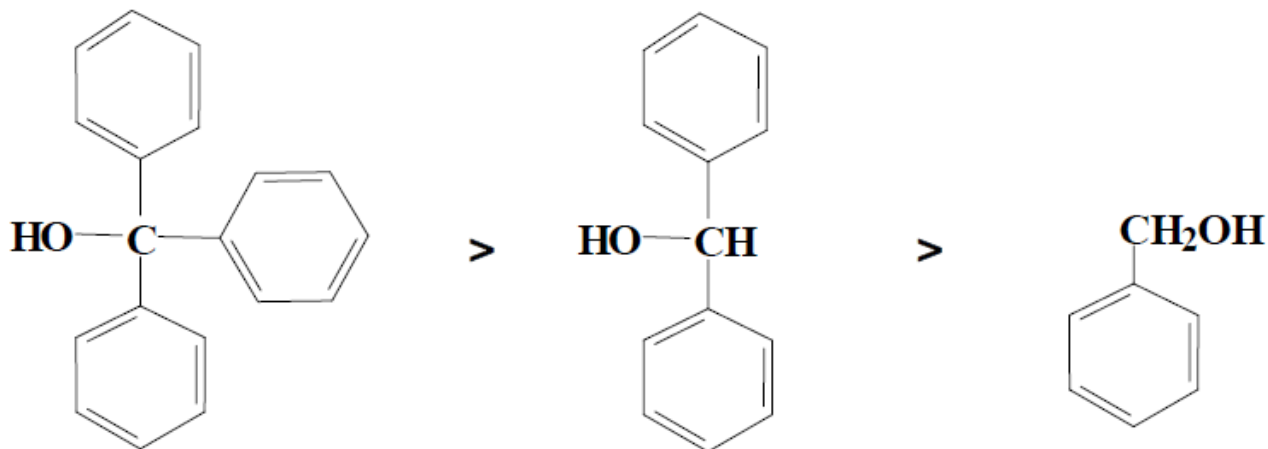
Спирты и фенолы весьма устойчивы к действию восстановителей. Для каталитического восстановления спиртов используют никель Ренея, медные и железные катализаторы при температуре 250–300°C



В лабораторной практике алифатические спирты удобнее восстанавливать до алканов действием иодистого водорода.

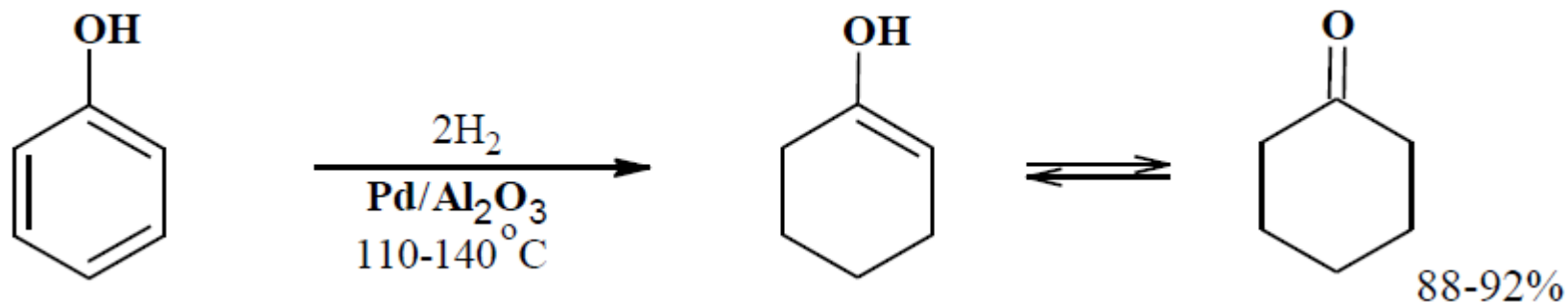
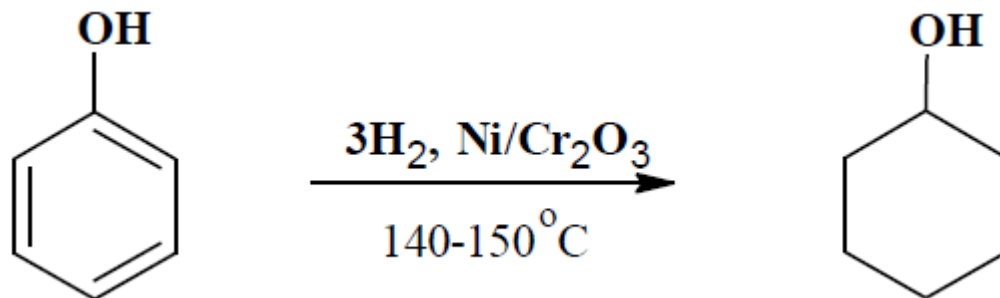


Бензиловые спирты восстанавливаются легче, чем алифатические. По способности к восстановлению их можно расположить в ряд:



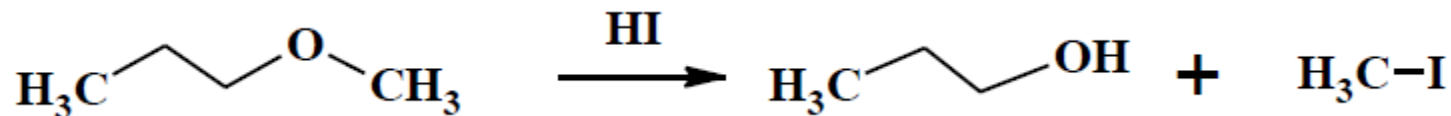
Спирты, фенолы и простые эфиры

Восстановление фенолов протекает в более жестких условиях и используется в основном в промышленности, например:

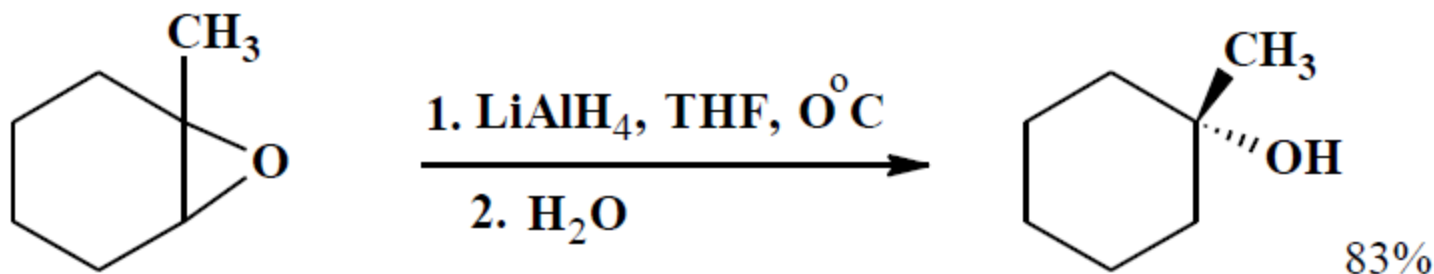
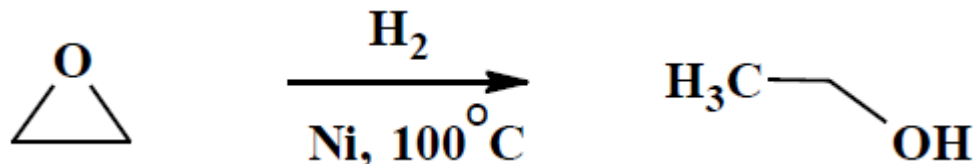


Спирты, фенолы и простые эфиры

Восстановление простых эфиров адифатического ряда протекает с расщеплением связи C-O, например:



Восстановление оксиранов водородом приводит к соответствующим спиртам:

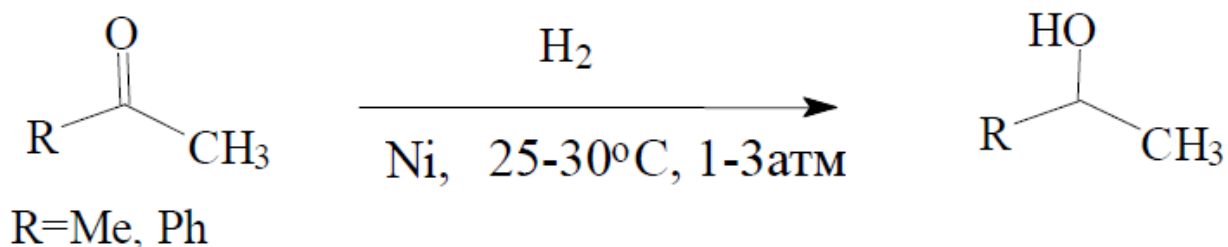
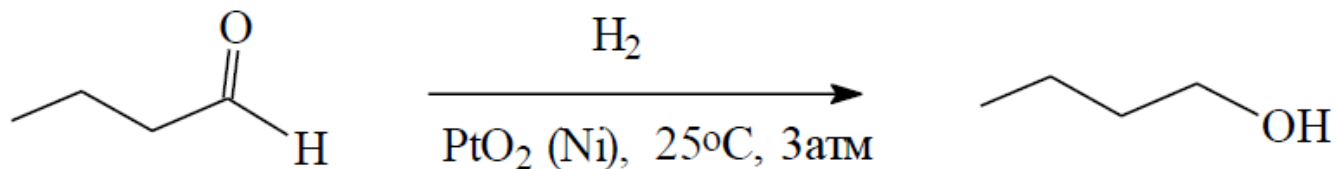


При использовании LiAlH_4 гидрид-ион атакует по наименее замещенному атому углерода.

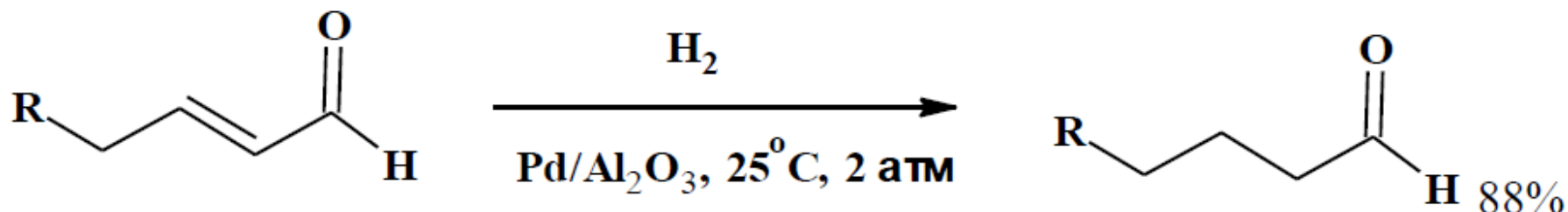
Альдегиды и кетоны

1. Каталитическое гидрирование

Для восстановления карбонильных соединений водородом подходят многие металлические катализаторы. Наиболее эффективны платина и активные сорта скелетного никеля.



При частичном гидрировании α,β -непредельных альдегидов и кетонов реагирует только связь $\text{C}=\text{C}$:

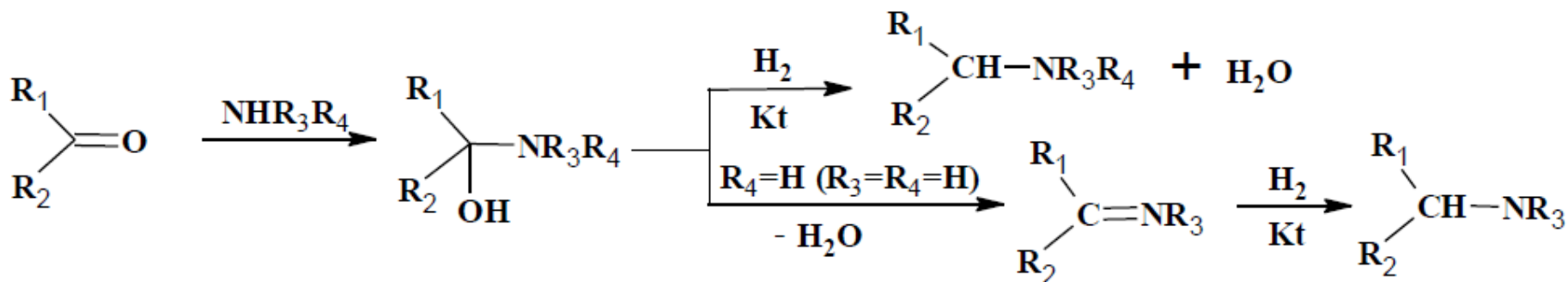


При полном гидрировании (2 моль водорода) α,β -непредельных альдегидов и кетонов на никеле Ренея образуется предельный спирт.

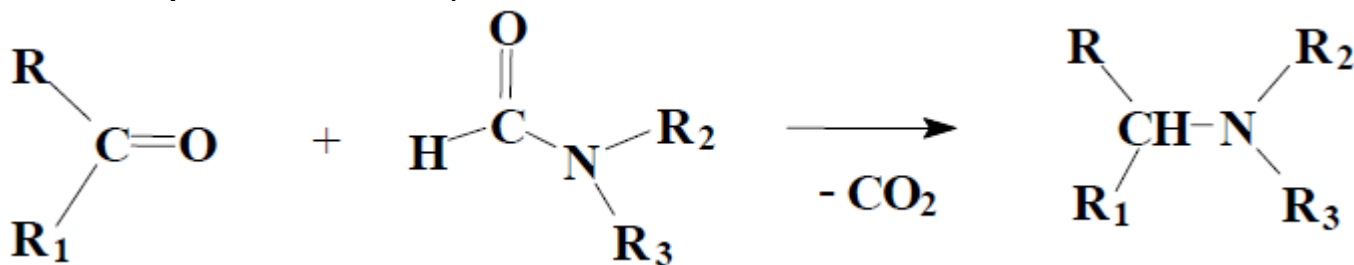
Альдегиды и кетоны

2. Восстановительное аминирование

Если гидрирование альдегидов и кетонов проводить в присутствии аммиака, первичных или вторичных аминов, то вместо спиртов получают соответствующие амины.



Восстановительное аминирование альдегидов или кетонов можно проводить также действием формиата аммония или формамидов (реакция Лейкарта-Валлаха):

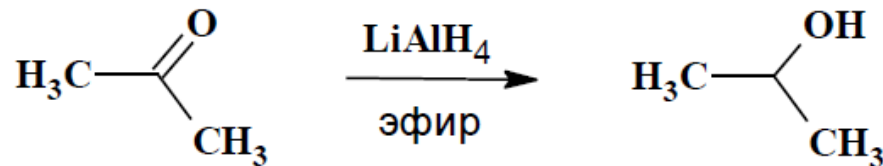
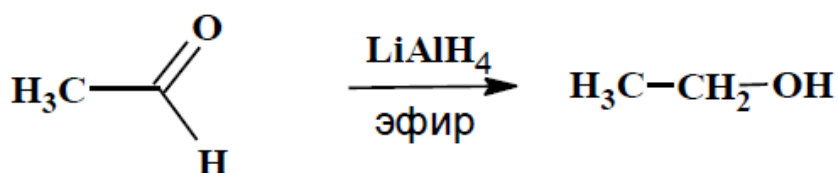


Реакцию проводят при 50-200°C в муравьиной или уксусной кислоте, или без растворителя. Выходы конечных продуктов 70-75%.

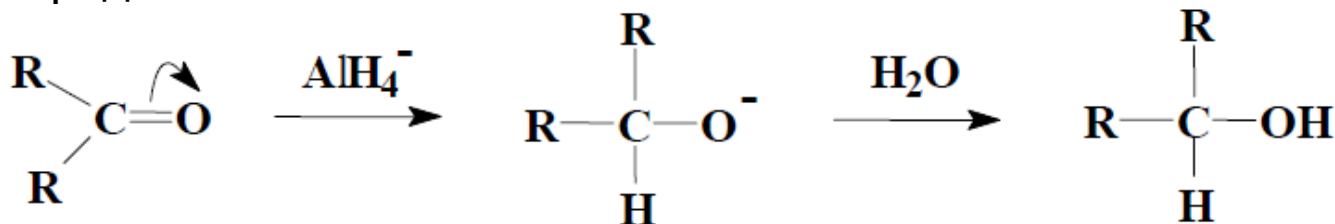
Альдегиды и кетоны

3. Восстановление комплексными гидридами металлов

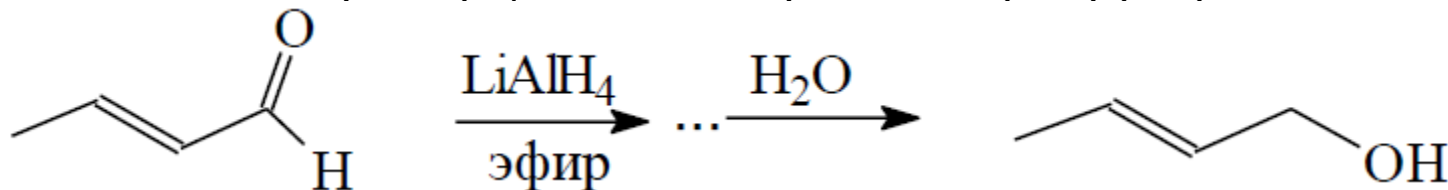
Алюмогидрид лития и боргидрид натрия восстанавливают алифатические альдегиды и кетоны соответственно до первичных и вторичных спиртов. Метод часто применяется в лабораторной практике.



Комплексный ион AlH_4^- выступает в роли переносчика гидрид-иона, который является нуклеофильным агентом по отношению к карбонильному атому углерода:



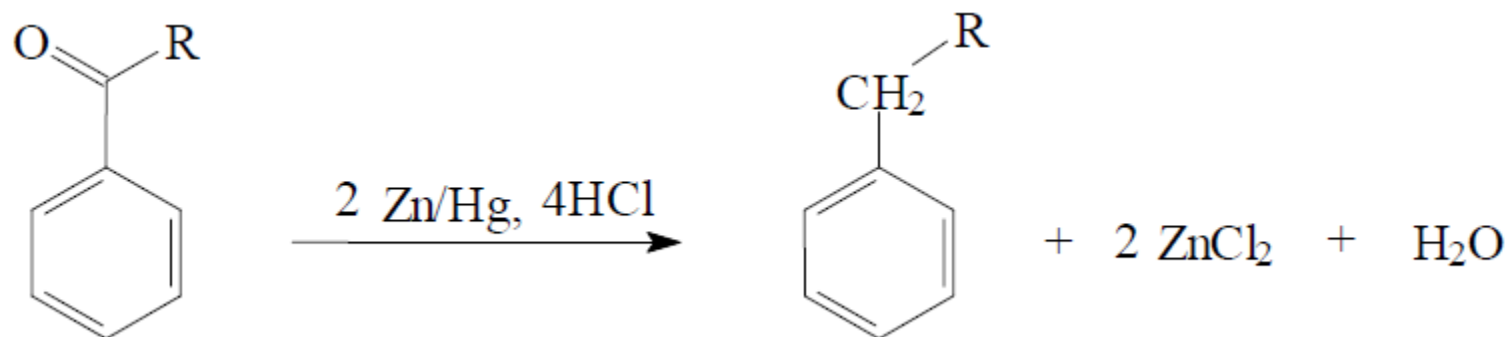
В случае α,β -непредельных альдегидов и кетонов эти реагенты восстанавливают преимущественно карбонильную группу:



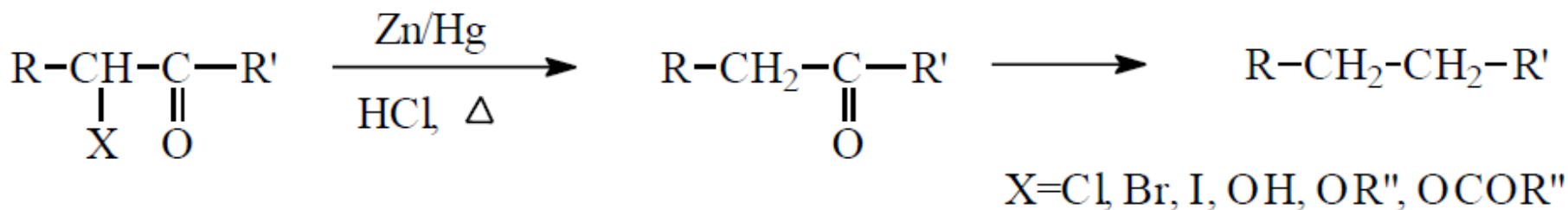
Альдегиды и кетоны

4. Восстановление по Клемменсену

При действии на альдегиды и кетоны амальгамированного цинка в соляной кислоте происходит их восстановление до углеводородов (метод Клемменсена)



Многие α -замещенные кетоны в условиях реакции Клемменсена претерпевают восстановительное отщепление заместителя:

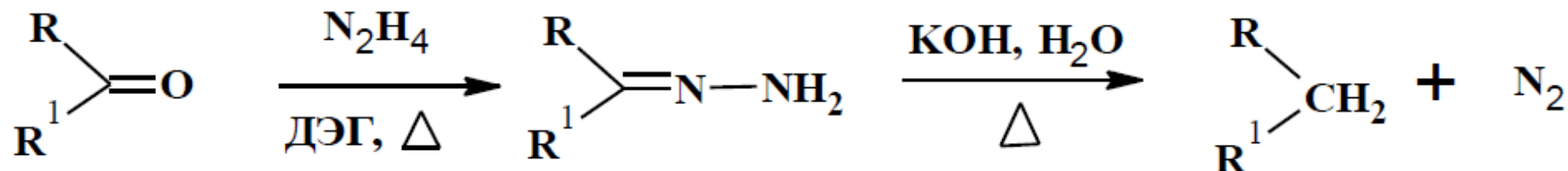


Метод Клемменсена даёт хорошие выходы углеводородов при восстановлении многих альдегидов, алифатических и жирноароматических кетонов.

Альдегиды и кетоны

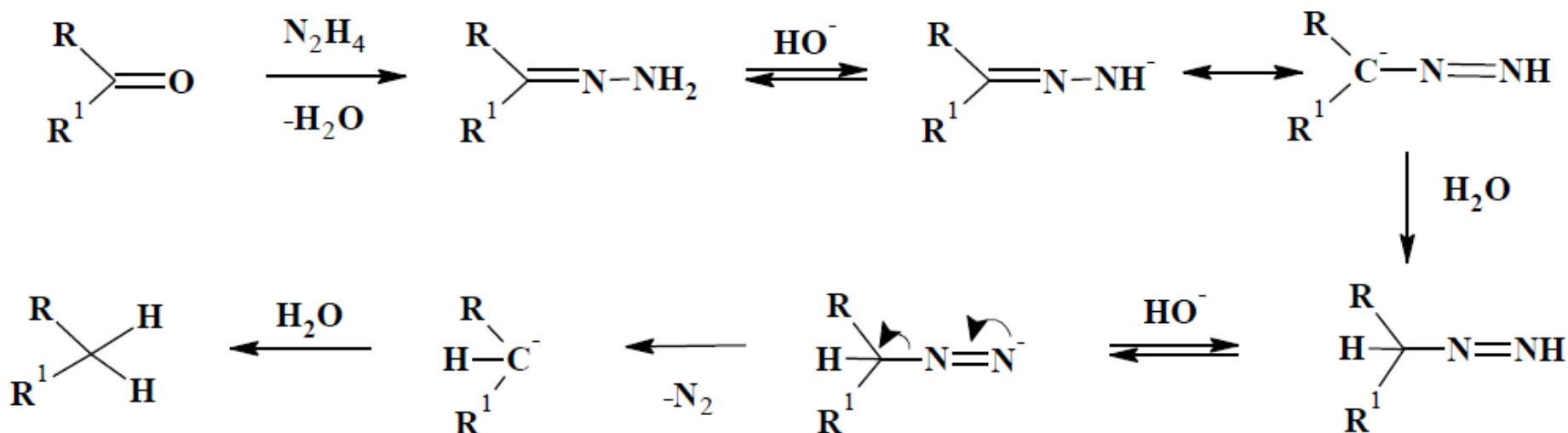
5. Восстановление по Кижнеру-Вольфу

Если альдегиды и кетоны неустойчивы в кислой среде, то восстановление проводят по методу Кижнера-Вольфа.



Метод применим как к альдегидам, так и кетонам, но в случае альдегидов выходы продуктов реакции не всегда оказываются удовлетворительными.

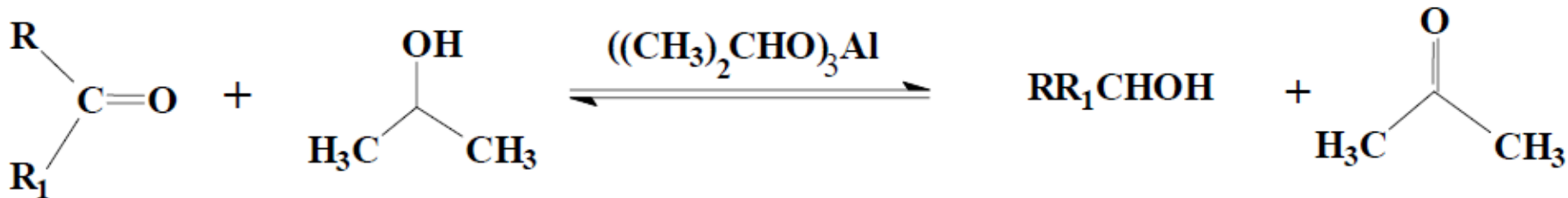
Механизм процесса:



Альдегиды и кетоны

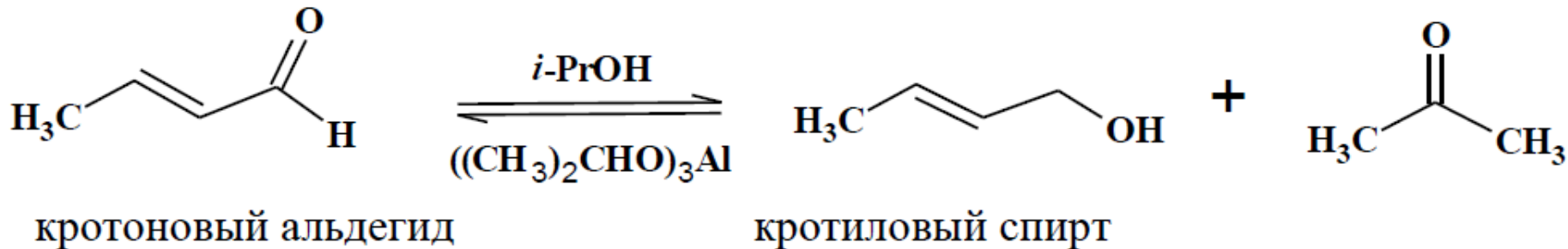
6. Восстановление в присутствии алкоголятов металлов

Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов можно проводить в присутствии алкоголятов алюминия (реакция Меервейна-Понндорфа-Верлея):



Реакция обратима, поэтому для достижения высоких выходов необходимо выводить из сферы реакции образующийся ацетон.

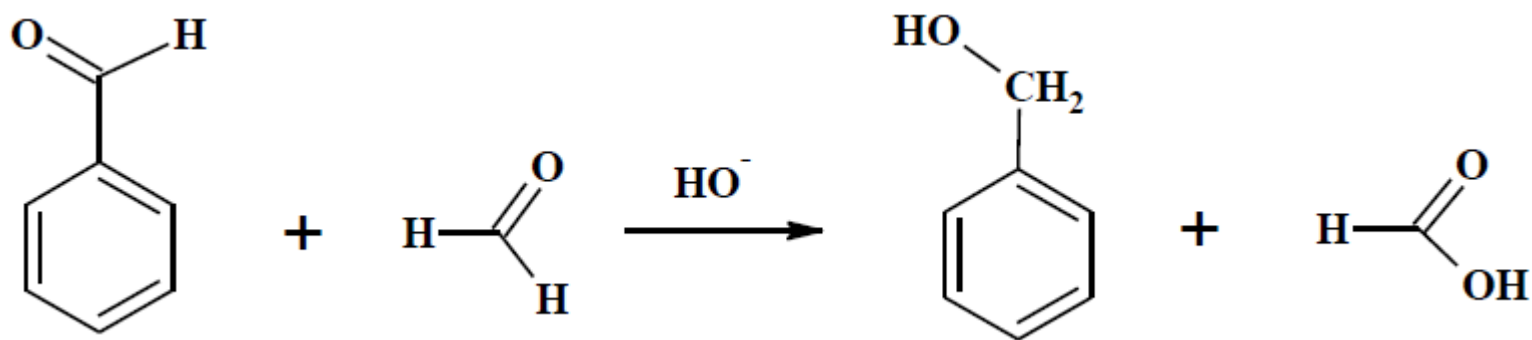
В реакции остаются незатронутыми двойные и тройные углерод-углеродные связи. Нитрогруппа и атомы галогенов в этих условиях также не восстанавливаются.



Альдегиды и кетоны

7. Перекрестная реакция Канниццаро

Если реакцию Канниццаро проводить со смесью альдегида и формальдегида, то последний всегда выступает в роли донора гидрид-иона и окисляется при этом до муравьиной кислоты (перекрёстная реакции Канниццаро)



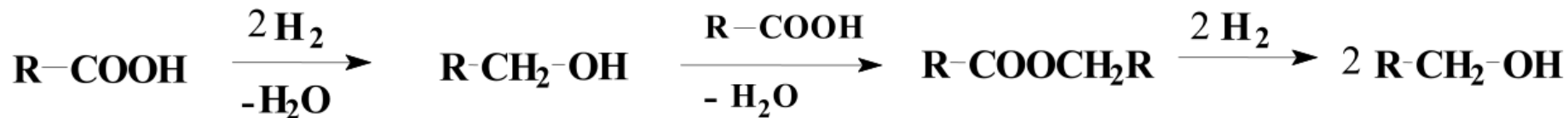
Карбоновые кислоты и их производные

Восстановление карбоксильной группы возможно до спиртов и углеводородов. Во многих случаях восстановление карбоновых кислот идет с трудом. Поэтому их рекомендуется превращать в сложные эфиры или хлорангидриды.

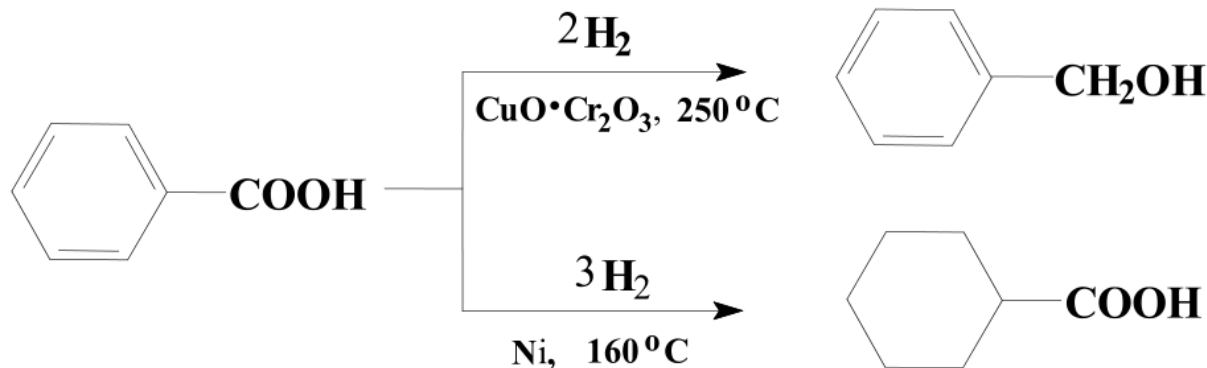
Способность к восстановлению увеличивается в ряду:



Гидрирование кислот проводят при температурах 100-300°C и давлении 200-300 атм. на оксидных катализаторах. При этом образуются сложные эфиры, восстановление которых протекает гораздо легче.

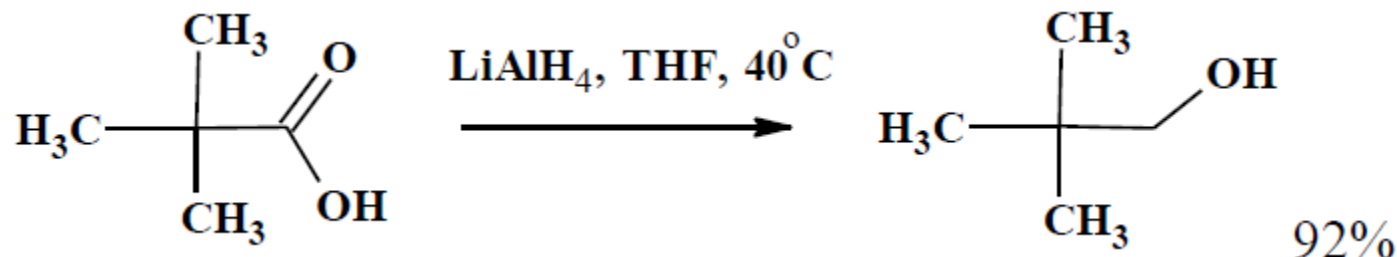


Ароматические карбоновые кислоты можно восстановить до спиртов или до карбоновых кислот циклогексанового ряда:

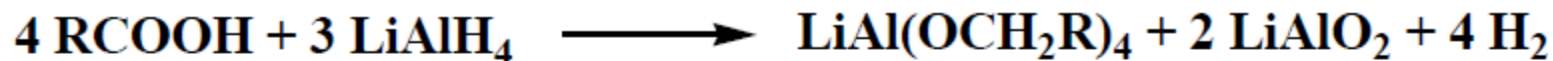


Карбоновые кислоты и их производные

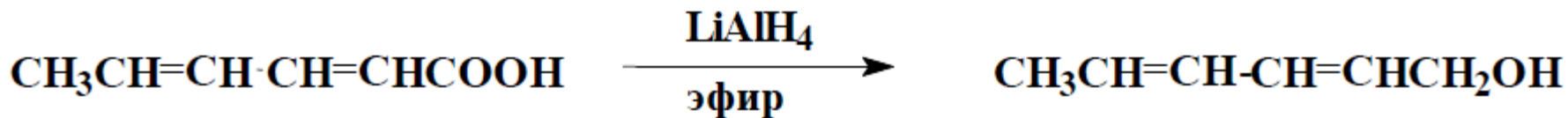
Наиболее часто в лабораторной практике для восстановления карбоксильной группы применяют алюмогидрид лития:



Один гидридный эквивалент алюмогидрида лития расходуется на реакцию с активным атомом водорода кислоты и два эквивалента – на восстановление карбоксильной группы:



В непредельных кислотах алюмогидридом лития двойные связи практически не восстанавливаются.

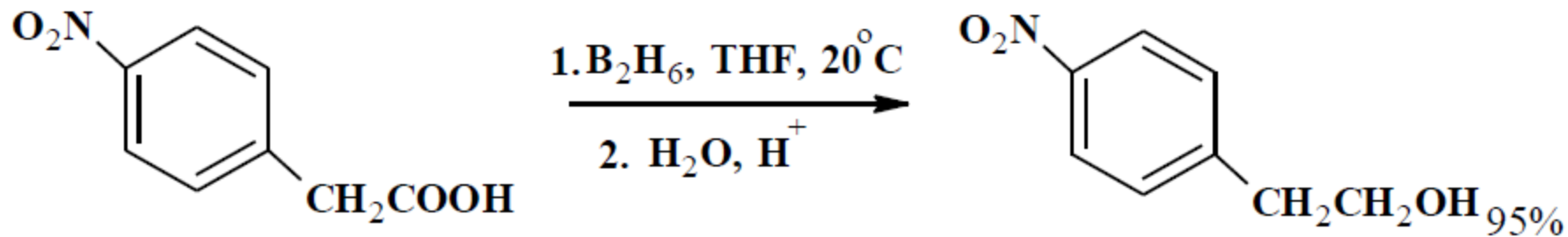


Когда двойная связь сопряжена с ароматическим кольцом, она может восстанавливаться.

Карбоновые кислоты и их производные

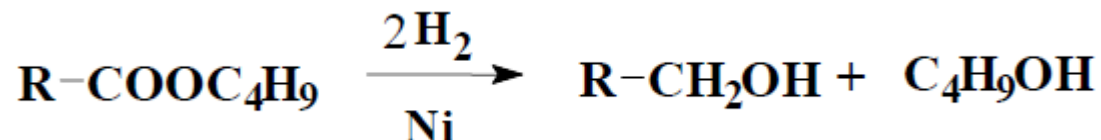
Восстановление карбоксильной группы под действием диборана в тетрагидрофуране осуществляется в очень мягких условиях и не затрагивает некоторые функциональные группы (NO_2 , CN , COOR).

Поэтому этот метод в некоторых случаях оказывается предпочтительнее.

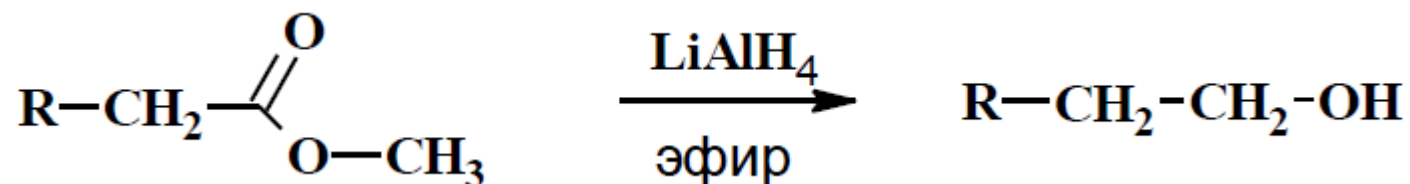


Карбоновые кислоты и их производные

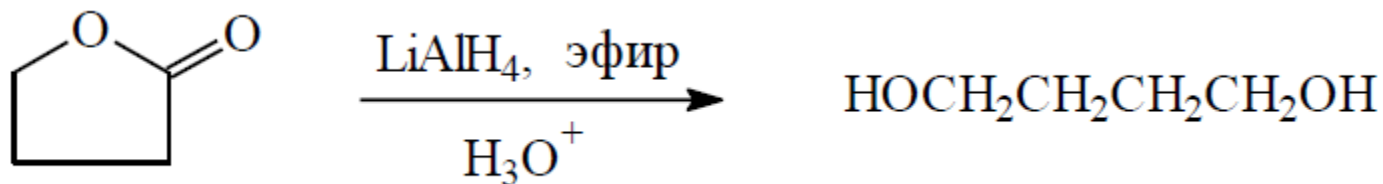
В промышленности для восстановления **сложных эфиров** наряду с хромитными катализаторами применяется скелетный никель.



В лаборатории восстановление сложных эфиров комплексными гидридами металлов осуществляют в мягких условиях, при комнатной температуре:



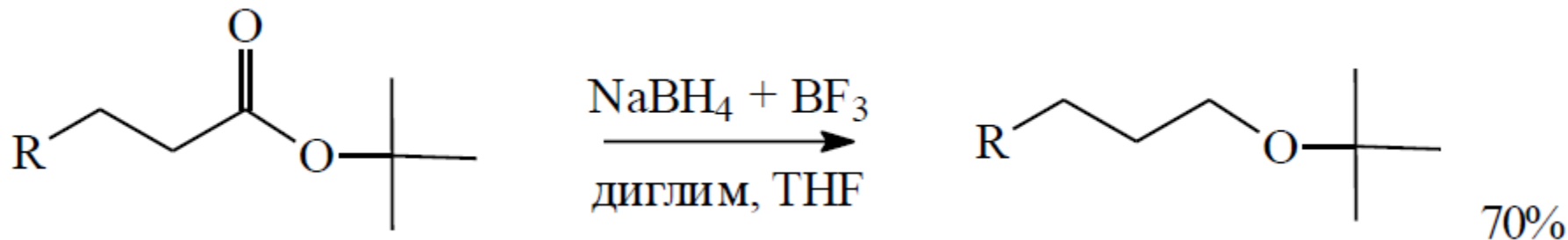
Лактоны при восстановлении алюмогидридом лития образуют диолы:



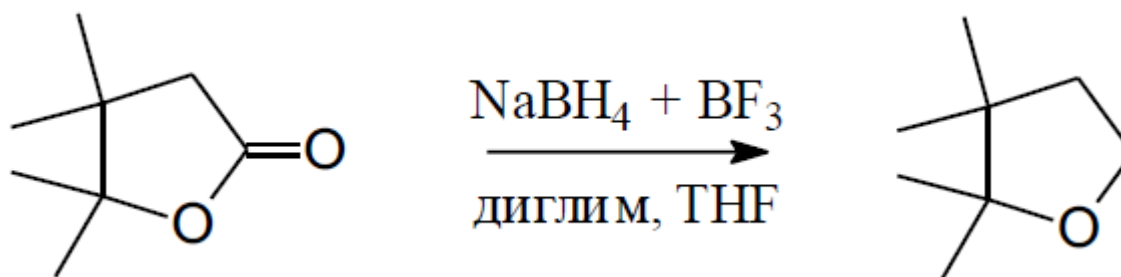
83%

Карбоновые кислоты и их производные

В присутствии избытка трехфтористого бора комплексные гидриды металлов восстанавливают сложные эфиры в простые:

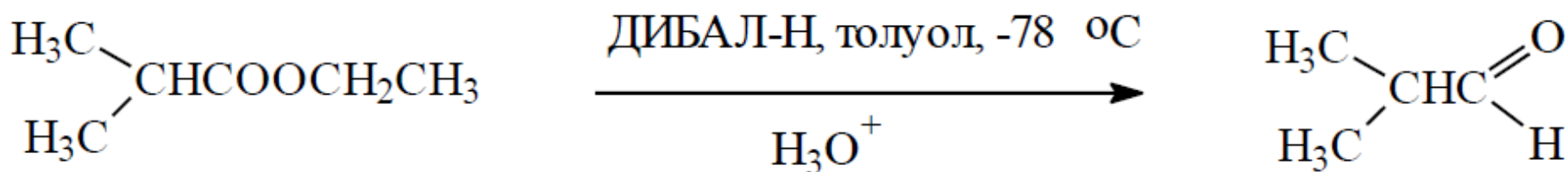


Аналогично идет реакция с лактоном:

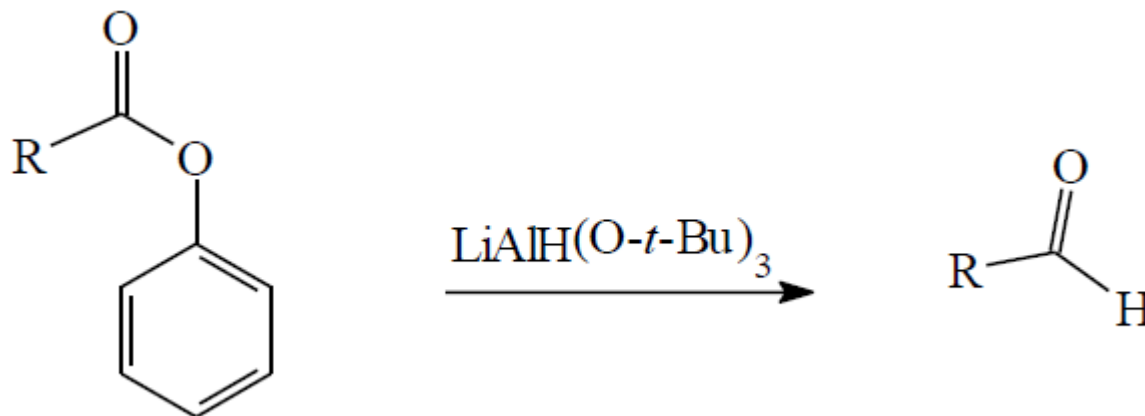


Карбоновые кислоты и их производные

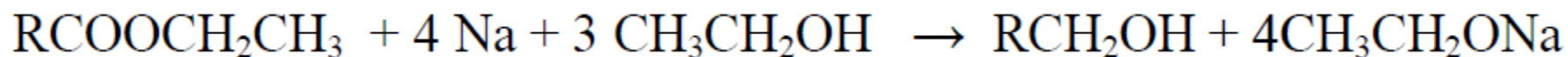
Сложные эфиры могут быть восстановлены до альдегидов при использовании селективного реагента ДИБАЛ-Н. Реакцию проводят при пониженной температуре в растворе толуола и инертной атмосфере



Фениловые эфиры карбоновых кислот можно восстановить до альдегидов *трис(трет-бутокс)алюмогидридом лития* (LTBA):

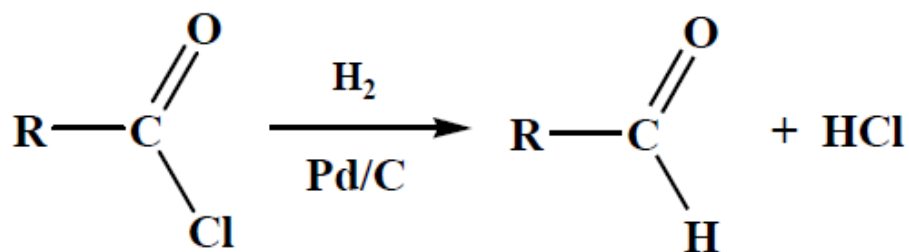


Действие натрия в абсолютном этаноле (метод Буво-Блана) не затрагивает двойные связи

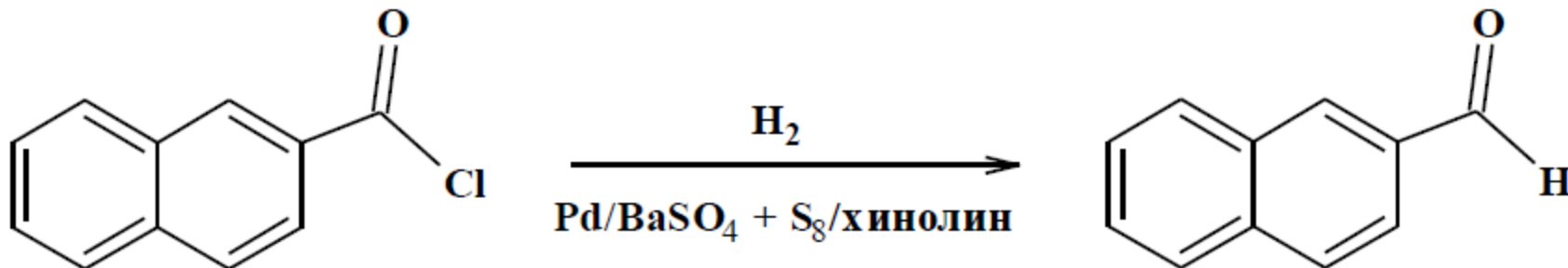


Карбоновые кислоты и их производные

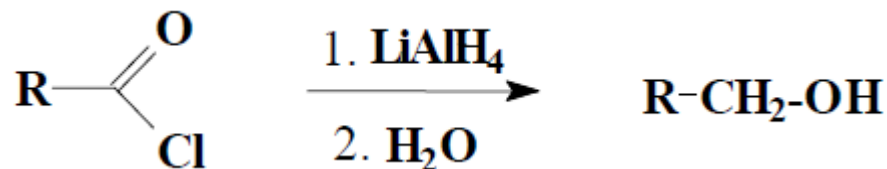
Из производных карбоновых кислот **хлорангидриды** относятся к наиболее легко восстанавливаемым соединениям. Каталитическое восстановление водородом хлорангидридов карбоновых кислот приводит к альдегидам (реакция Розенмунда).



Гидрогенолиз связи C-Cl идет намного легче, чем восстановление карбонильной группы в альдегиде. Это достигается добавлением каталитических ядов (ртуть, сера, амины).

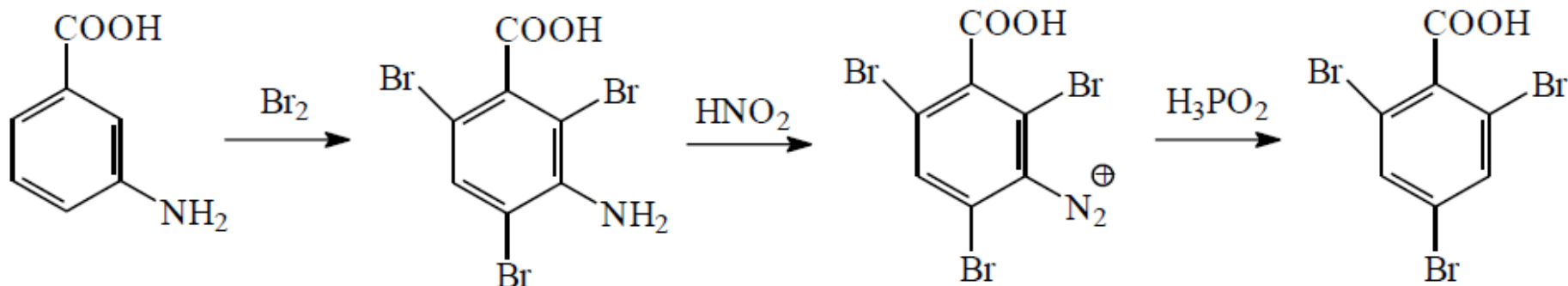


Восстановление хлорангидридов карбоновых кислот алюмогидридом лития протекает до первичных спиртов:

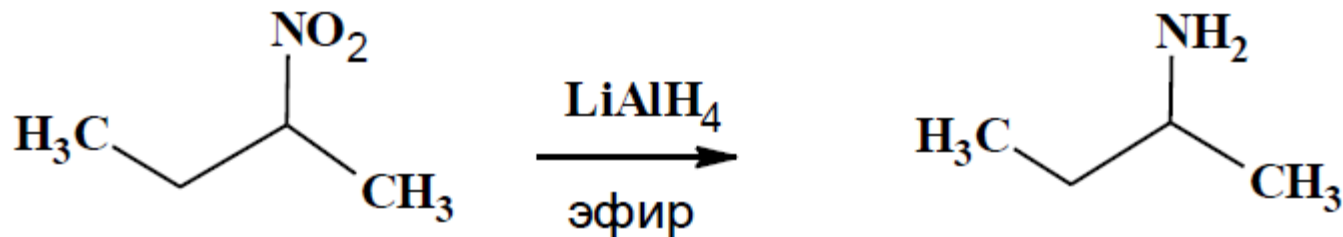


Азотсодержащие соединения

Дезаминирование в лабораторной практике используется в тех случаях, когда амино- или диалкиламиногруппа не должна присутствовать в конечном продукте, но необходима на промежуточных стадиях.

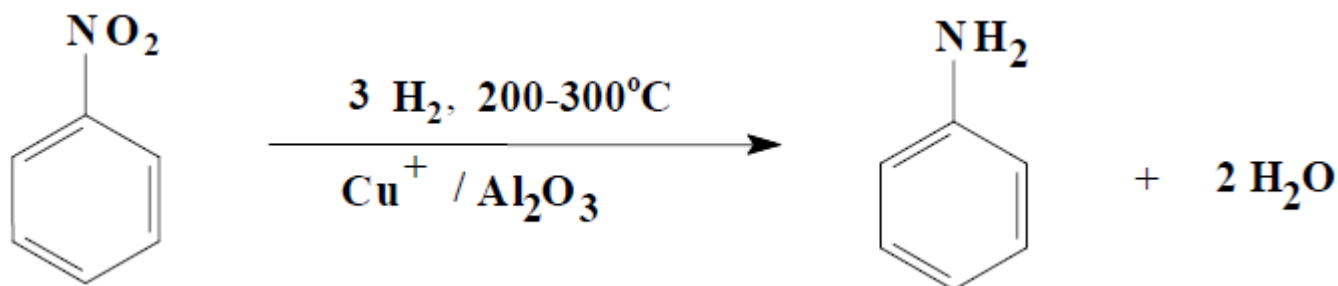


Нитроалканы восстанавливают до алкиламинов комплексными гидридами металлов, железом или цинком в кислой среде, гидразином или серосодержащими восстановителями (Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).

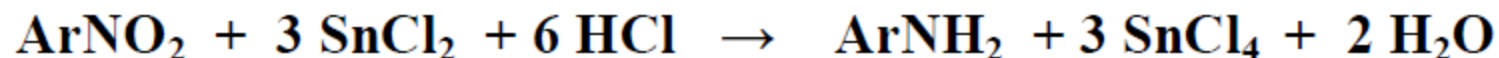


Азотсодержащие соединения

Каталитическое гидрирование **ароматических нитросоединений** имеет широкое промышленное применение (получение анилина, ароматических ди- и полиаминов). Оно проводится на медьсодержащем катализаторе.

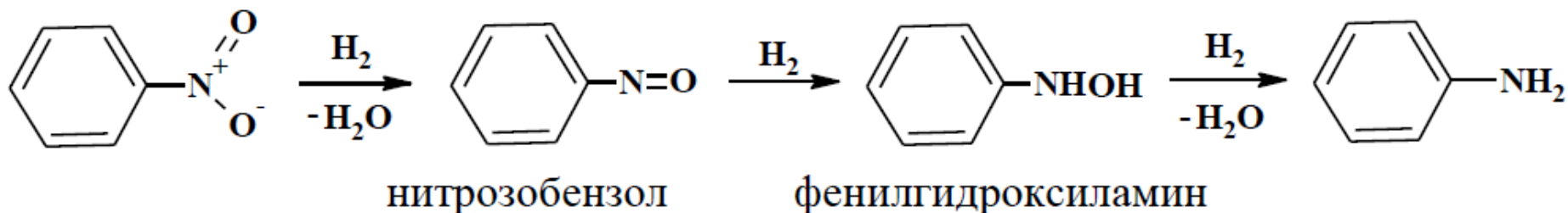


В лаборатории для восстановления ароматических нитросоединений чаще всего применяют металлы (олово, цинк, железные опилки) и соли металлов в присутствии кислот и воды.



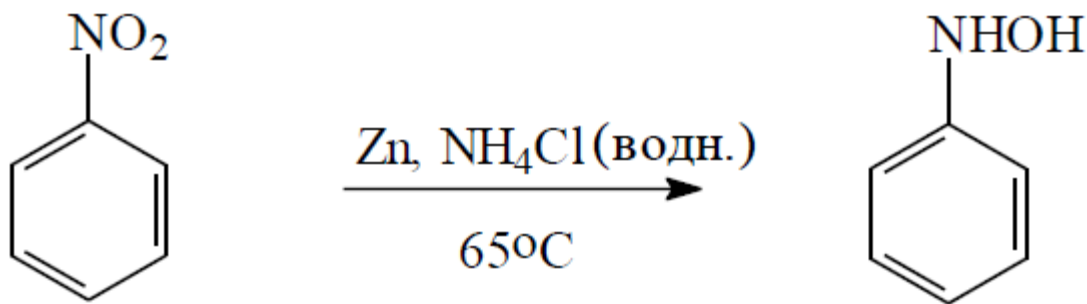
Азотсодержащие соединения

Восстановление нитроаренов осуществляется через ряд последовательно протекающих стадий:

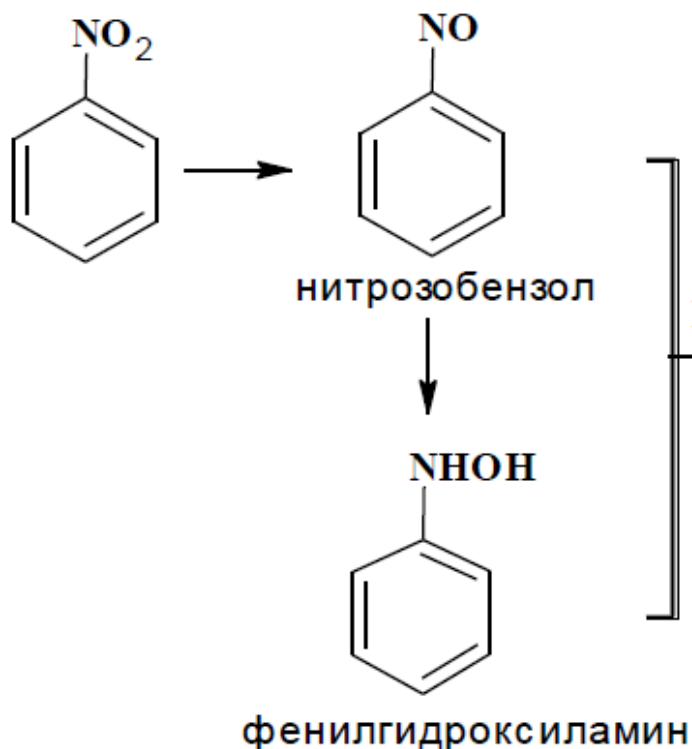


В кислой среде конечным продуктом является амин.

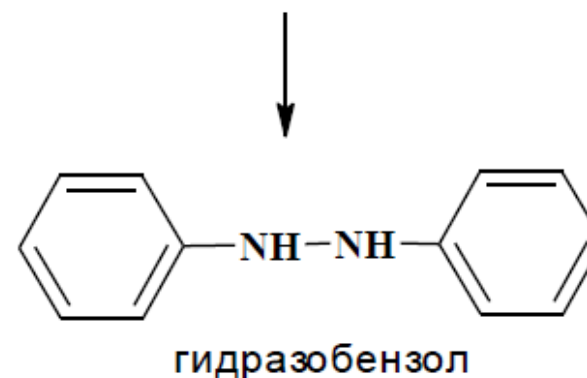
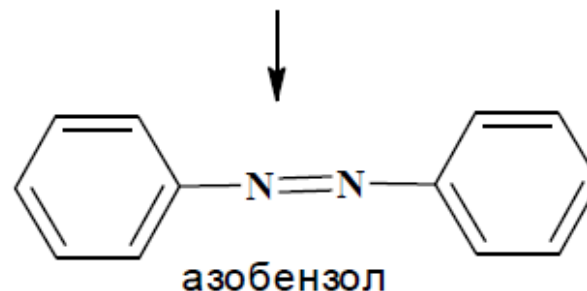
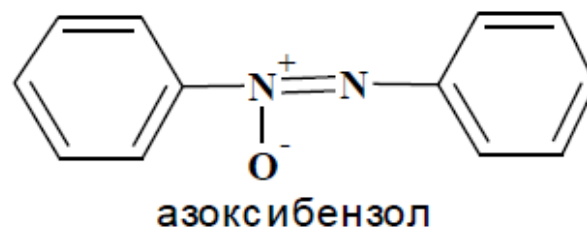
В нейтральной среде процесс может быть остановлен на стадии образования фенилгидроксиламина:



Азотсодержащие соединения



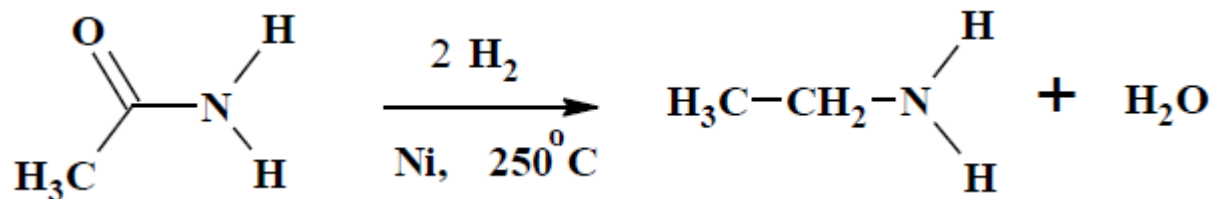
В щелочной среде процесс восстановления нитрозосоединения и гидроксиламина замедляется, и они взаимодействуют между собой:



Каждое из этих производных азобензола в кислой среде легко восстанавливается до анилина.

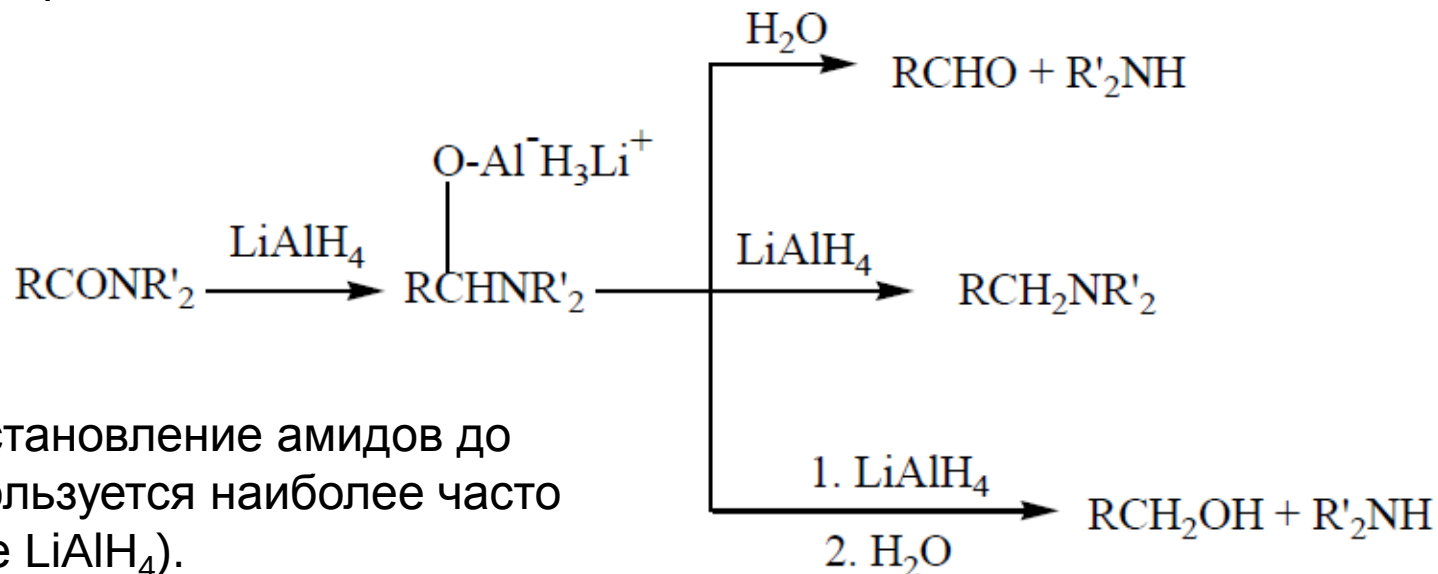
Азотсодержащие соединения

Амиды гидрируются в амины на хромите меди или никелевом катализаторе при 210-300°C и 100-350 атм.



N-Моно- и N,N-дизамещенные амиды в аналогичных условиях дают соответственно вторичные и третичные амины.

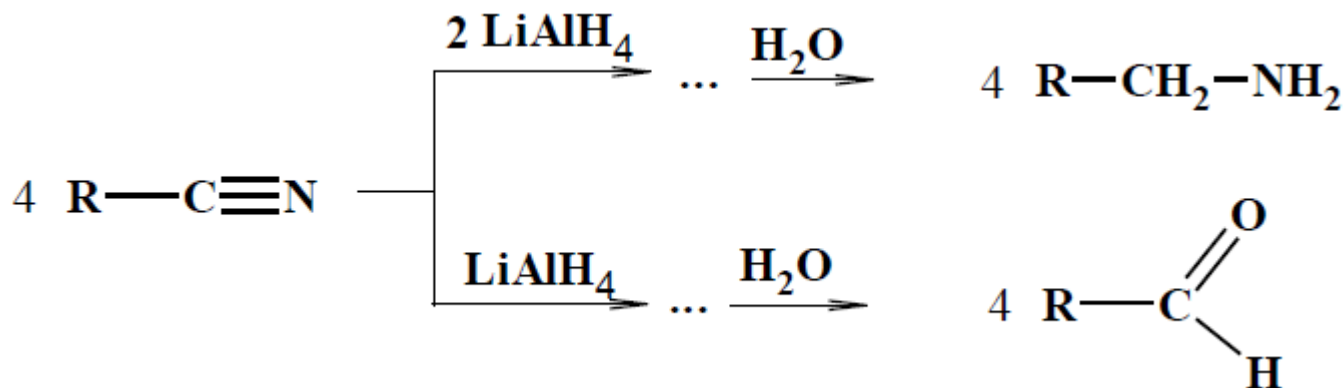
Амиды карбоновых кислот с помощью алюмогидрида лития можно превратить в соединения трех типов:



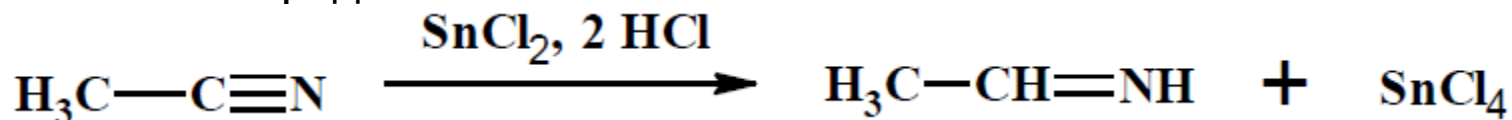
Полное восстановление амидов до аминов используется наиболее часто (при избытке LiAlH_4).

Азотсодержащие соединения

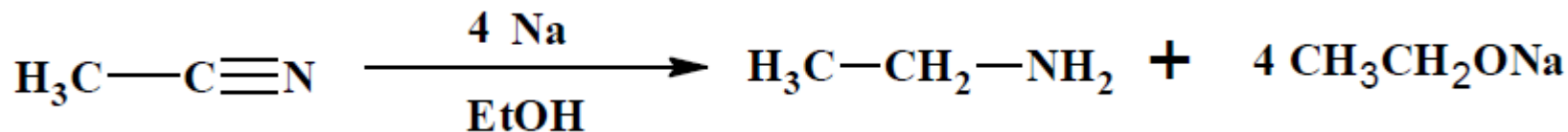
В результате восстановления **нитрилов** алюмогидридом лития можно получить амин или альдегид. Полагают, что промежуточным продуктом восстановления является имин $R-CH=NH$



Имины можно получить действием на нитрилы хлорида олова в солянокислой среде:



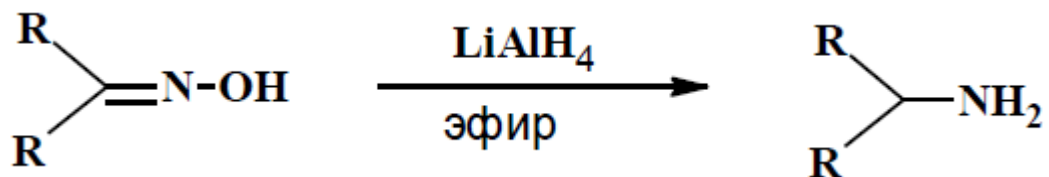
При восстановлении нитрилов натрием в этаноле образуются амины.



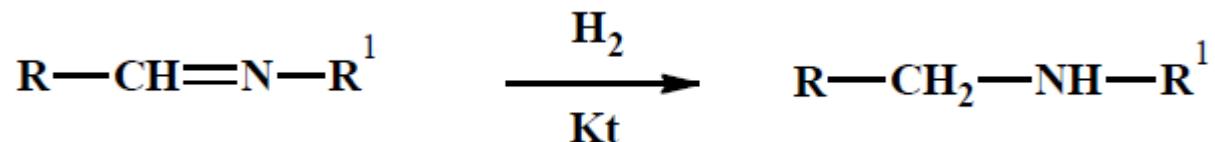
Азотсодержащие соединения

Восстановление **оксимов** представляет собой наиболее удобный путь перехода от альдегидов и кетонов к аминам. Оксимы легко восстанавливаются каталитическим гидрированием над платиной или палладием.

В лабораторной практике для восстановления оксимов чаще применяют алюмогидрид лития:



Восстановление **азометинов** (оснований Шиффа) до вторичных аминов осуществляют каталитическим гидрированием над платиной или палладием:



Имины, основания Шиффа и другие соединения, содержащие связь C=N, восстанавливаются также под действием LiAlH₄ и NaBH₄.