

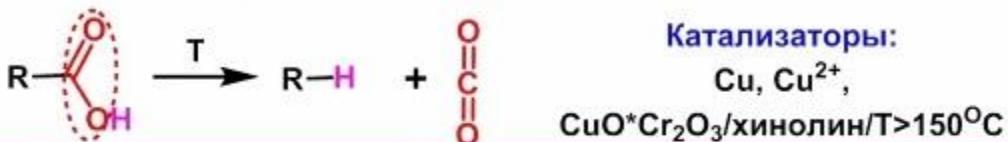
## **Раздел III**

### Методы восстановления

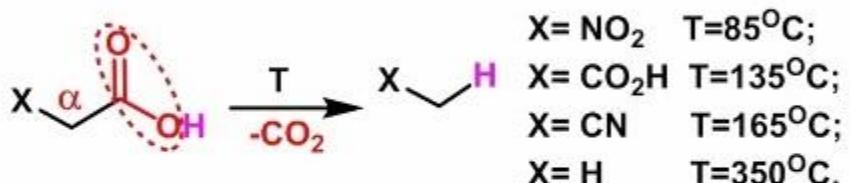
**1. Формирование СН-связей  
декарбоксилированием и  
декарбонилированием**

## 1.1. Методы декарбоксилирования

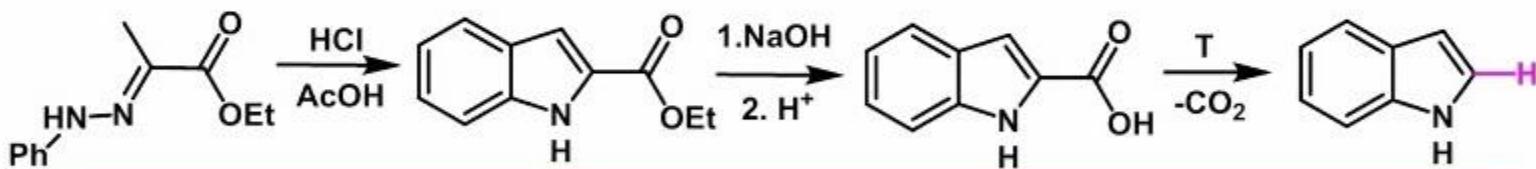
### Декарбоксилирование карбоновых кислот



Декарбоксилированию способствуют ЭА-группы в  $\alpha$ -положении

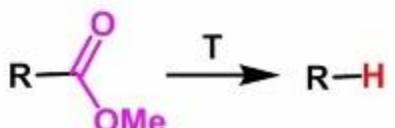


Гетероциклические карбоновые кислоты также часто легко декарбоксилируют



### Деалкоксикарбонилирования эфиров

#### Методы деалкоксикарбонилирования



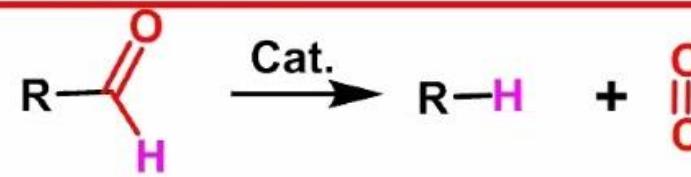
1. DMSO(wet)/NaCl(LiCl)/T (Крапчо)
2. MgCl<sub>2</sub>/EtSH/DMSO/T
3. TsOH/ксилол/150°C
4. DMAP/PhMe/ $\Delta$

## 1.2. Методы декарбонилирования

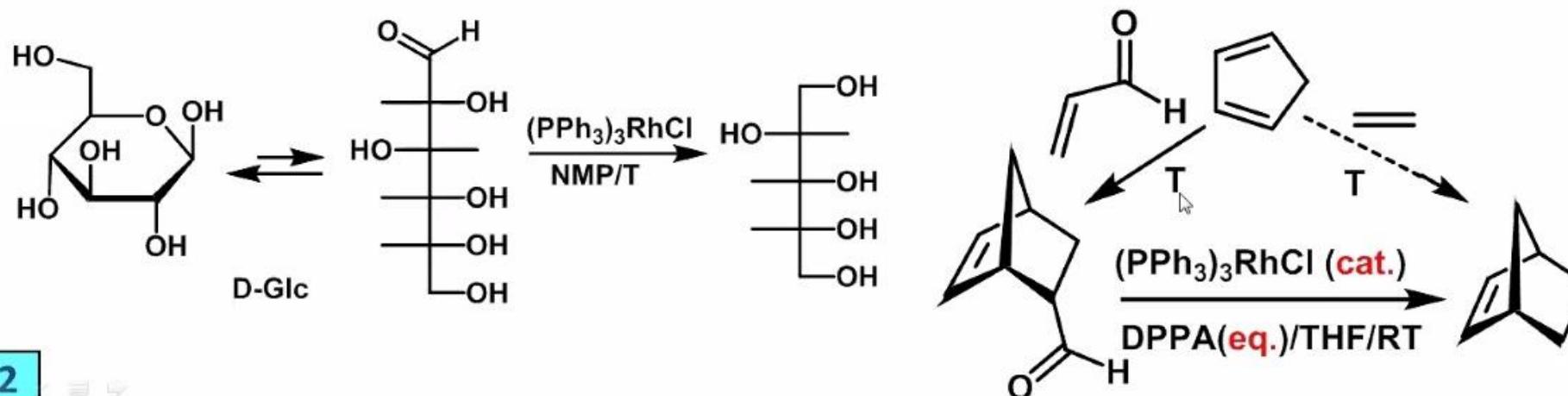
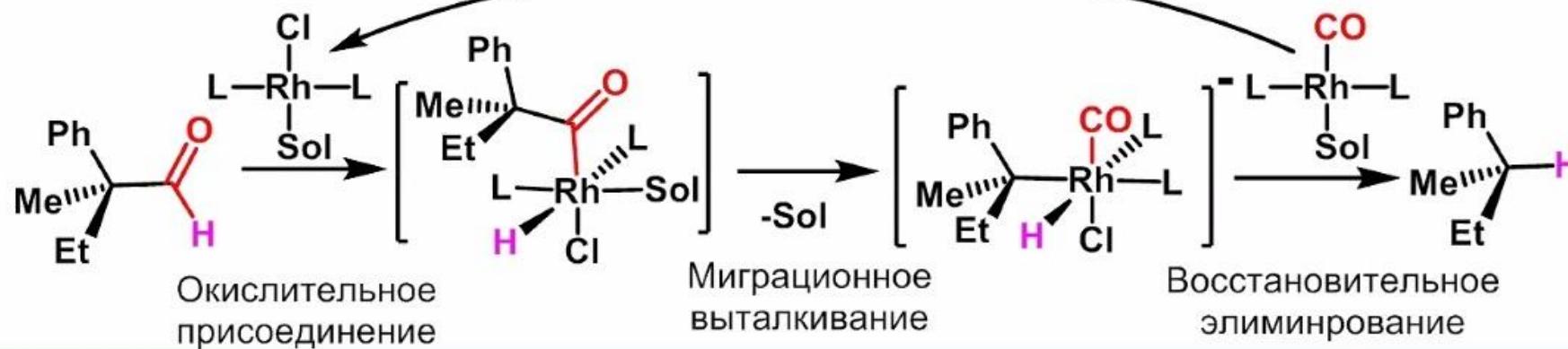
### Декарбонилирование альдегидов

Катализаторы:

Pd, комплексы Rh,  
 $(PPh_3)_3RhCl$  (eq.)



Реакция Цуи-Вилкинсона: комплекс Rh расходуется в стехиометрических количествах  
Sol/T or DPPA



## **Раздел III**

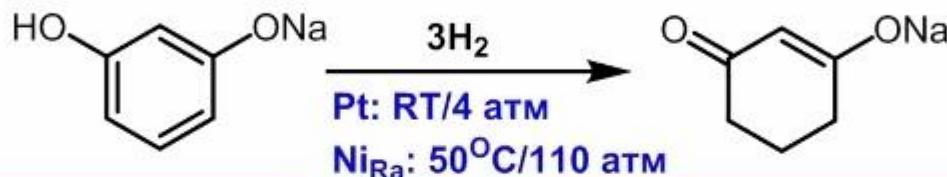
### **Методы восстановления**

- 2. Гетерогенное катализическое гидрирование**
- 3. Гомогенное катализическое гидрирование**
- 4. Восстановление гидридами**
  - ▷
  - 5. Восстановление растворяющимися металлами**

## 2. Гетерогенное катализитическое гидрирование

### Основные особенности

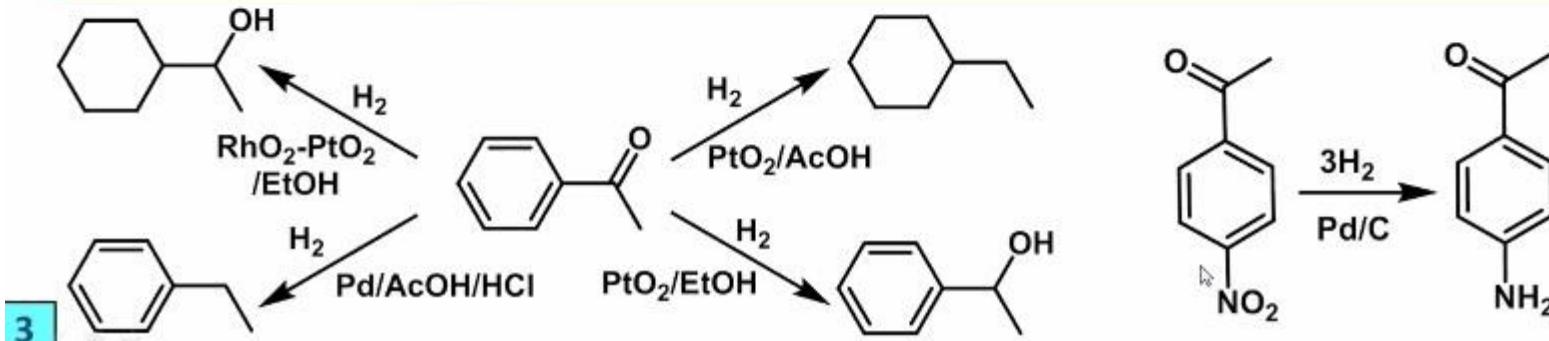
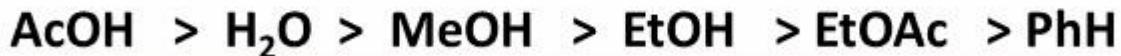
- катализаторы для гетерогенного гидрирования служат металлы, обладающие различной катализитической активностью:



- активность платиновых металлов зависит от носителя (подложки):

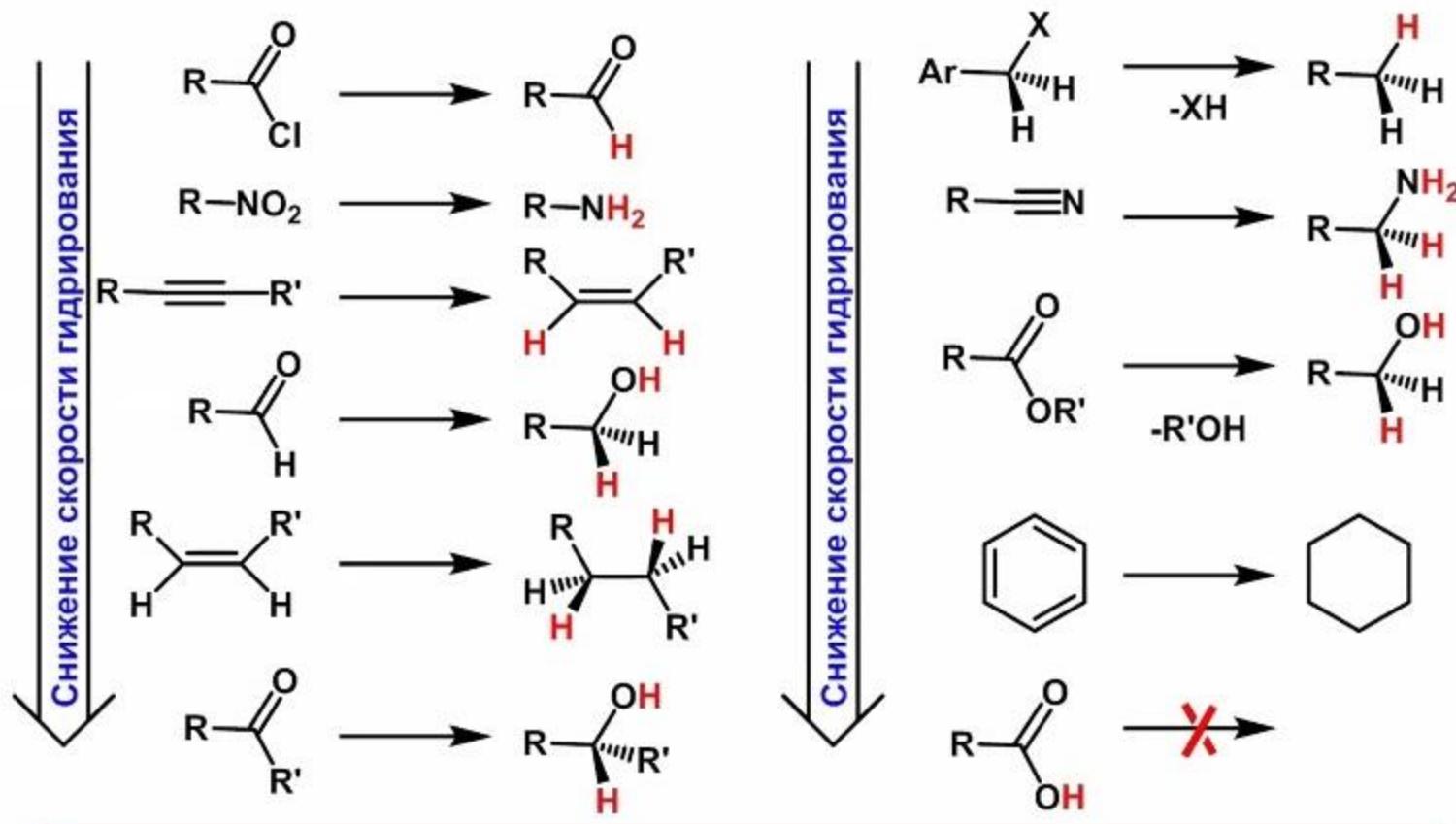


- скорость гидрирования зависит от растворителя:



## 2. Гетерогенное катализитическое гидрирование

Функциональные группы обладают реакционной способностью в реакциях катализитического гидрирования:



Недостатки гетерогенного катализа – высокая стоимость катализаторов и  
чувствительность к катализитическим ядам (S)

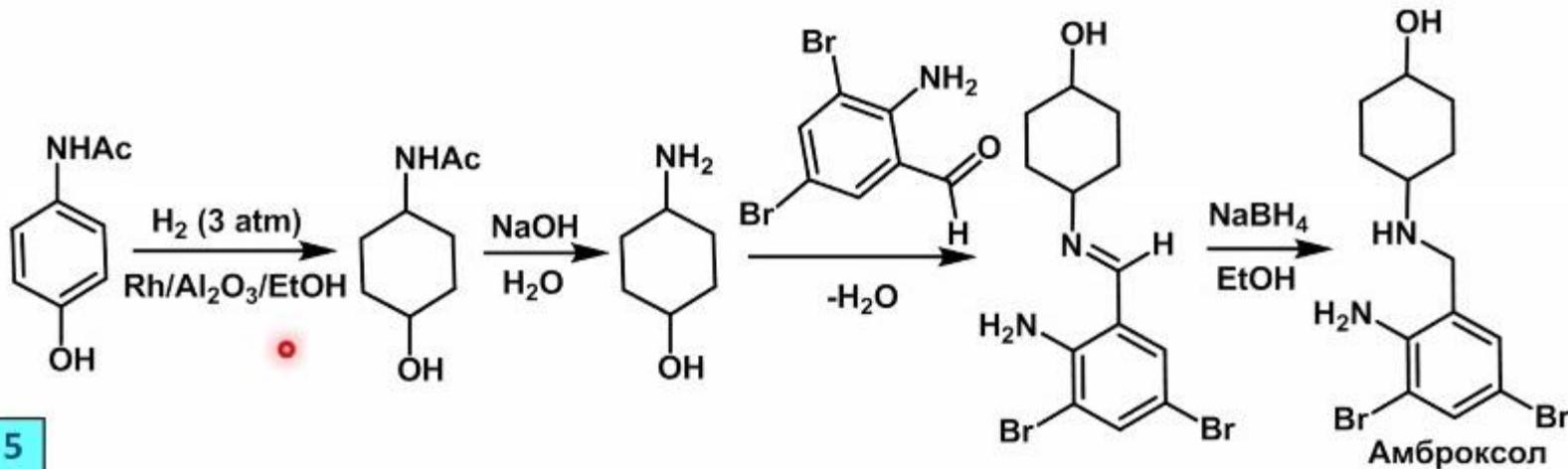
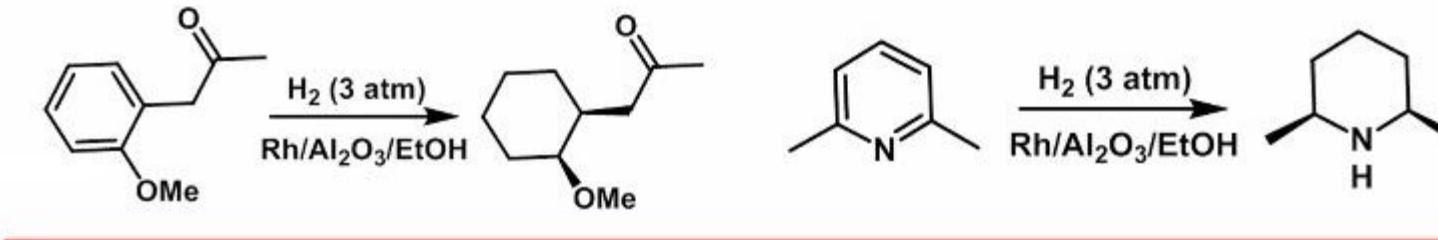
## 2. Гетерогенное катализитическое гидрирование

### 1.1. Родий-содержащие катализаторы

$\text{RhO}_2$ ;  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  применяют для гидрирования ароматических соединений, гетероциклов и ненасыщенных соединений в мягких условиях с минимальным гидрогенолизом.

$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot \text{PtO}_2$  (Катализатор Нишимуры) – для ароматических соединений

**Недостаток - высокая стоимость (1000 евр/г)**



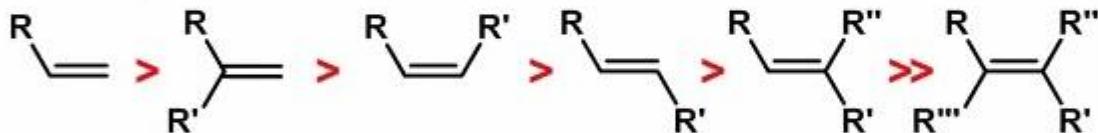
## 2. Гетерогенное катализитическое гидрирование

### 1.2. Платина-содержащие катализаторы

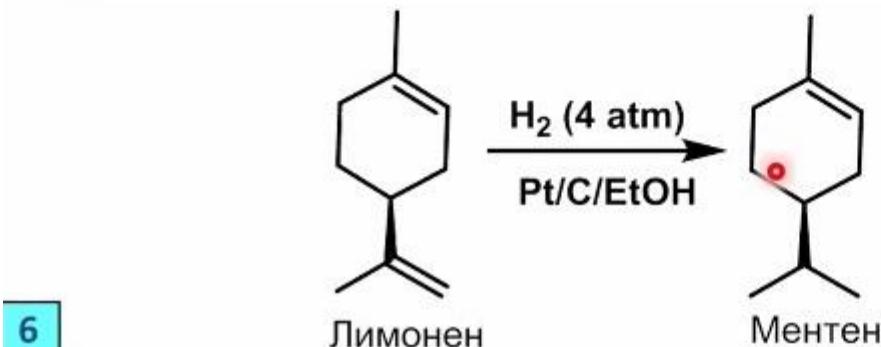
$\text{PtO}_2$  (Катализатор Адамса);  $\text{Pt/C}$  применяют для гидрирования ароматических соединений, гетероциклов и ненасыщенных соединений, функциональных групп с минимальным гидрогенолизом (Вн!) и высокой стереоселективностью (*син-*).

**Недостаток - высокая стоимость (500 евр/г)**

- **Адсорбция субстрата** является лимитирующей стадией, поэтому, чем более экранирована кратная связь, тем она менее  $p/c$

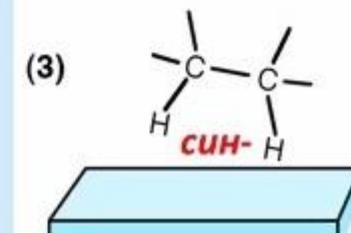
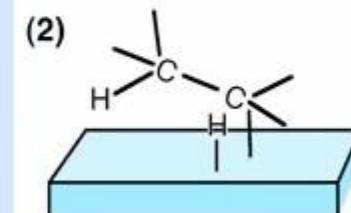
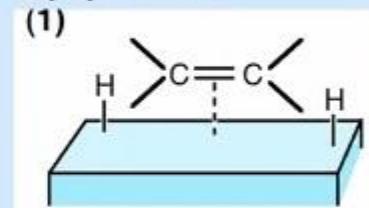


Снижение скорости гидрирования



6

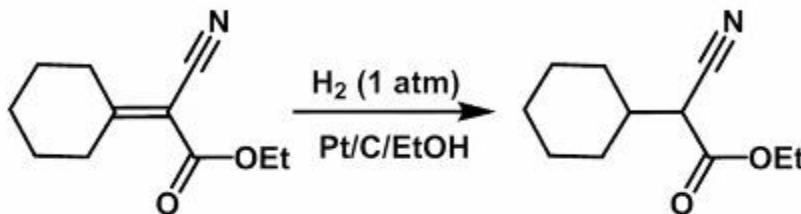
Механизм гетерогенного гидрирования



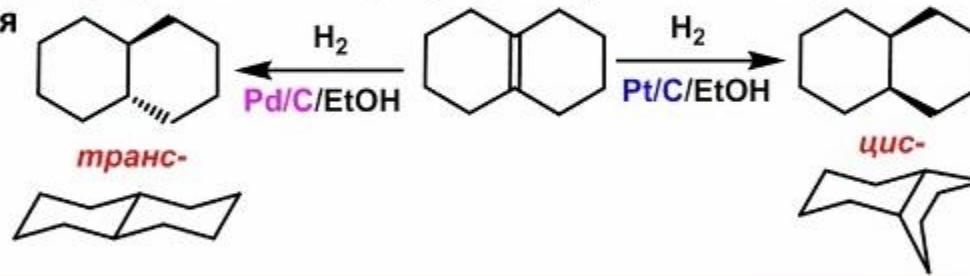
## 2. Гетерогенное катализитическое гидрирование

### 1.2. Платина-содержащие катализаторы

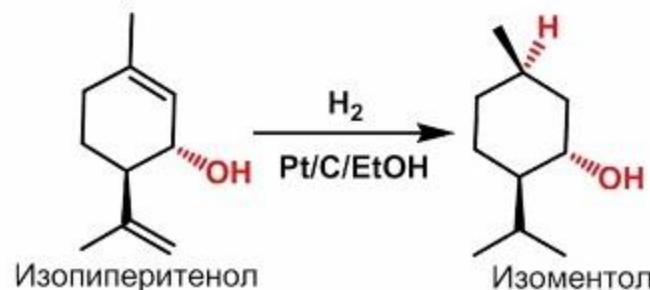
- Сопряжение кратных связей с ароматических ядром или ЭА-группами увеличивает скорость реакции



- Снижение активности катализатора уменьшает адсорбцию и увеличивает долю продукта *анти*-присоединения



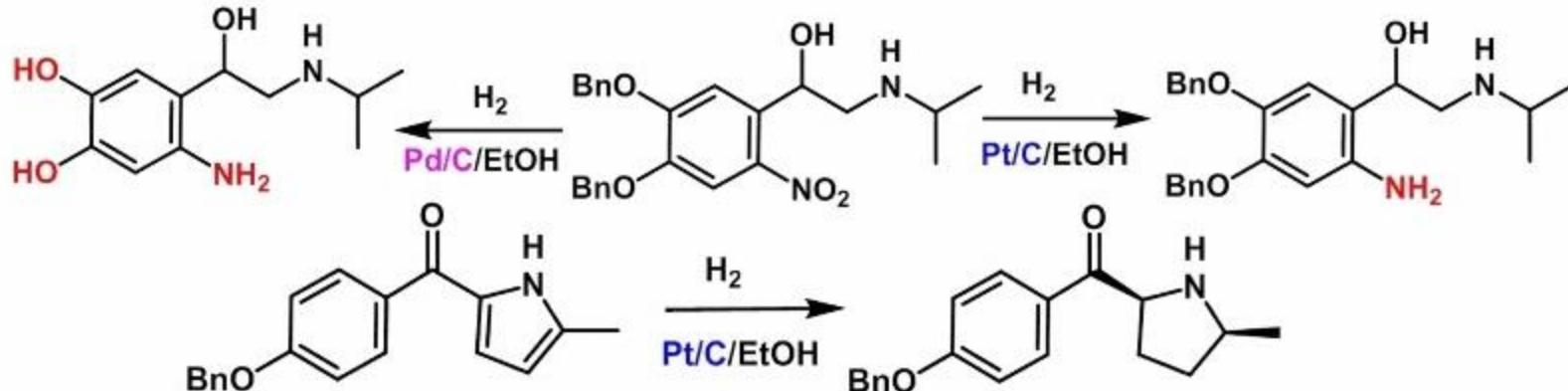
- Галтофильные группы в аллильном или гомоаллильном положениях увеличивают скорость и влияют на стереохимию гидрирования



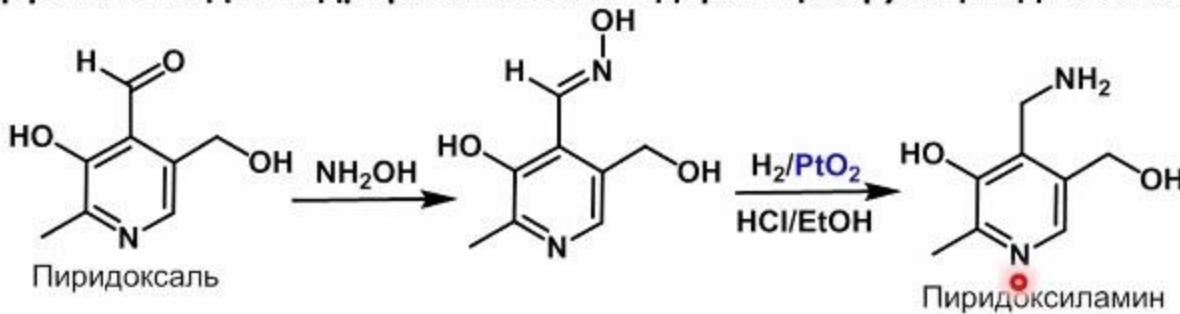
## 2. Гетерогенное катализитическое гидрирование

### 1.2. Платина-содержащие катализаторы

- Гидрирование функциональных групп протекает в мягких условиях и позволяет избежать гидрогенолиза (в отличие от Pd)



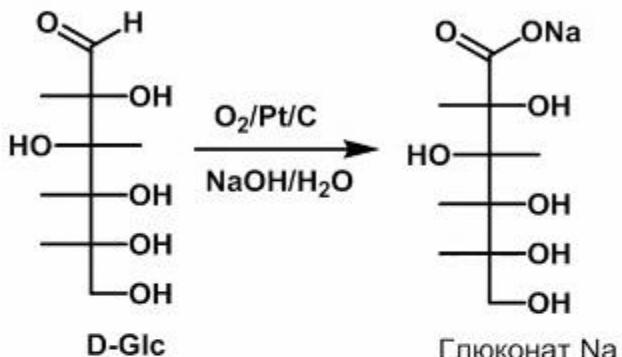
- Эффективны для гидрирования азотсодержащих функций до аминов



## 2. Гетерогенное катализитическое гидрирование

### 1.2. Платина-содержащие катализаторы

- Катализируют окисление альдегидов и спиртов кислородом



### 1.3. Палладиевые катализаторы

- Широко применяют для гидрирования кратных связей, функциональных групп, гидрогенолиза. **Недостаток - высокая стоимость (200 евр/г)**

Активность зависит от носителя:

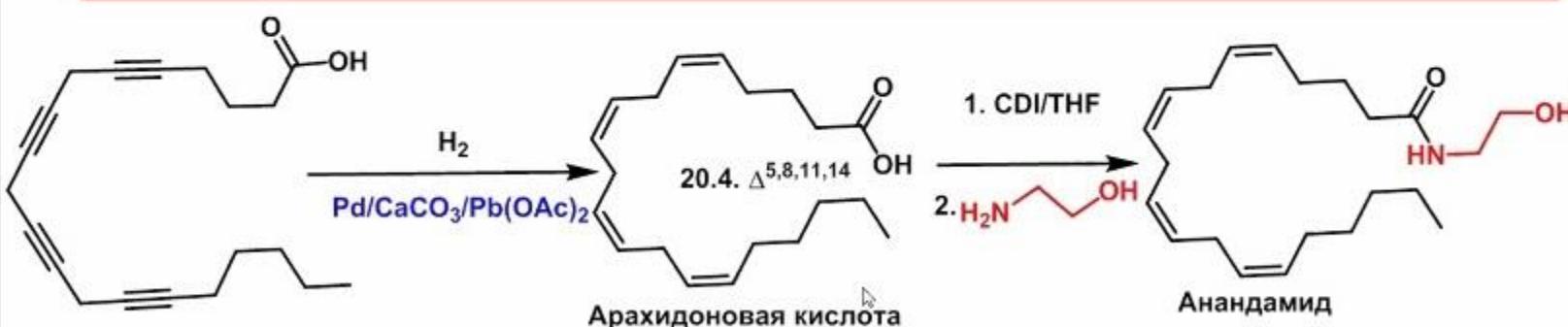
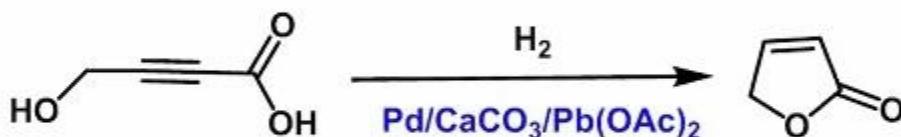
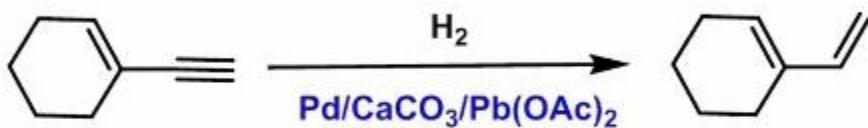


## 2. Гетерогенное катализитическое гидрирование

### 1.3. Палладий-содержащие катализаторы

#### 1.3.1. Катализатор Линдлара ( $\text{Pd/CaCO}_3 * \text{Pb(OAc)}_2$ (хинолин, $S_8$ ))

- применяют для гидрирования алкинов в цис-алкены

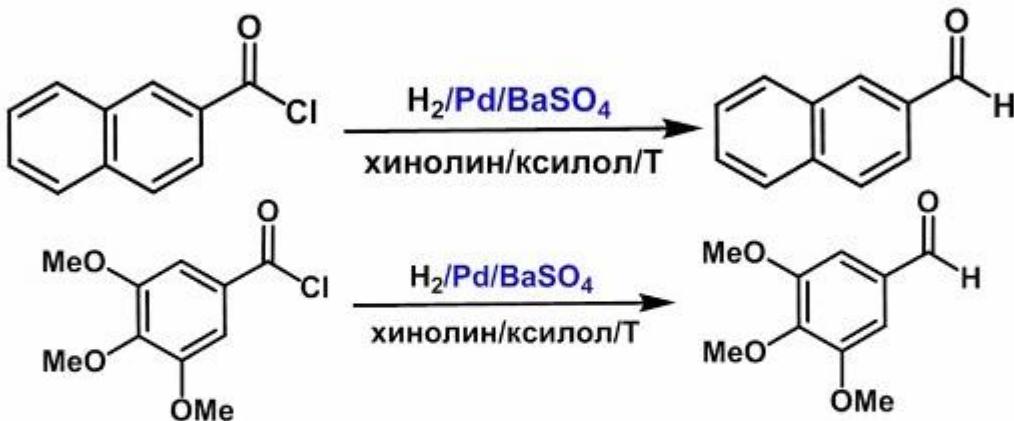


## 2. Гетерогенное катализитическое гидрирование

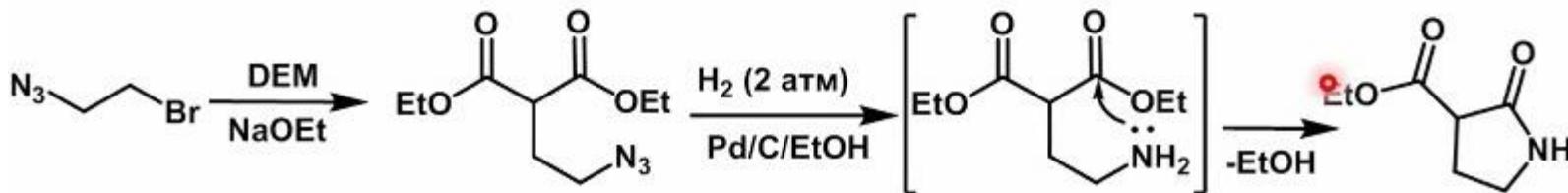
### 1.3. Палладий-содержащие катализаторы

#### 1.3.2. Катализатор Роземунда ( $\text{Pd/BaSO}_4$ \* (хинолин, лутидин, $\text{S}_8$ )

- применяют для гидрирования хлорангидридов в альдегиды



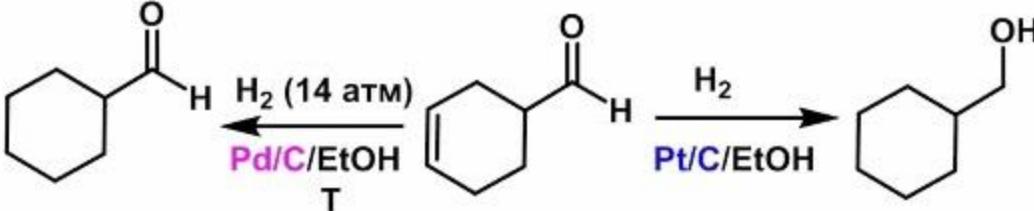
1.3.3.  $\text{Pd/C}$  - широко применяют для гидрогенолиза, гидрирования кратных связей, функциональных групп, восстановительного аминирования.



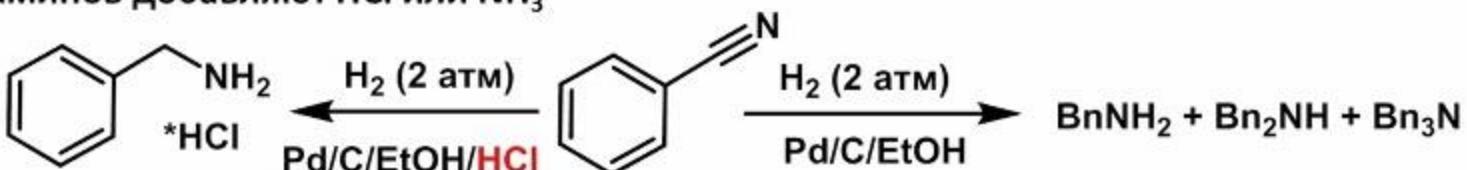
## 2. Гетерогенное катализитическое гидрирование

### 1.3. Палладий-содержащие катализаторы

- несопряженные карбонильные группы гидрируются медленно

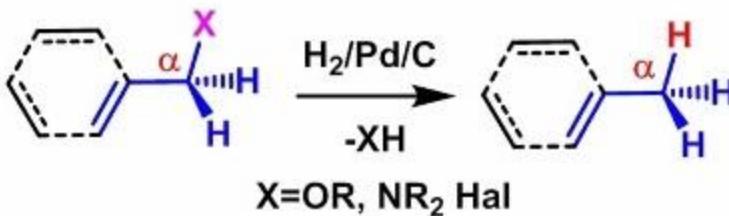


- при гидрировании нитрилов для подавления образования побочных  $2^\circ$  и  $3^\circ$  аминов добавляют  $\text{HCl}$  или  $\text{NH}_3$



- гидрогенолиз защитных групп и гетероатомов в аллильных/бензильных положениях

↪

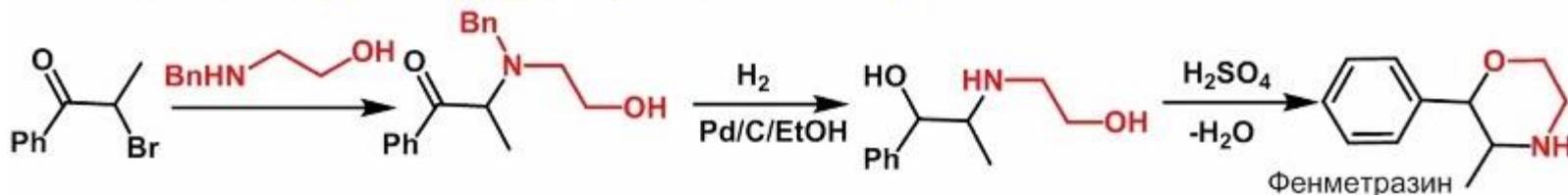


Расщепляются бензиловые эфиры, амины, амиды, и др.

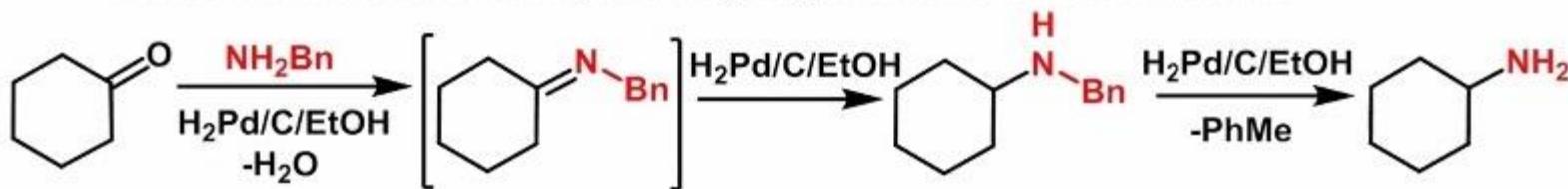
11 В качестве источника водорода можно использовать циклогексадиен-1,4, формиаты

## 2. Гетерогенное катализитическое гидрирование

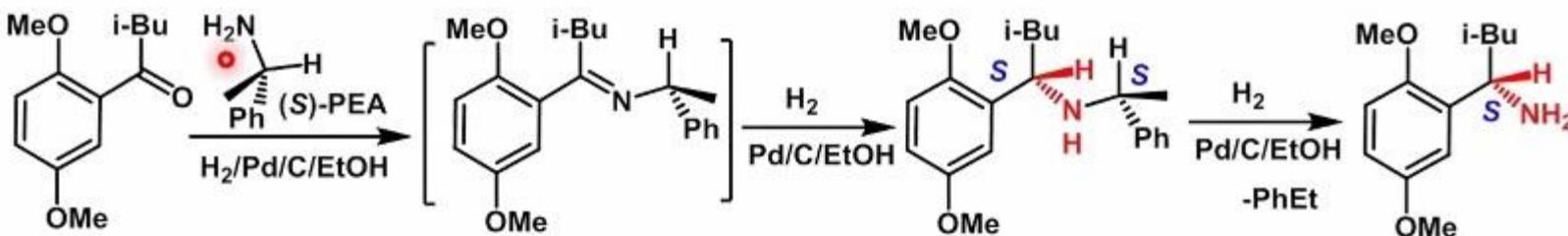
### 1.3. Палладий-содержащие катализаторы



• восстановительное аминирование/гидрогенолизベンзиламины



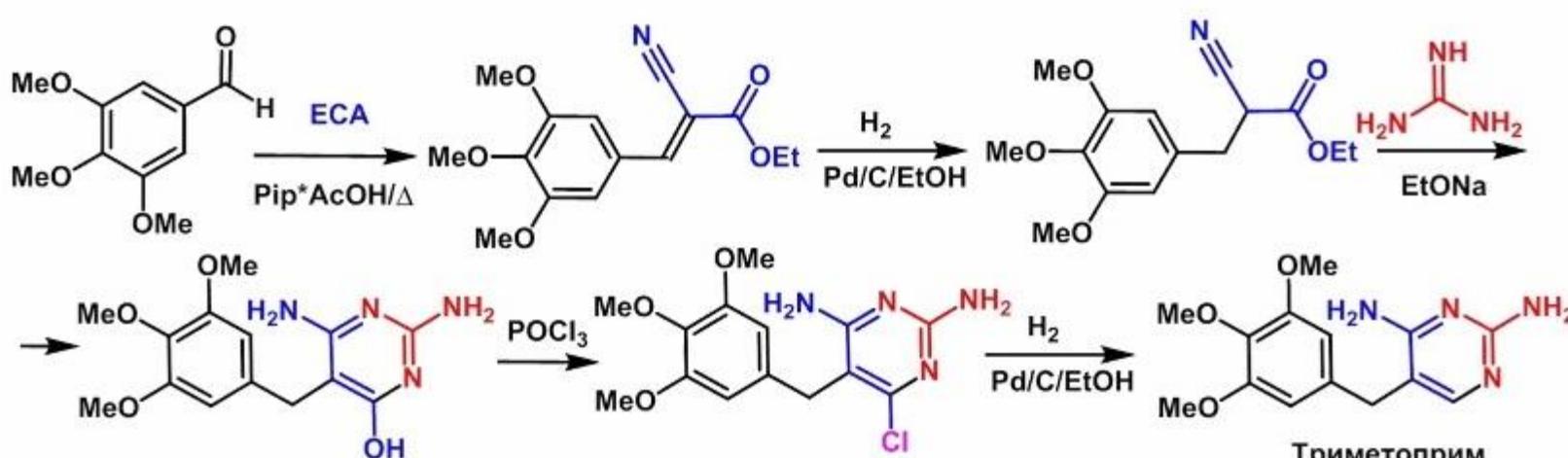
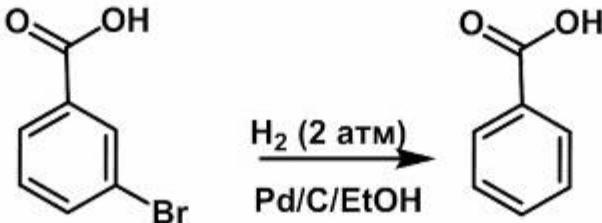
• восстановительное аминирование с асимметрическими аминами (R,S-PEA)



## 2. Гетерогенное катализитическое гидрирование

### 1.3. Палладий-содержащие катализаторы

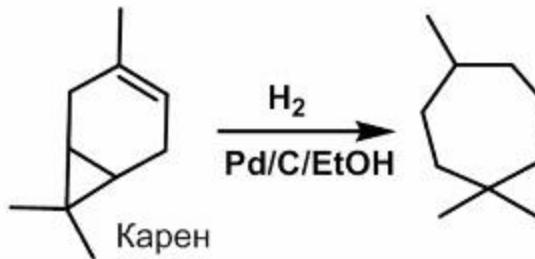
- гидрогенолиз галогенов (I, Br, Cl) в ароматических и гетероциклических ядрах



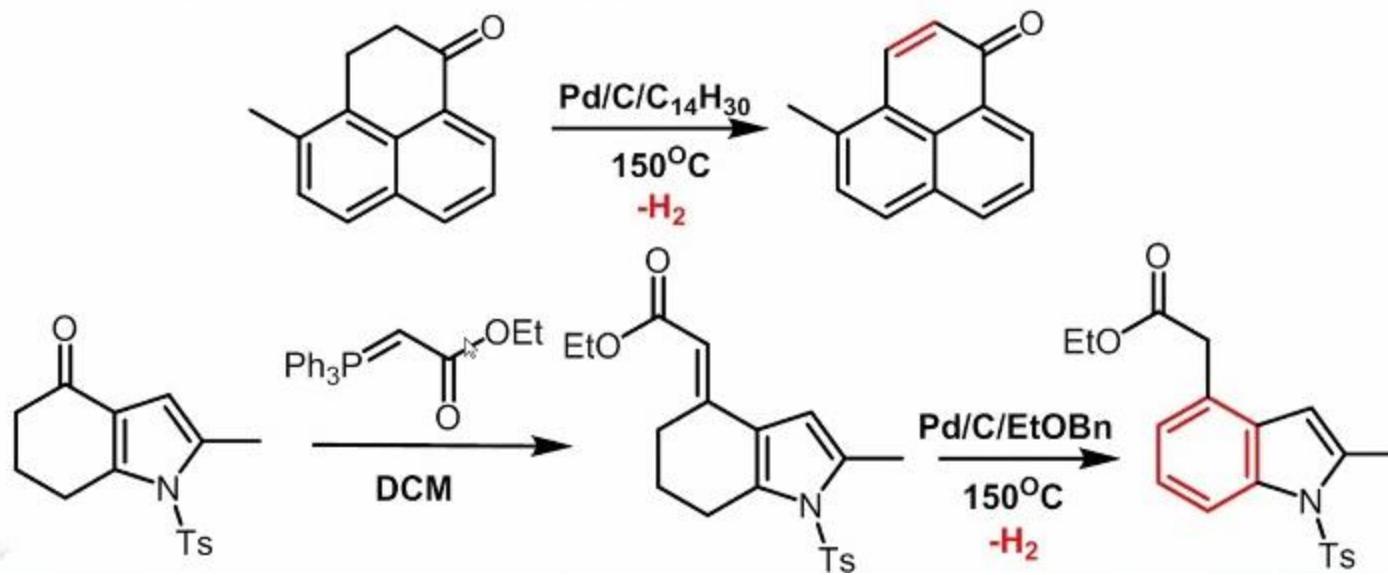
## 2. Гетерогенное катализитическое гидрирование

### 1.3. Палладий-содержащие катализаторы

- расщепление напряженных циклов (циклопропаны, оксираны, азиридины)



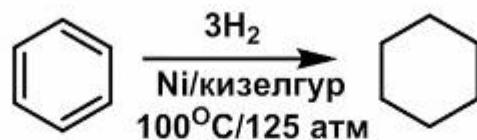
- дегидрирование и ароматизация (формирование сопряженных систем)



## 2. Гетерогенное катализитическое гидрирование

### 1.4. Никелевые катализаторы

- в промышленности используют никель на носителях ( $T>100^{\circ}\text{C}$ ,  $P>100$  атм)

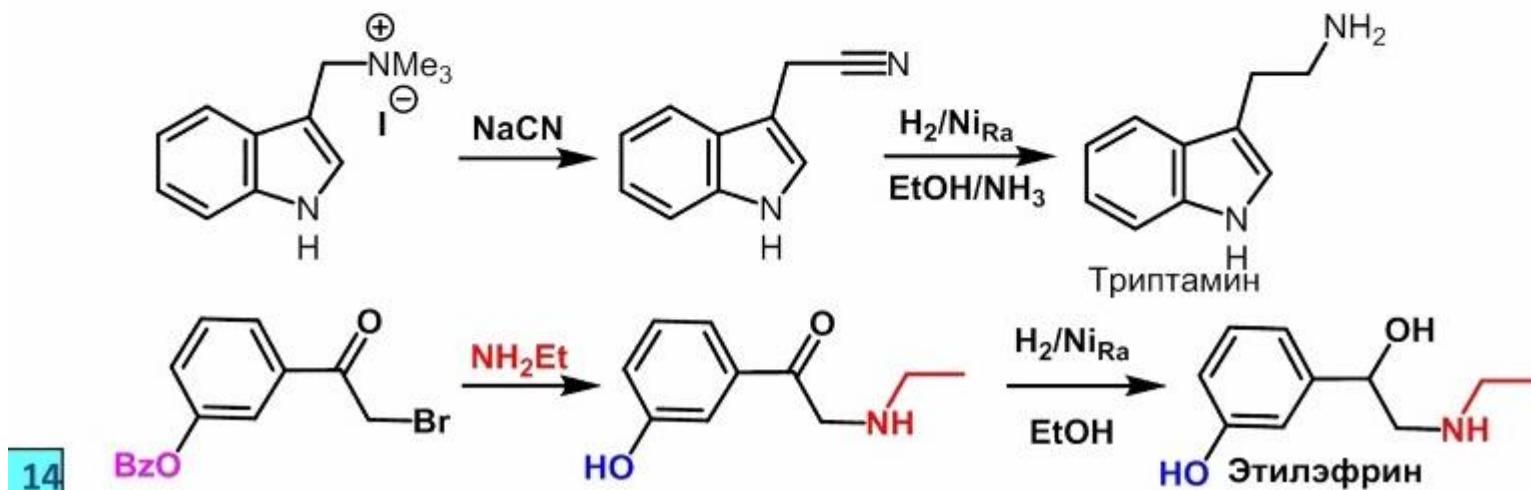


- в лаборатории - никель Ренея ( $\text{Ni}_{\text{Ra}}$ ), который получают из сплава Ni-Al



в зависимости от условий получают W1-W7  $\text{Ni}_{\text{Ra}}$  ( $\text{Ni}_{\text{Ra}}$  W7 = Pt/C);

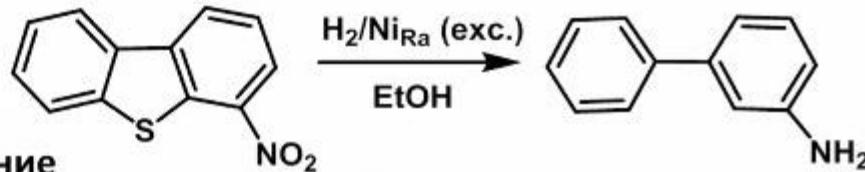
- Никель Ренея применяют для гидрирования функциональных групп



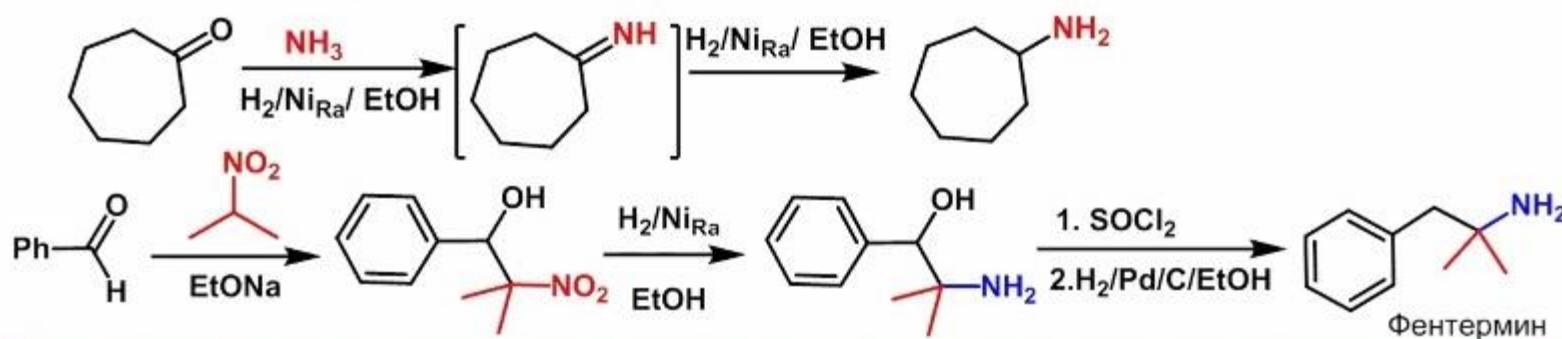
## 2. Гетерогенное катализитическое гидрирование

### 1.3. Никелевые катализаторы

- десульфуризация серосодержащих органических соединений



- восстановительное аминирование



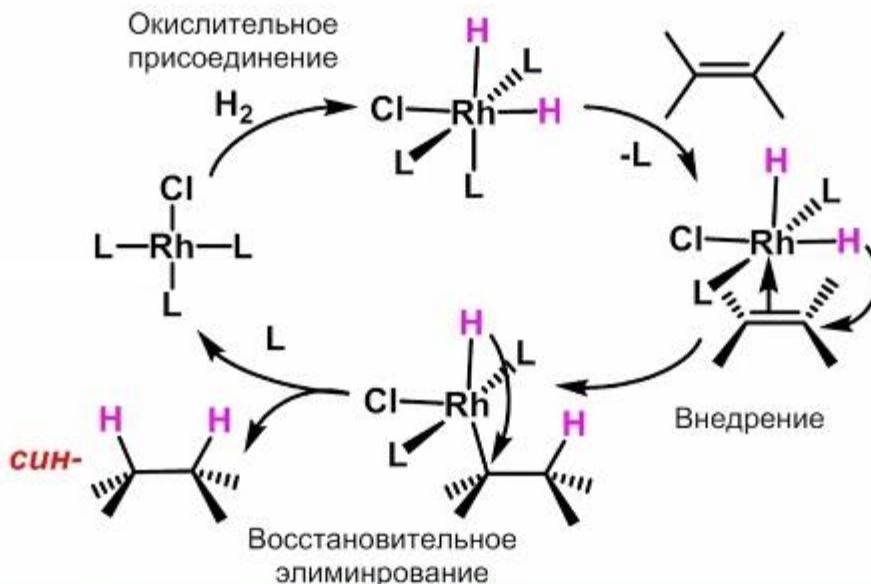
- восстановительное аминирование с асимметрическими аминами (*R,S*-PEA)



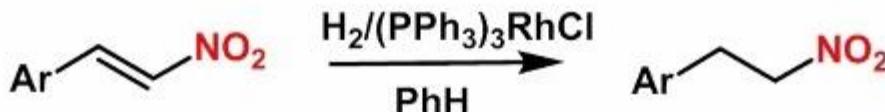
### 3. Гомогенное катализитическое гидрирование

Ряд растворимых комплексов переходных металлов (Rh, Ru) оказался способным катализировать реакции гидрирования.

- гидрирование алkenов в присутствии катализатора Вилкинсона  $(PPh_3)_3RhCl$

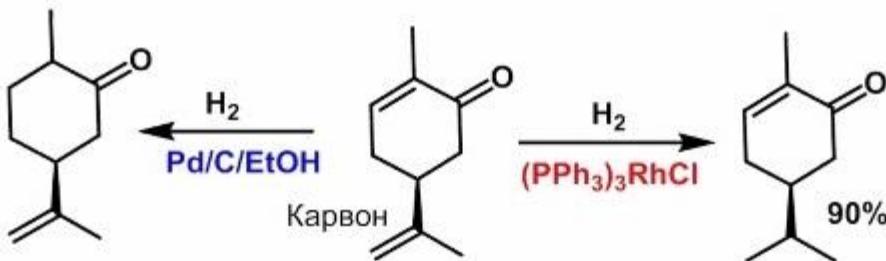


Катализатор Вилкинсона применяется для гидрирования алкинов, алленов, незатрагивая нитро-, сл. эфирные, нитрильные, карбонильные группы.

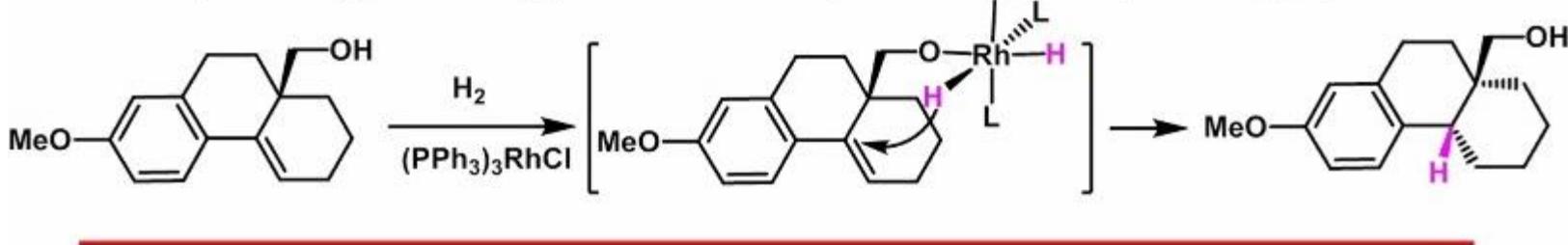


### 3. Гомогенное катализитическое гидрирование

- на скорость гомогенного гидрирования прежде всего влияет экранированность двойной связи. Стерические препятствия снижают реакционную способность алkenов



- гаптофилные группы в  $\alpha(\beta)$ -положениях увеличивают скорость гидрирования

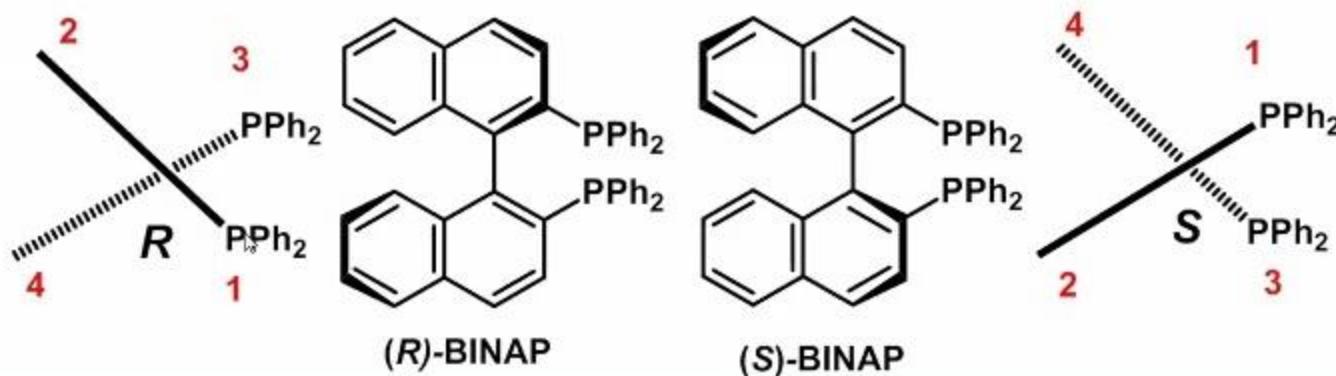


#### Достоинства гомогенного гидрирования:

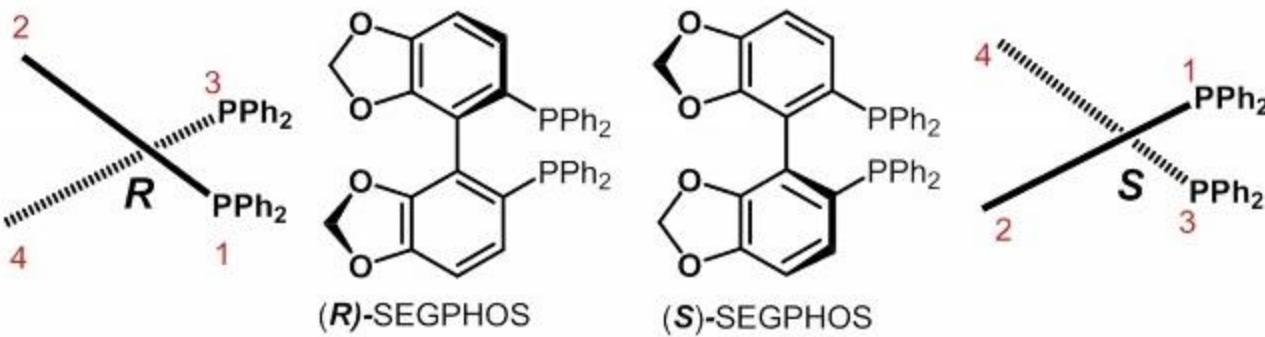
- высокая скорость, низкие Р, Т
- селективность к стерически незатрудненным алкенам
- катализатор нечувствителен к ядам (-S-)
- возможность стереохимического контроля

### 3. Гомогенное катализитическое гидрирование

Для стереоселективного гомогенного гидрирования комплексами Ru и Rh разработан ряд хиральных лигандов (**BINAP**) для комплексов переходных металлов (Р. Нойори)

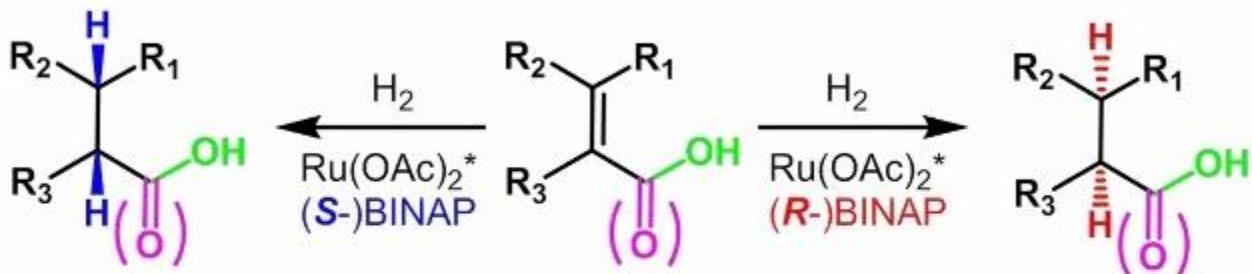


**SEaGuIPHOS** - асимметричный лиганд второго поколения (Такасаго)

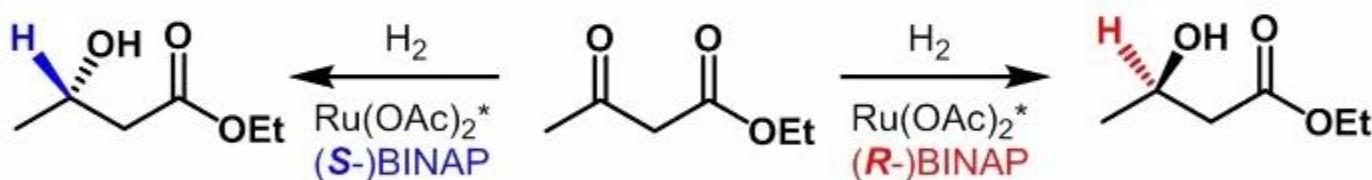


### 3. Гомогенное катализитическое гидрирование

- комплексы на основе рутения ( $\text{Ru(OAc)}_2^*$  или  $\text{RuCl}_3$ ) \*BINAP применяют для гидрирования двойных связей с гаптофильными группами



- кетоэфиров

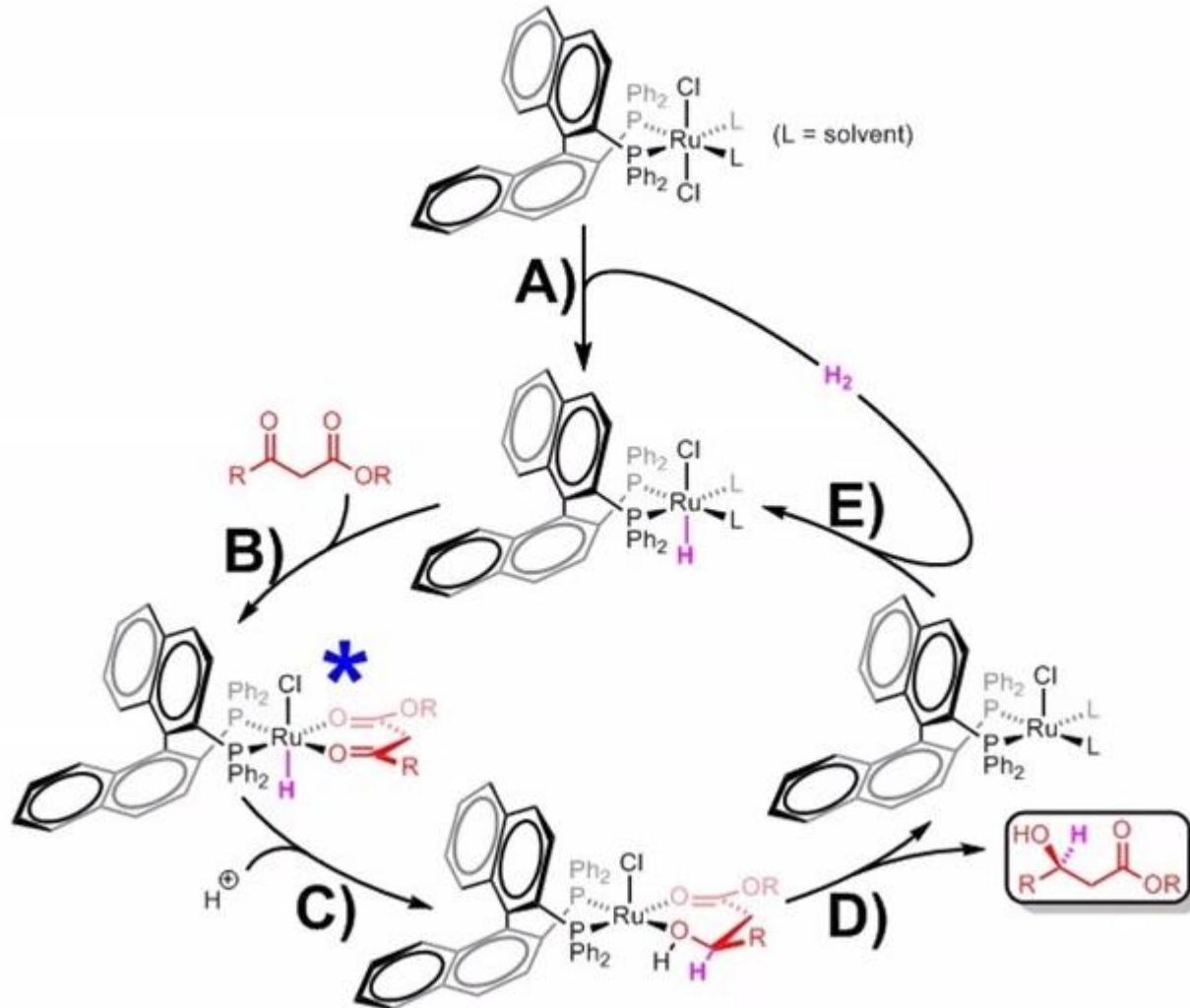


- карбонильных групп



### 3. Гомогенное катализитическое гидрирование

- катализитический цикл стереоселективного гомогенного гидрирования



### 3. Гомогенное катализитическое гидрирование

Ассиметрическое гидрирование в синтезе лекарственных препаратов

