

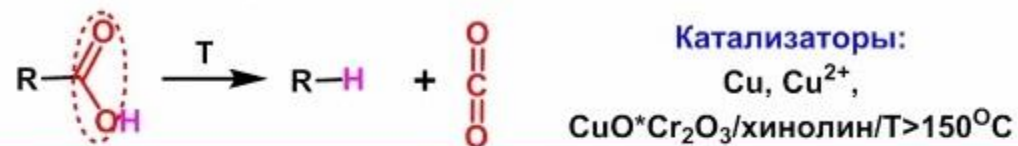
## **Раздел III**

### Методы восстановления

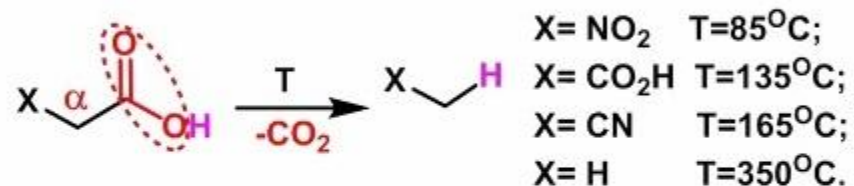
- 1. Формирование СН-связей  
декарбоксилированием и  
декарбонилированием**

# 1.1. Методы декарбоксилирования

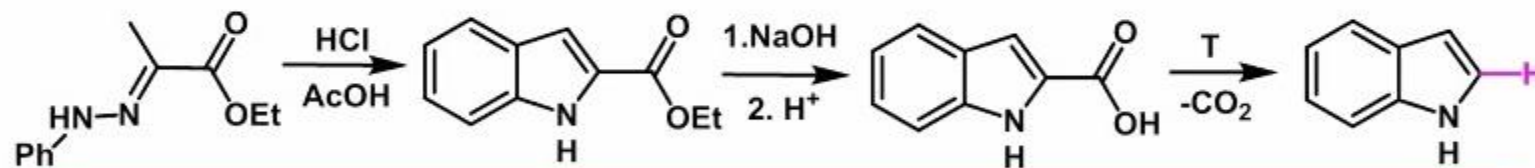
## Декарбоксилирование карбоновых кислот



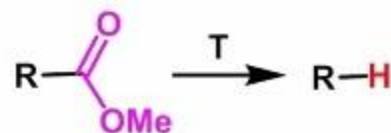
Декарбоксилированию способствуют ЭА-группы в α-положении



Гетероциклические карбоновые кислоты также часто легко декарбоксилируют



## Деалкоксикарбонилирования эфиров



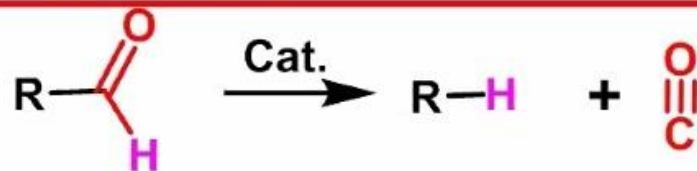
### Методы деалкоксикарбонилирования

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

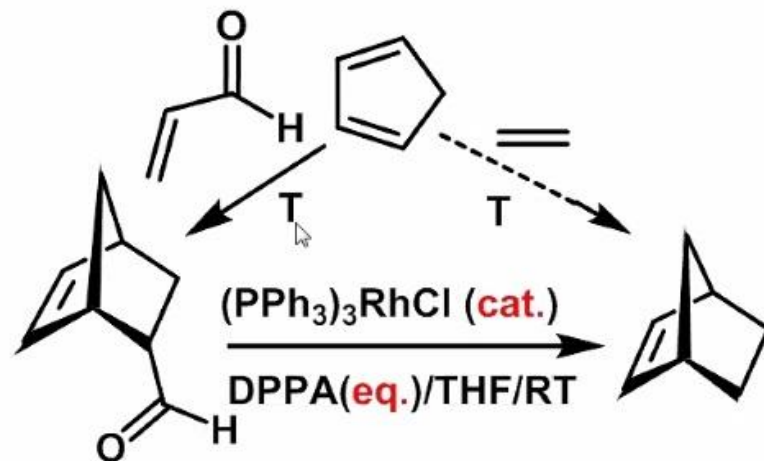
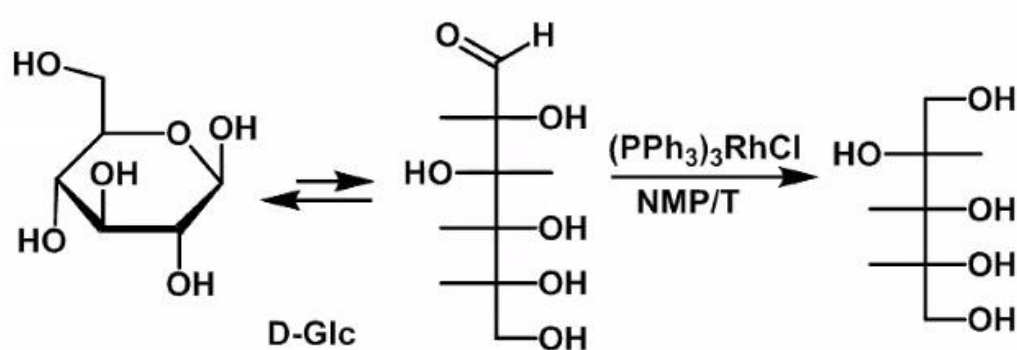
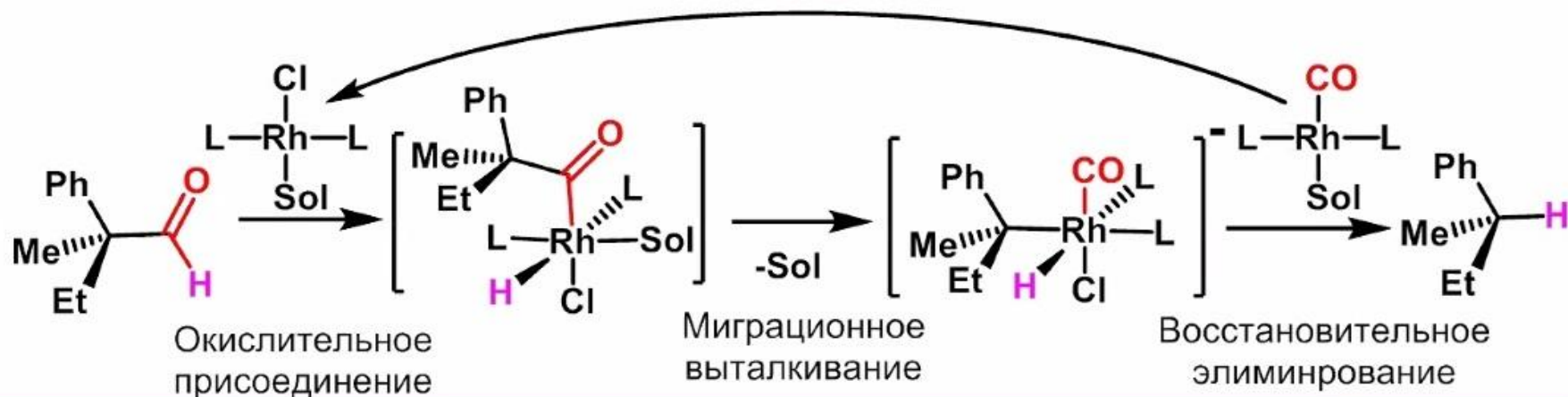
# 1.2. Методы декарбонилирования

## Декарбонилирование альдегидов

Катализаторы:  
Pd, комплексы Rh,  
(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>RhCl (eq.)



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



## **Раздел III**

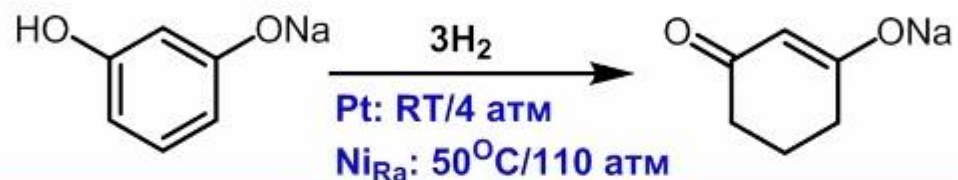
### Методы восстановления

2. Гетерогенное каталитическое гидрирование
3. Гомогенное каталитическое гидрирование
4. Восстановление гидридами
5. Восстановление растворяющимися металлами

## 2. Гетерогенное каталитическое гидрирование

### Основные особенности

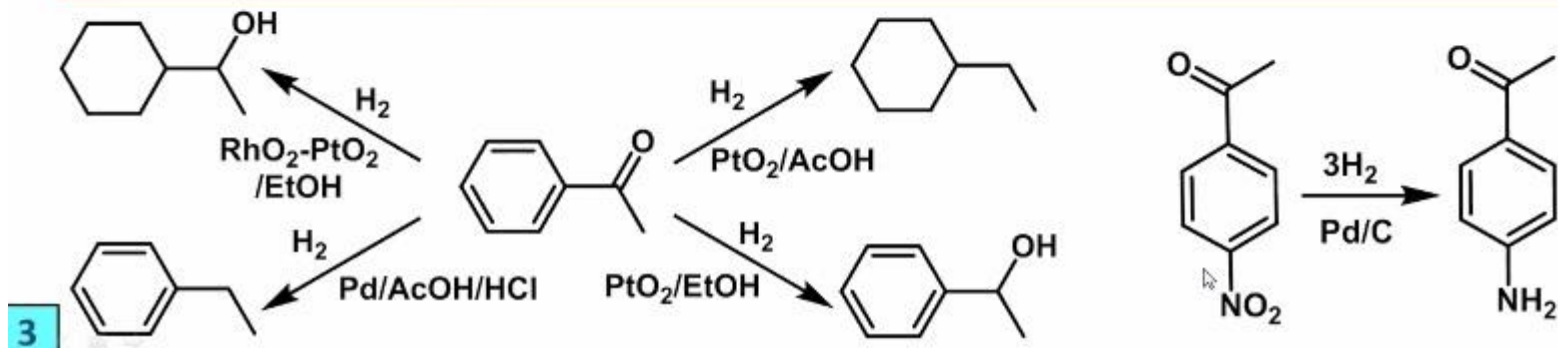
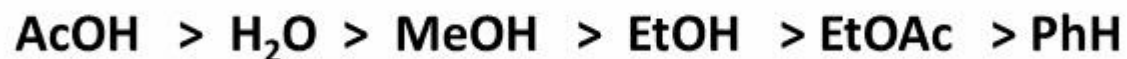
- катализаторы для гетерогенного гидрирования служат металлы, обладающие различной каталитической активностью:



- активность платиновых металлов зависит от носителя (подложки):



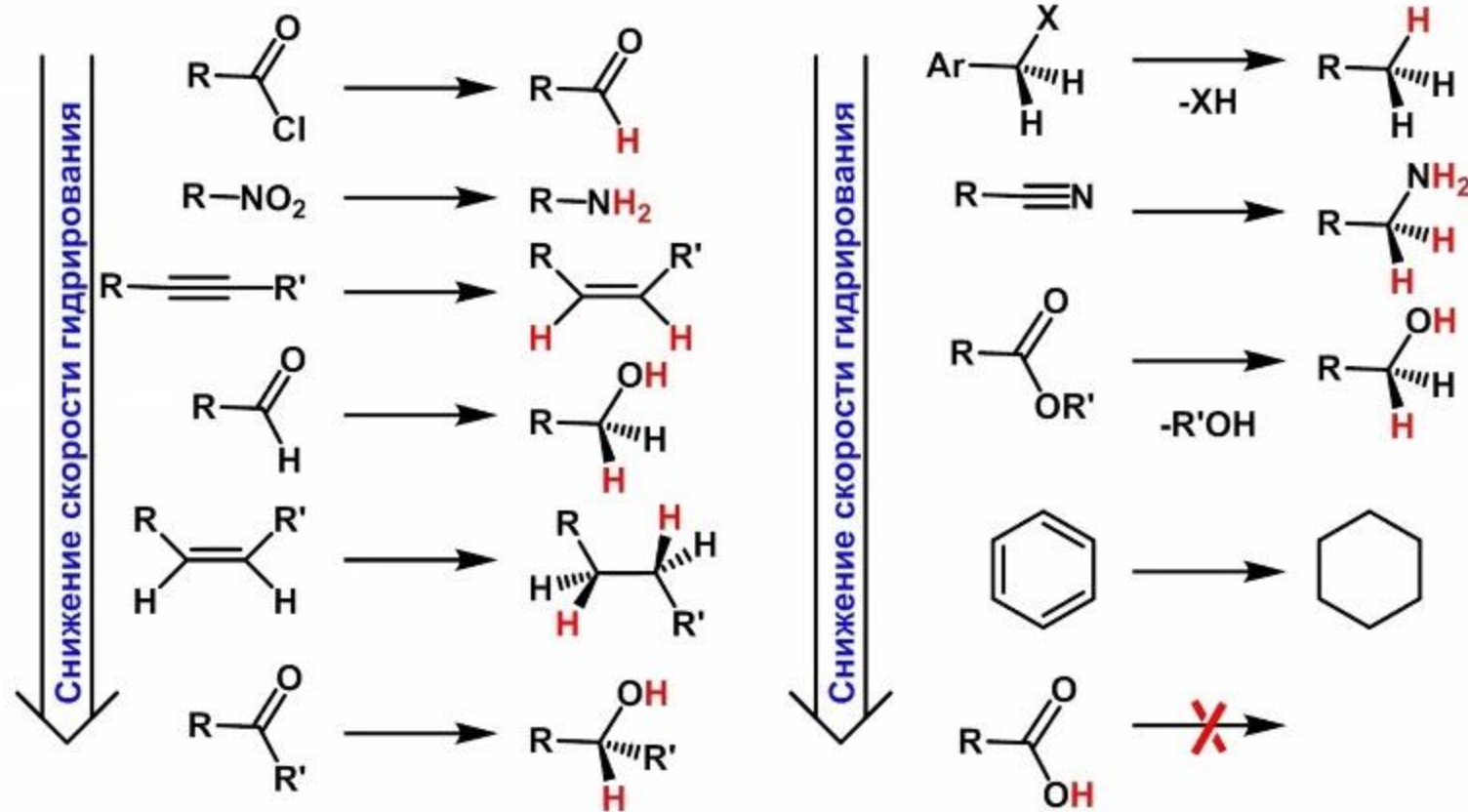
- скорость гидрирования зависит от растворителя:





## 2. Гетерогенное каталитическое гидрирование

Функциональные группы обладают реакционной способностью в реакциях каталитического гидрирования:



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

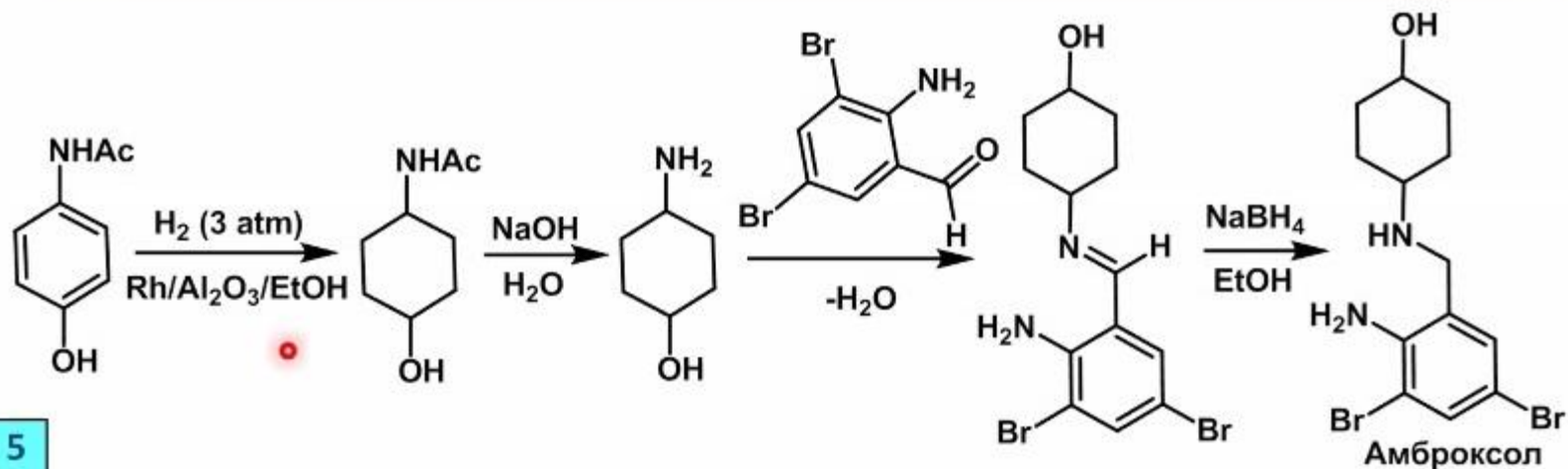
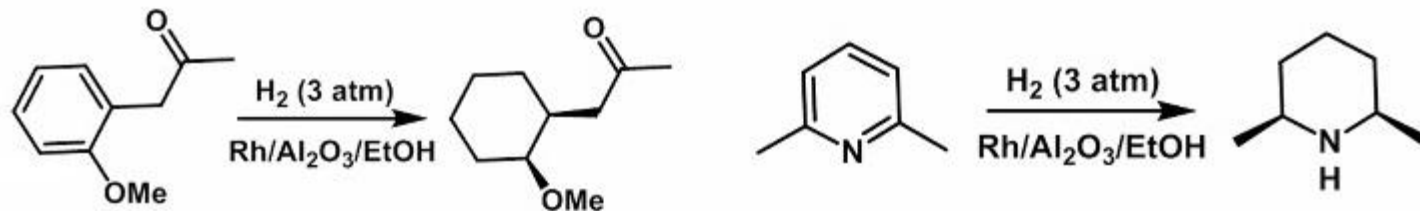
## 2. Гетерогенное каталитическое гидрирование

### 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 гидронолизом.

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

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



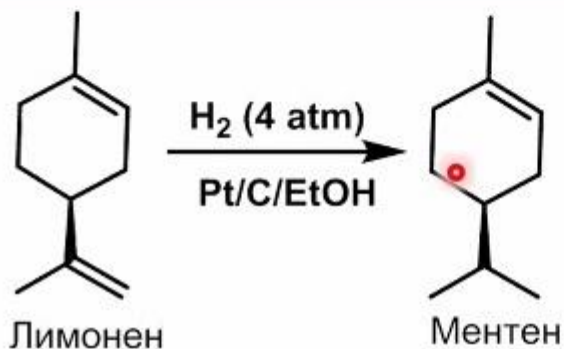
## 2. Гетерогенное каталитическое гидрирование

### 1.2. Платина-содержащие катализаторы

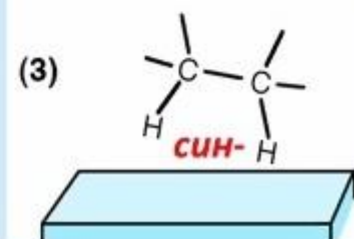
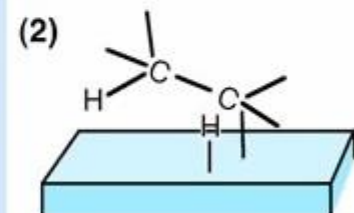
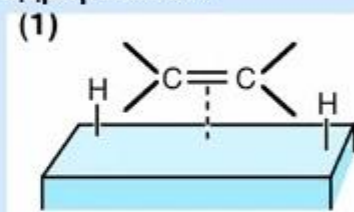
$\text{PtO}_2$  (Катализатор Адамса);  $\text{Pt/C}$  применяют для гидрирования ароматических соединений, гетероциклов и ненасыщенных соединений, функциональных групп с минимальным гидронолизом (**Vn!**) и высокой стереоселективностью (**сис-**).

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

- **Адсорбция субстрата** является лимитирующей стадией, поэтому, чем более экранирована кратная связь, тем она менее р/с



Механизм гетерогенного гидрирования

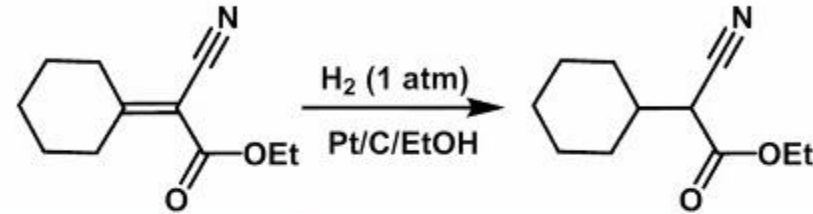




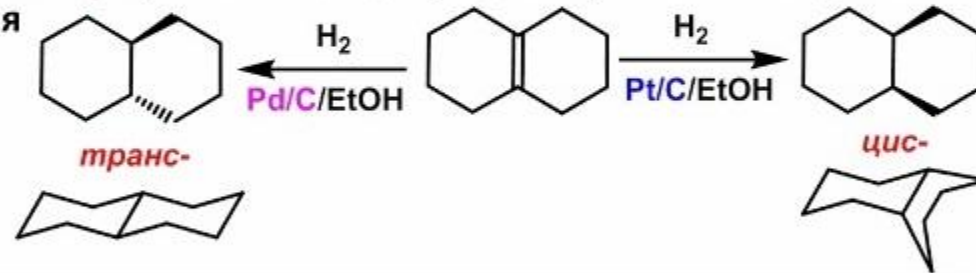
## 2. Гетерогенное каталитическое гидрирование

### 1.2. Платина-содержащие катализаторы

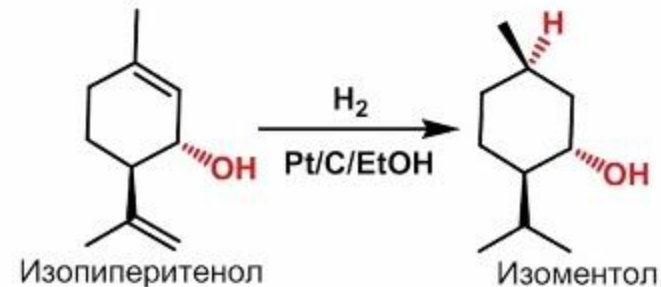
- **Сопряжение** кратных связей с ароматическим ядром или ЭА-группами увеличивает скорость реакции



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



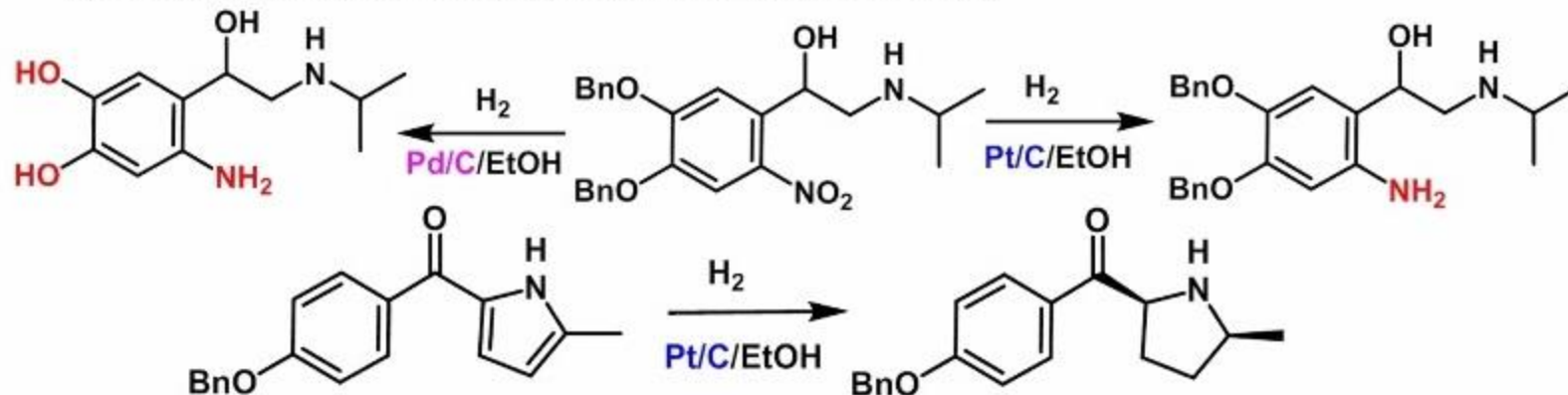
- **Гаптофильные группы** в аллильном или гомоаллильном положениях увеличивают скорость и влияют на стереохимию гидрирования



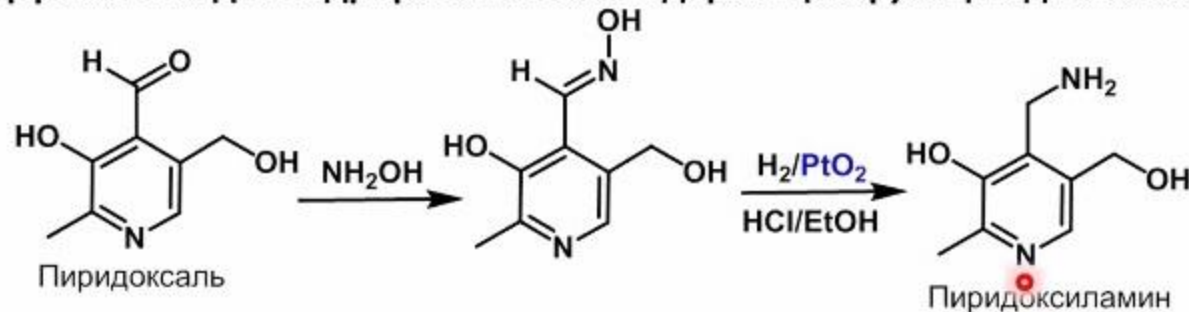
## 2. Гетерогенное каталитическое гидрирование

### 1.2. Платина-содержащие катализаторы

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



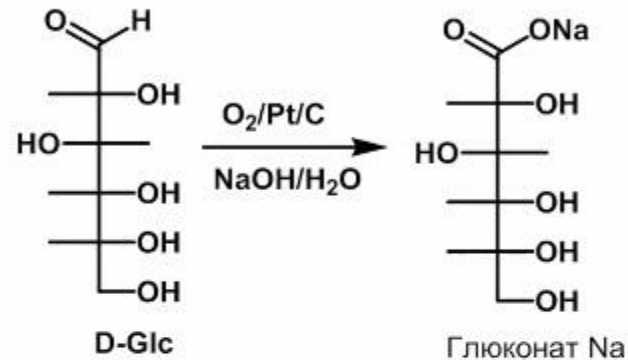
- Эффективны для гидрирования азотсодержащих функций до аминов



## 2. Гетерогенное каталитическое 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:

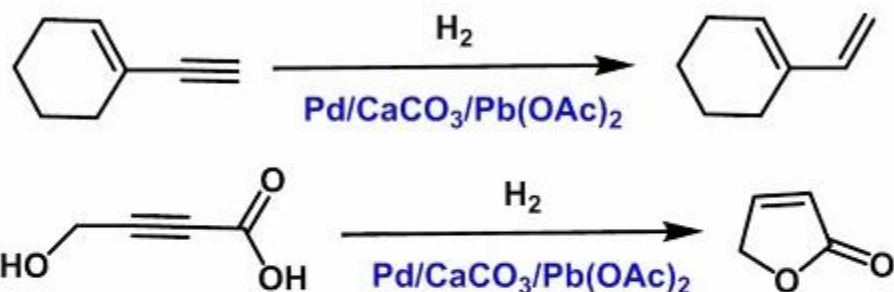


## 2. Гетерогенное каталитическое гидрирование

### 1.3. Палладий-содержащие катализаторы

#### 1.3.1. Катализатор Линдлара ( $\text{Pd}/\text{CaCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OAc})_2$ (хинолин, $\text{S}_8$ ))

- применяют для гидрирования алкинов в *цис*-алкены



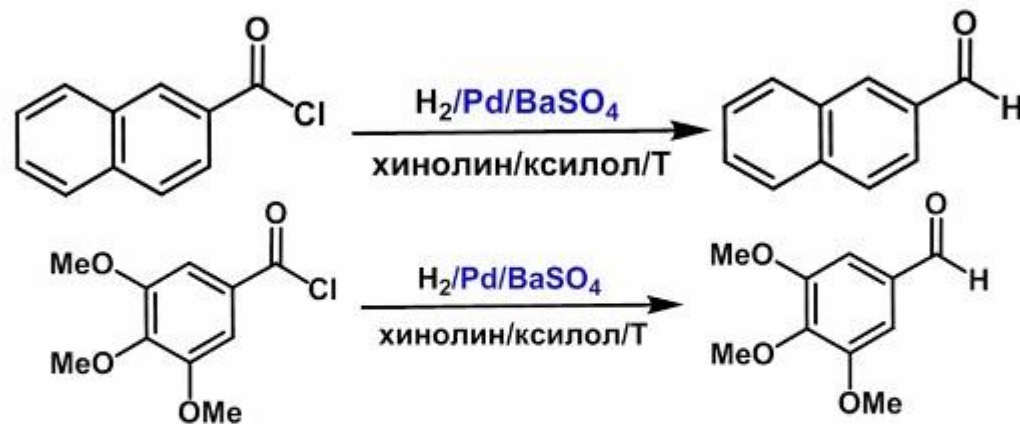


## 2. Гетерогенное каталитическое гидрирование

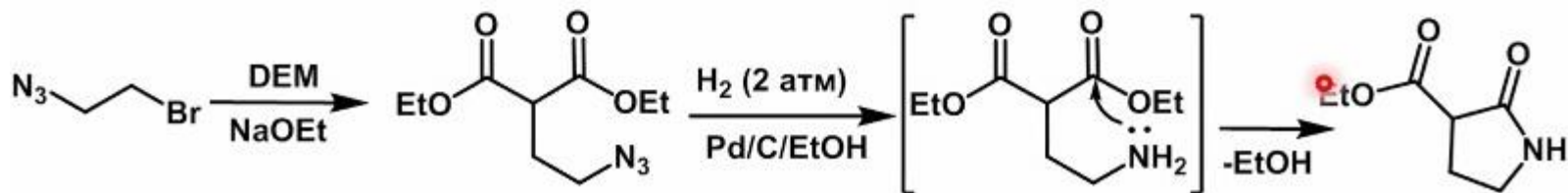
### 1.3. Палладий-содержащие катализаторы

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

- применяют для гидрирования хлорангидридов в альдегиды



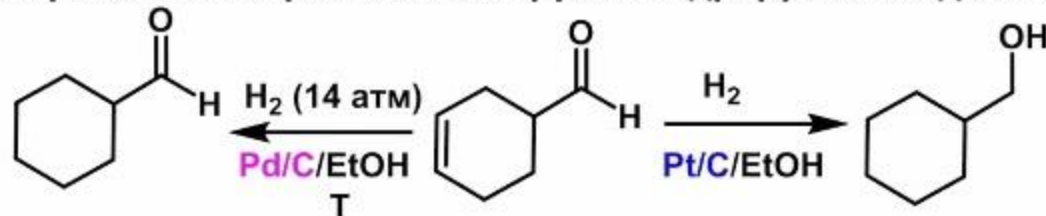
1.3.3.  $\text{Pd}/\text{C}$  - широко применяют для гидрогенолиза, гидрирования кратных связей, функциональных групп, восстановительного аминирования.



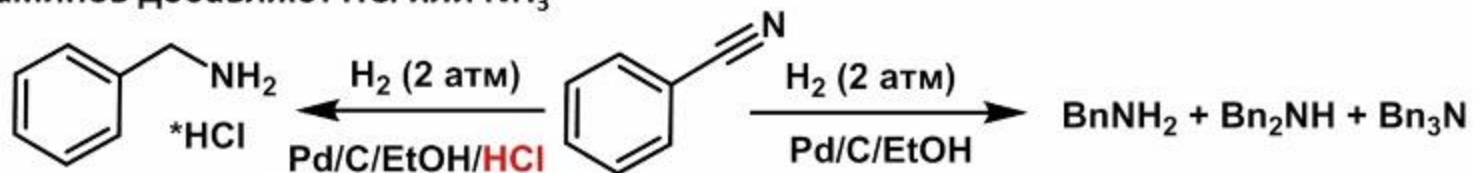
## 2. Гетерогенное каталитическое гидрирование

### 1.3. Палладий-содержащие катализаторы

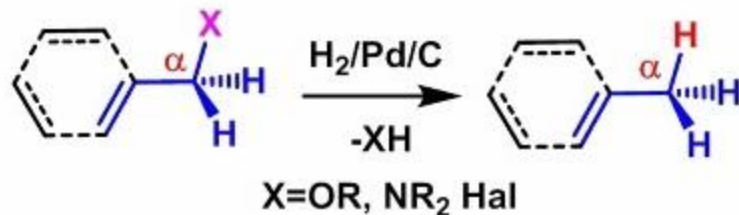
- несопряженные карбонильные группы гидрируются медленно



- при гидрировании нитрилов для подавления образования побочных 2° и 3° аминов добавляют HCl или NH<sub>3</sub>



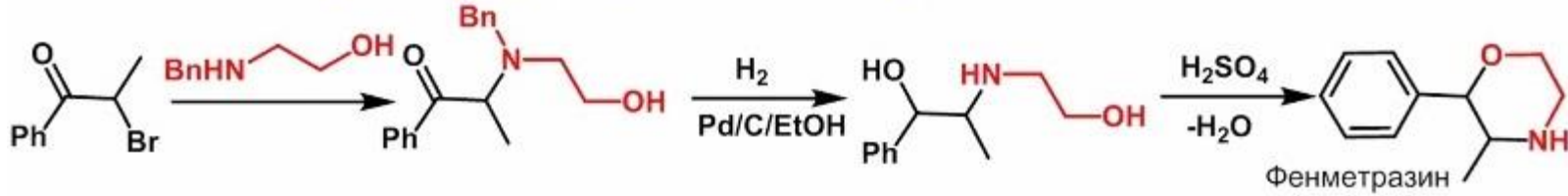
- гидрогенолиз защитных групп и гетероатомов в аллильных/бензильных положениях



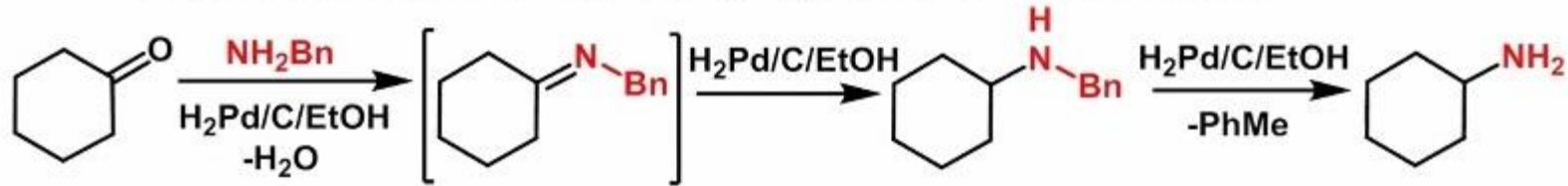
Расщепляются бензильные эфиры, амины, амиды, и др.

## 2. Гетерогенное каталитическое гидрирование

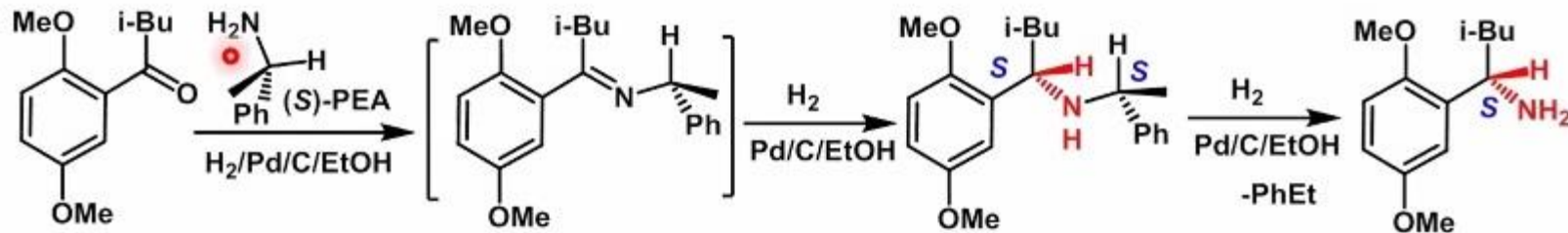
### 1.3. Палладий-содержащие катализаторы



- восстановительное аминирование/гидрогенолиз бензиламинами



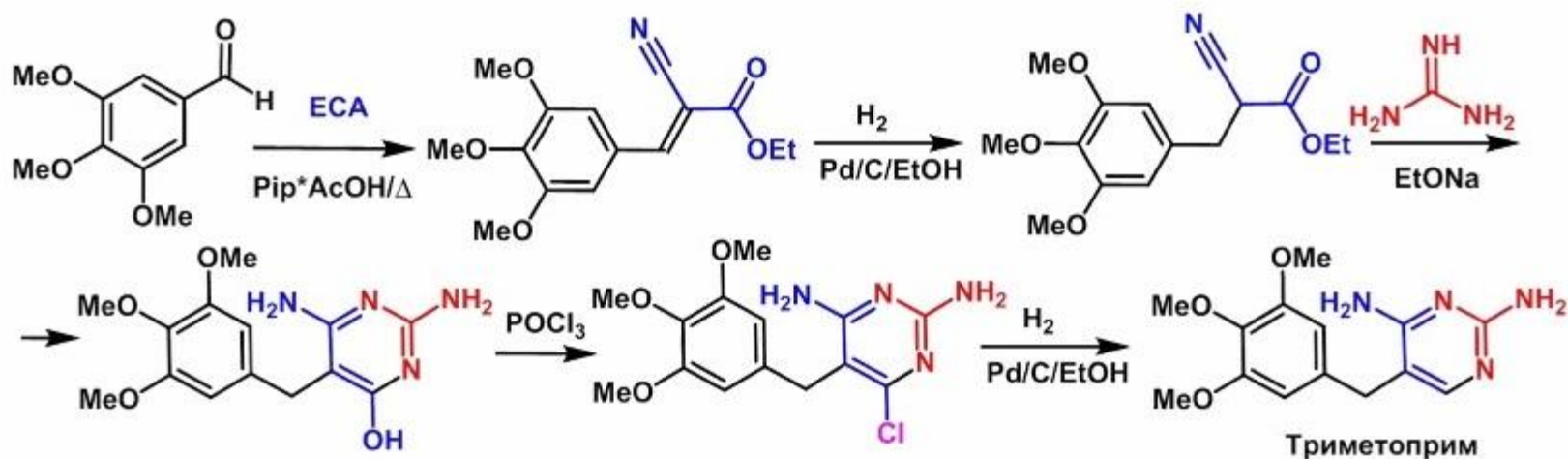
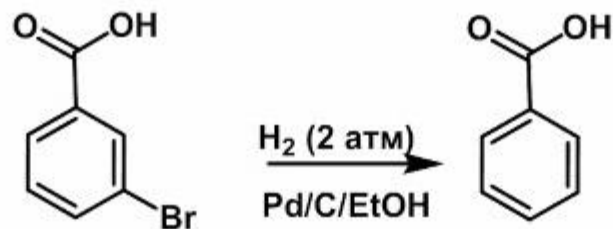
- восстановительное аминирование с асимметрическими аминами (R,S-PEA)



## 2. Гетерогенное каталитическое гидрирование

### 1.3. Палладий-содержащие катализаторы

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

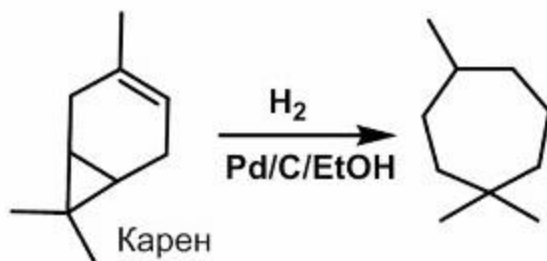




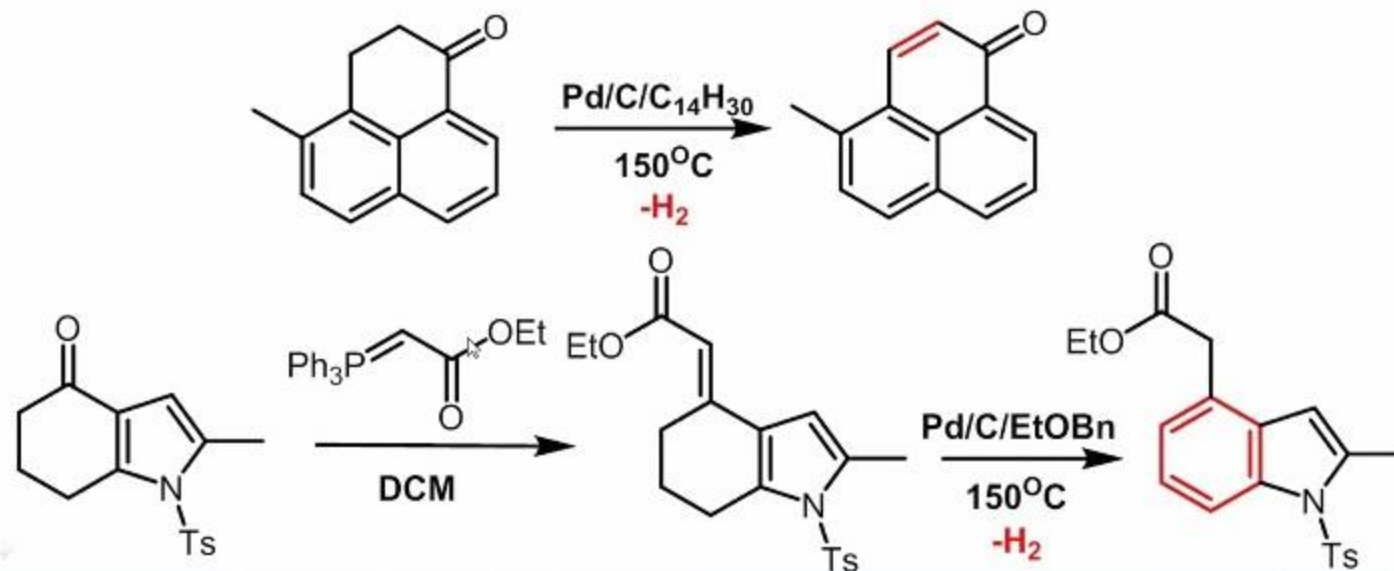
## 2. Гетерогенное каталитическое гидрирование

### 1.3. Палладий-содержащие катализаторы

- расщепление напряженных циклов (циклопропаны, оксираны, азиридины)



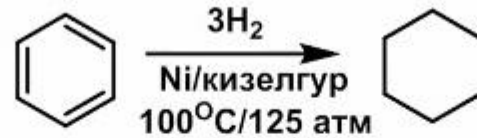
- дегидрирование и ароматизация (формирование сопряженных систем)



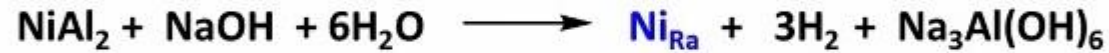
## 2. Гетерогенное каталитическое гидрирование

### 1.4. Никелевые катализаторы

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

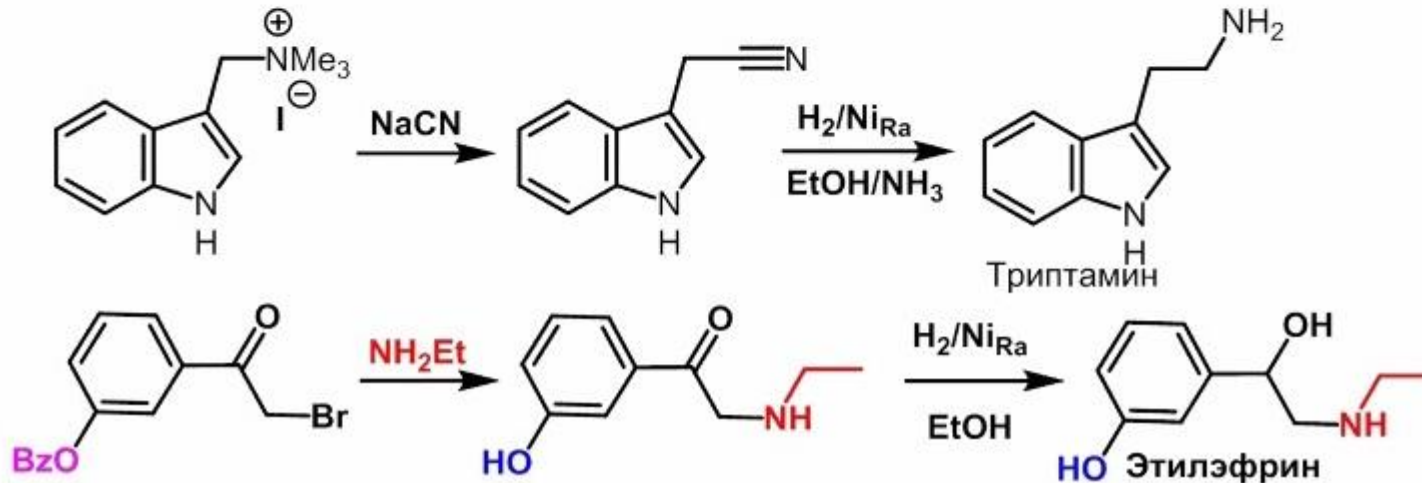


- в лаборатории - никель Ренея ( $\text{Ni}_{\text{Ra}}$ ), который получают из сплава Ni-Al



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

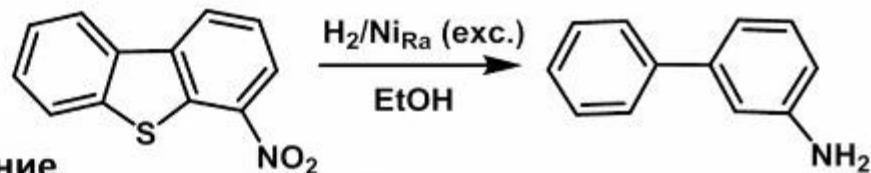
- Никель Ренея применяют для гидрирования функциональных групп



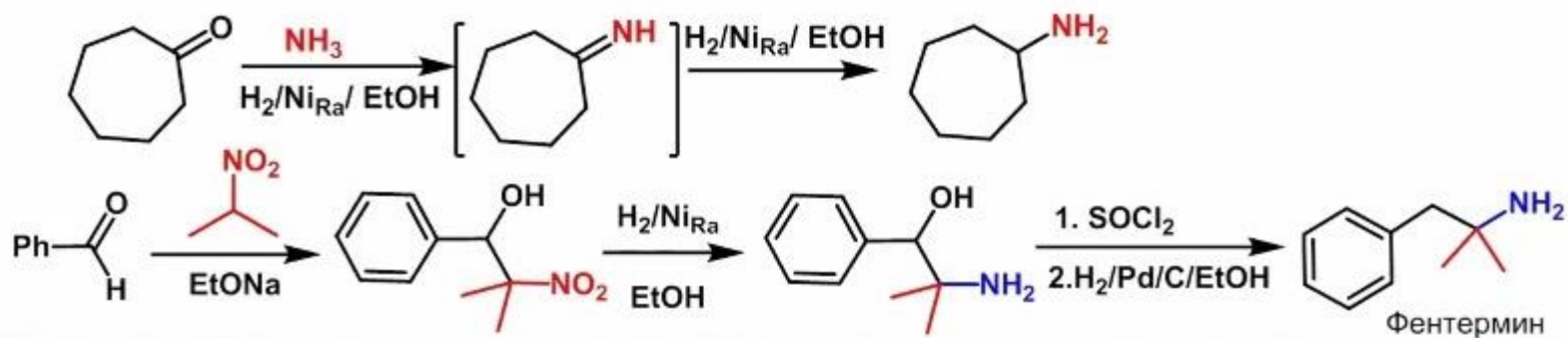
## 2. Гетерогенное каталитическое гидрирование

### 1.3. Никелевые катализаторы

- десульфуризация серосодержащих органических соединений



- восстановительное аминирование



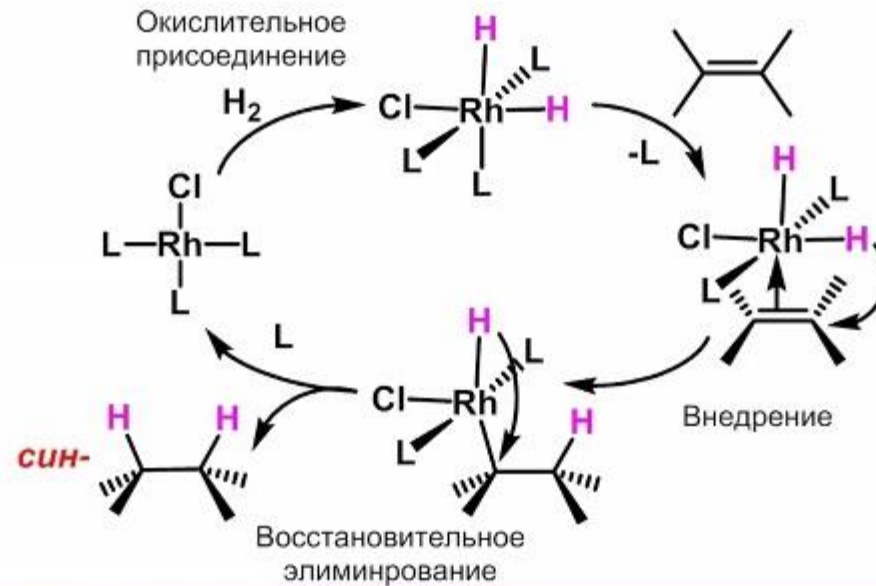
- восстановительное аминирование с асимметрическими аминами (R,S-PEA)



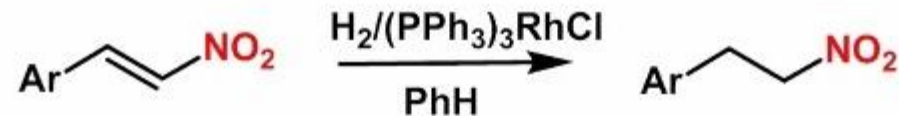
### 3. Гомогенное каталитическое гидрирование

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

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



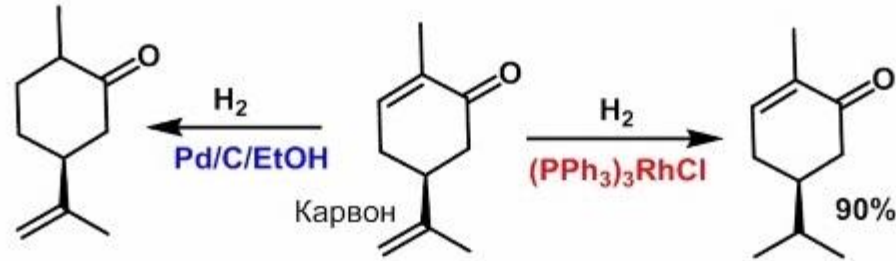
Катализатор Вилкинсона применяется для гидрирования алкинов, алкенов, незатрагивая нитро-, сл. эфирные, нитрильные, карбонильные группы.



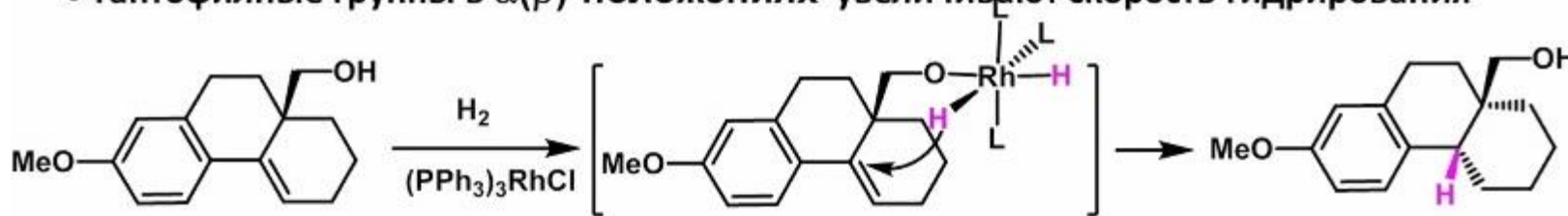


### 3. Гомогенное каталитическое гидрирование

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



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

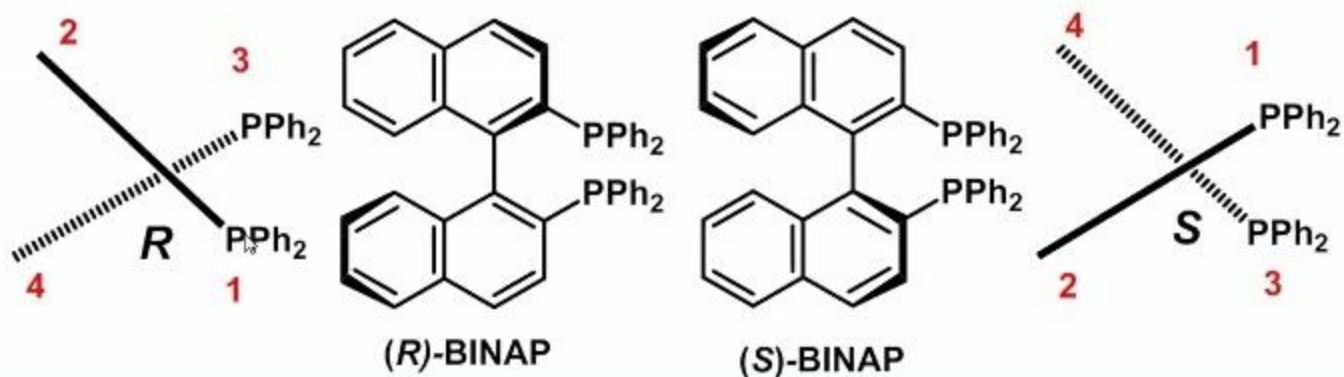


#### Достоинства гомогенного гидрирования:

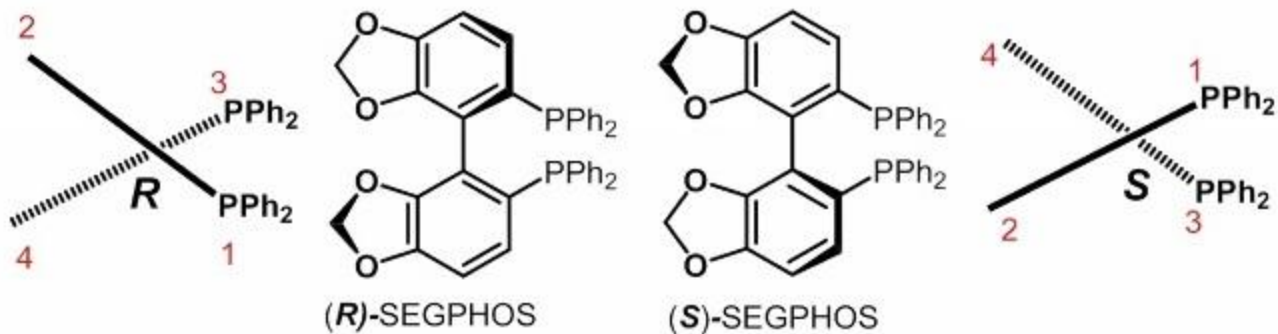
- высокая скорость, низкие P, T
- селективность к стерически незатрудненным алкенам
- катализатор нечувствителен к ядам (-S-)
- возможность стереохимического контроля

### 3. Гомогенное каталитическое гидрирование

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

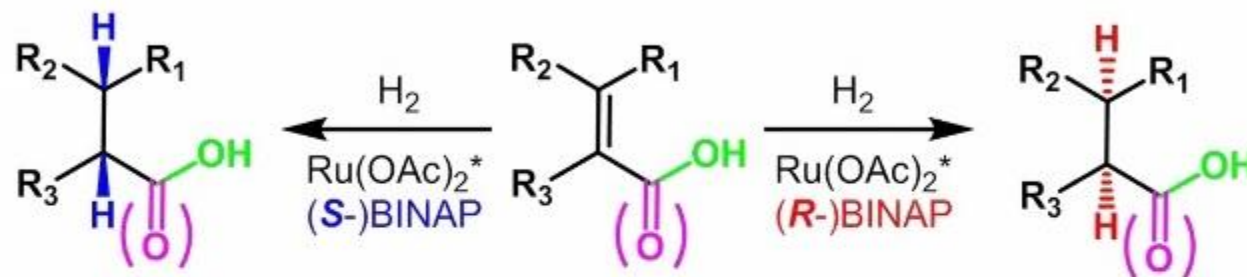


**SEaGulPHOS** - асимметричный лиганд второго поколения (Такасаго)

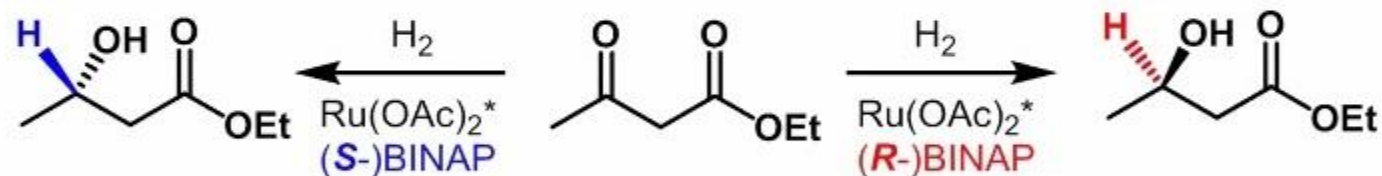


### 3. Гомогенное каталитическое гидрирование

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



- кетоэфиров

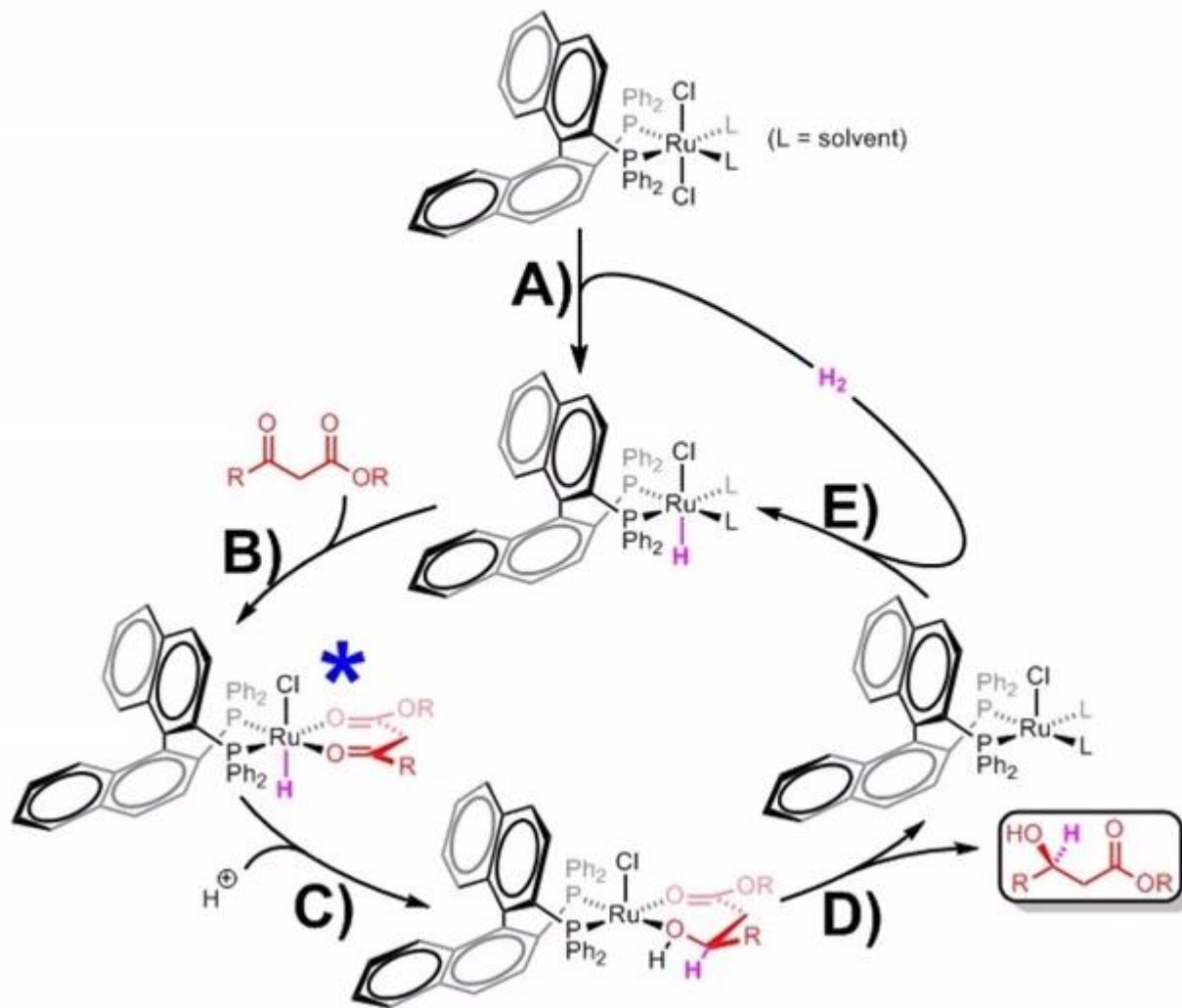


- карбонильных групп



### 3. Гомогенное каталитическое гидрирование

- каталитический цикл стереоселективного гомогенного гидрирования





### 3. Гомогенное каталитическое гидрирование

Асимметричное гидрирование в синтезе лекарственных препаратов

