

МЕТОДЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ

- **неразрывно связанные процессы.** Если одно из двух веществ восстанавливается, то другое окисляется.
- Отнесение реакций к процессам окисления или— к процессам восстановления определяется тем, какое вещество является в данном случае субстратом.
- **Восстановлением** называют процесс, в результате которого атом или группа атомов приобретают электроны. Наоборот, **окисление** заключается в потере электронов. Речь идет об **изменении плотности электронного облака**, которое окружает рассматриваемую группировку атомов субстрата. При восстановлении оно **увеличивается**, а при окислении **уменьшается**.



Степень окисления

— это тот условный заряд атома, который возникает на нем при условии, что электронные пары связей полностью сместятся к более электроотрицательному атому, образующему эту связь, а электроны связи между одинаковыми атомами будут поделены пополам.

• В ходе реакций окисления степень окисления атомов субстрата увеличивается. Например, при получении бензойной кислоты из толуола, степень окисления атома углерода метильной группы увеличивается от (-3) до $(+3)$ при этом **изменяется** и **состав молекулы**:



- **Легкость окисления** субстрата возрастает вместе с ростом его электронной плотности и нуклеофильности (N, S, O, двойные и тройные связи).
- **Окислители: простые вещества, оксиды элементов, пероксиды, кислородсодержащие кислоты и их соли**, некоторые органические соединения (нитросоединения).

МЕТОДЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ

Выбор восстановителя или окислителя
определяется

- *целевым продуктом,*
- *видом сырья,*
- *экономическими факторами,*
- *технологичностью процесса, вопросами техники безопасности и др. критериями.*

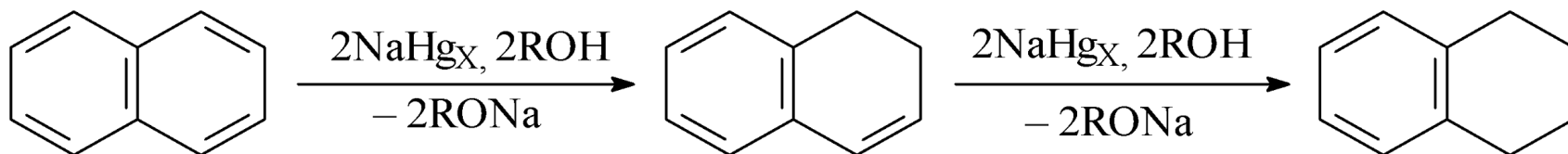
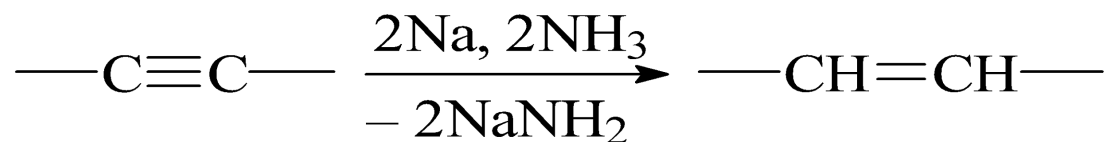
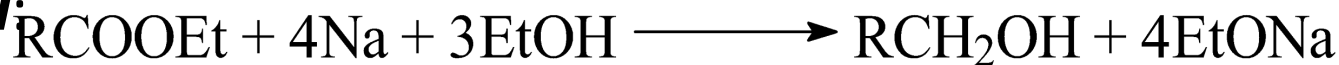
Следует отметить, что наиболее дешевым и доступным окислителем является **кислород воздуха**, который в настоящее время широко используется в каталитических процессах окисления.

Многочисленные методы восстановления и окисления можно **разделить на четыре группы:**

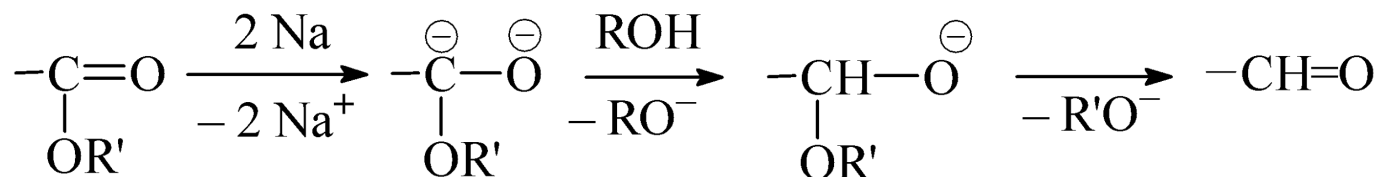
- *химические,*
- *каталитические,*
- *электролитические*
- *биохимические (микробиологические).*

Восстановление щелочными металлами в спирте, в жидком аммиаке и в виде амальгамы

• **восстанавливающая способность** увеличивается от натрия в спирте до амальгамы натрия. В спирте, в основном, восстанавливаются **сложные эфиры карбоновых кислот** до спиртов, в жидком аммиаке – еще и **тройные связи и галогениды**, а амальгамой – еще **двойные сопряженные связи и некоторые арены**:

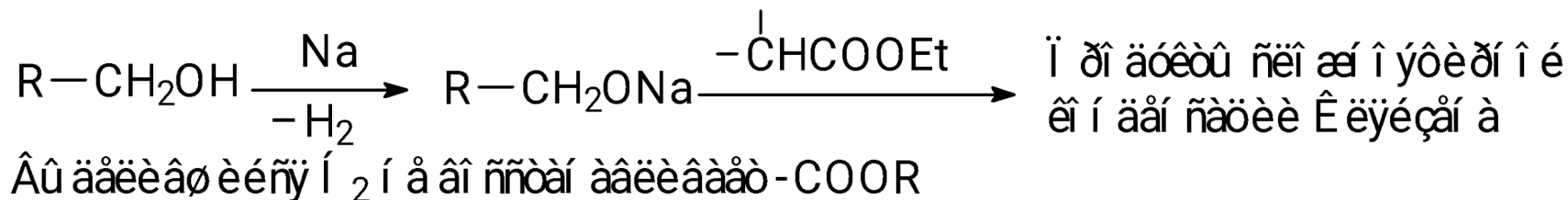


Механизм восстановления натрием



• во всех случаях **одинаков**: атомы натрия отдают электроны, источником протонов является спирт, аммиак и вода;

• **Потери** обусловлены непосредственной реакцией между натрием и спиртом, аммиаком, водой (в случае амальгамы). Выделяющийся водород неактивен, а образующиеся алкоголяты вызывают образование побочных продуктов.



Технология восстановления щелочными металлами в спирте, в жидком аммиаке и в виде амальгамы

- **Методики** восстановления *простые, но опасные*, (к кипящему раствору сложного эфира в спирте загружают натрий, после завершения реакции реакционную массу выливают в воду) поэтому их применяют, когда нет возможности применить другие методы.

- **Отвод тепла** (через обратный теплообменник) при реакции в спирте является сложной технической проблемой, т.к. тепловой эффект реакции очень высок (до 520 кДж/моль), поэтому используют более высококипящие спирты, чем этанол.

- Для ведения процесса в аммиаке необходима **специальная аппаратура**, т.к. температура кипения аммиака очень низкая ($-33,5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Зато натрий хорошо растворяется в аммиаке.

- **Амальгаму натрия** получают растворением натрия в ртути, что вызывает дополнительные трудности.

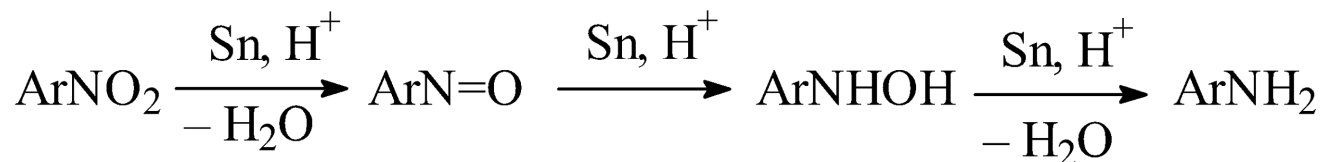
Восстановление оловом, хлоридом олова (II) и железом в кислой среде, цинком в кислой и щелочной средах и амальгамой цинка

•простые и давно известные способы восстановления **нитро-, нитрозо-, гидроксиамино-, азо- и диазо- групп.** Они широко применяются как в лабораторной практике, так и в промышленности (кроме олова).

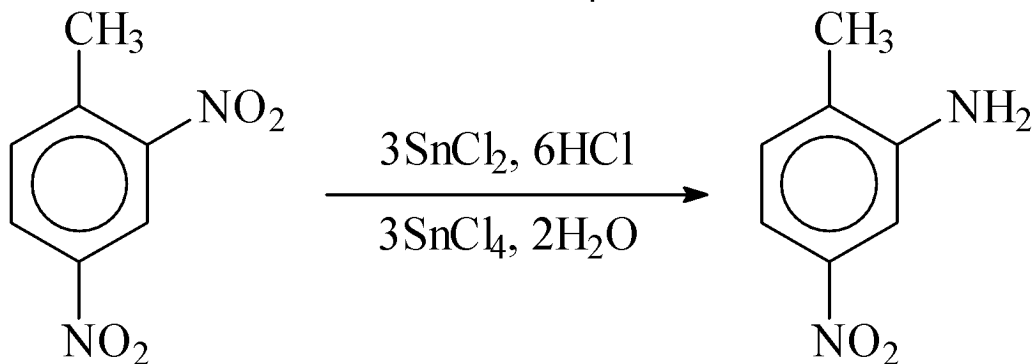
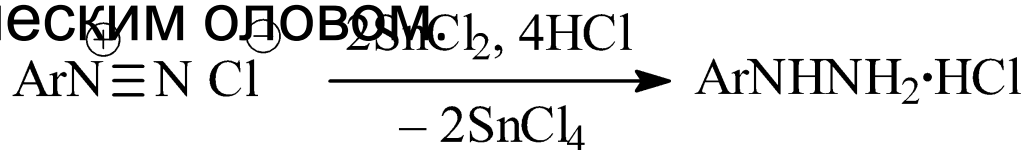
•**Механизм** восстановления нитрогрупп металлами аналогичен механизму восстановления карбонильных соединений, но восстанавливающая активность перечисленных металлов ниже щелочных и в передаче электронов участвует атом водорода.

Восстановление оловом, хлоридом олова (II)

• Восстановление нитросоединений оловом и другими металлами **в кислой среде** идет по схеме, при этом уловить промежуточные вещества, как правило, не удастся:

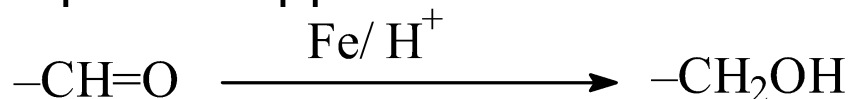


• Восстановление хлоридом олова (II) идет в **гомогенной среде**, оказывает **более сильное и специфическое** восстанавливающее действие и часто дает лучшие результаты, чем восстановление металлическим оловом.

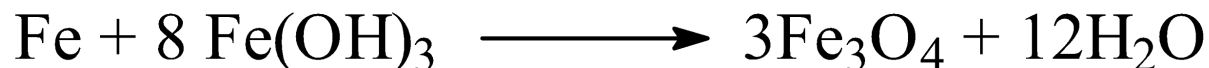
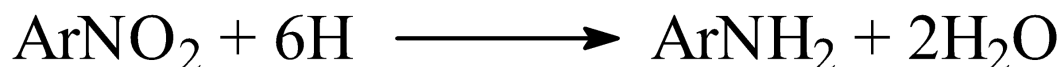
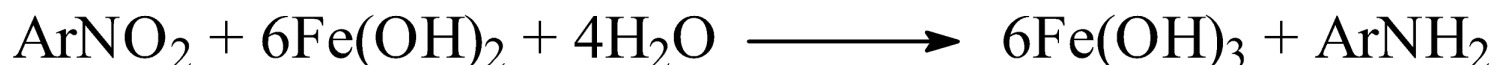
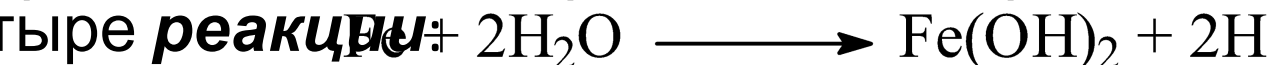


Восстановление железом

• Железные опилки в среде кислот помимо азотсодержащих соединений **восстанавливают и альдегиды**:



• Железо в присутствии электролитов (слабокислая среда) один из распространенных промышленных методов восстановления нитросоединений. При этом одновременно протекает четыре **реакции**:



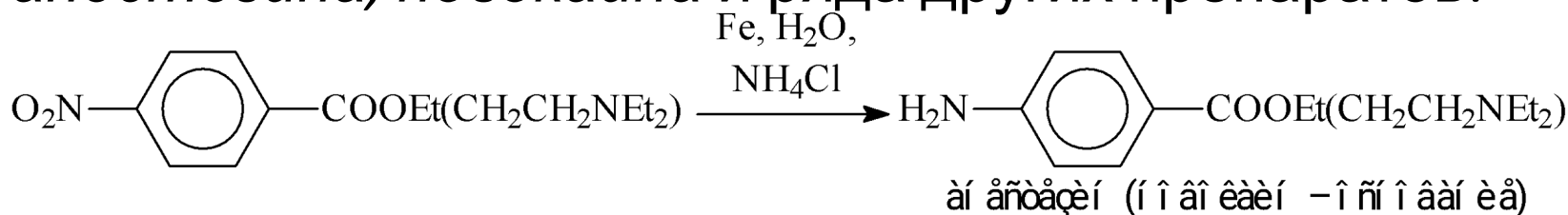
• **Скорость** восстановления лимитируется первой стадией (влажная коррозия железа). Поэтому реакцию ведут в среде **электролита в слабокислой среде**. При повышении величины *pH* среды скорость реакции уменьшается. При $\text{pH} > 12$ процесс прекращается.

Технология восстановления железом в электролитах

- **Электролиты** (хлорид аммония, железа (II), и др.) можно получать в самом реакторе при протравливании чугуновой стружки соляной кислотой.
- Лучше использовать **стружку серого чугуна, активность** которого объясняется возникновением гальванической пары на границе раздела железо–графит. Это приводит к распаду его на мелкие частицы и к ускорению реакции.
- **Подготовка** восстановителя: измельчение, просев, удаления пыли, обезжиривание и протравливание.
- **Процесс восстановления** ведут при температуре кипения реакционной массы. Обогрев чаще всего производят острым паром.
- К кипящей суспензии чугуновой стружки в растворе электролита загружают нитропродукт. Амин отгоняется с водяным паром, отделяют или экстрагируют из реакционной массы органическими растворителями.

Технология восстановления железом в электролитах

- В производстве восстановление проводят в стальных или чугунных **аппаратах** (редукторах), футерованных диабазовой плиткой на кислотоупорной замазке и снабженных мешалкой (лопастной или сошниковой) и барботером для подачи острого пара.
- **Метод** - простотой, технологичный, дешевый, высокий выход. Недостаток метода - фильтрация, транспортировка тяжелого и содержащего абразивные частицы осадка.
- Этот метод **используют** при производстве *анестезина, новокаина* и ряда других препаратов:



Восстановление цинком

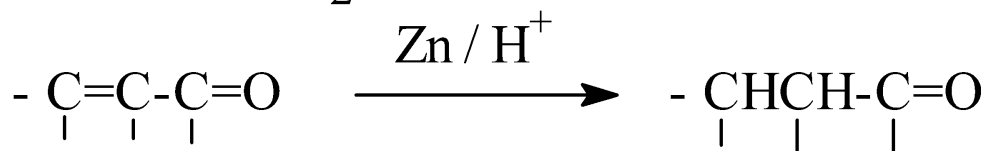
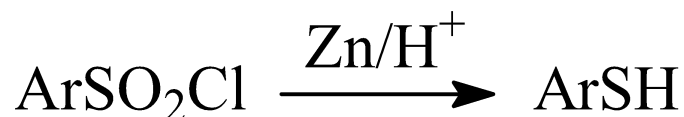
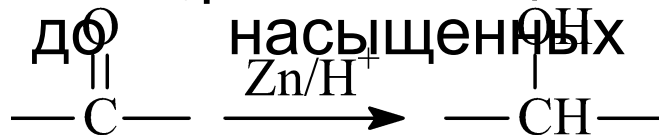
• более сильное восстанавливающее действие, чем у Fe

• **в кислой среде цинком** помимо азотсодержащих групп **восстанавливают**:

а) карбонильные соединения до спиртов.

б) аренсульфохлориды до тиофенолов

в) двойную связь в α, β -ненасыщенных карбонильных соединениях до насыщенных карбонильных соединений



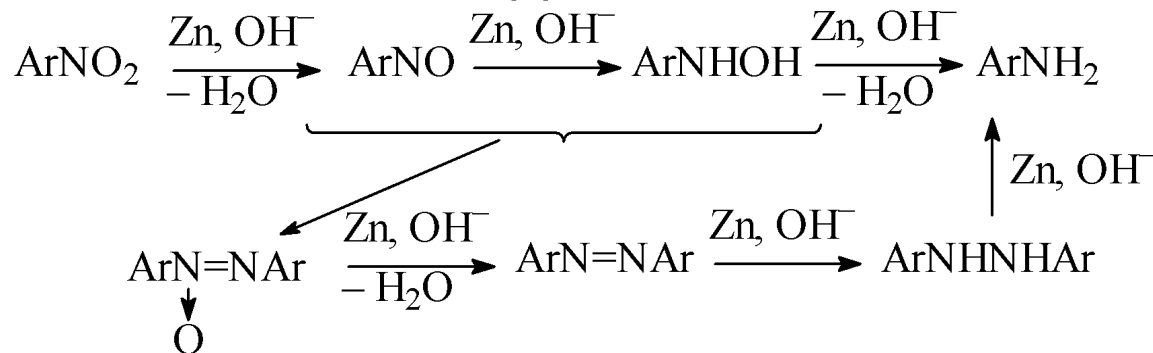
• Цинк **в щелочной среде** помимо азотсодержащих групп **восстанавливает**:

а) карбонильные соединения до спиртов;

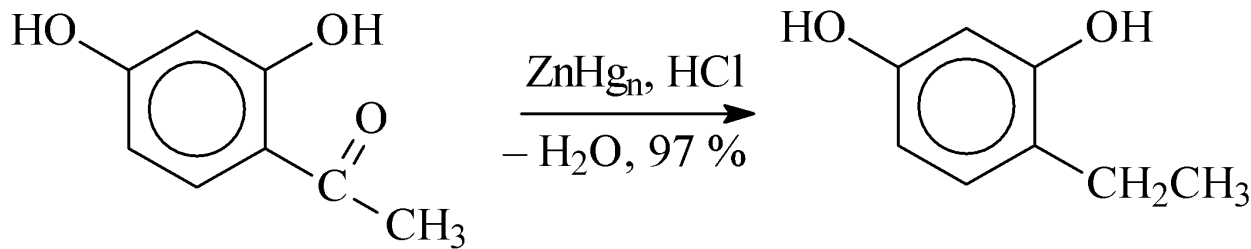
б) галогениды до углеводородов.

Восстановление цинком

- Нитроарены и другие производные, содержащие атом азота** в щелочной среде восстанавливаются медленнее и сложнее:



- Практически все промежуточные продукты могут быть выделены.
- Амальгама цинка** в соляной кислоте (**метод Клемменсена**) замещает **кислород карбонильной группы** двумя атомами водорода:



Восстановление алкоголятами

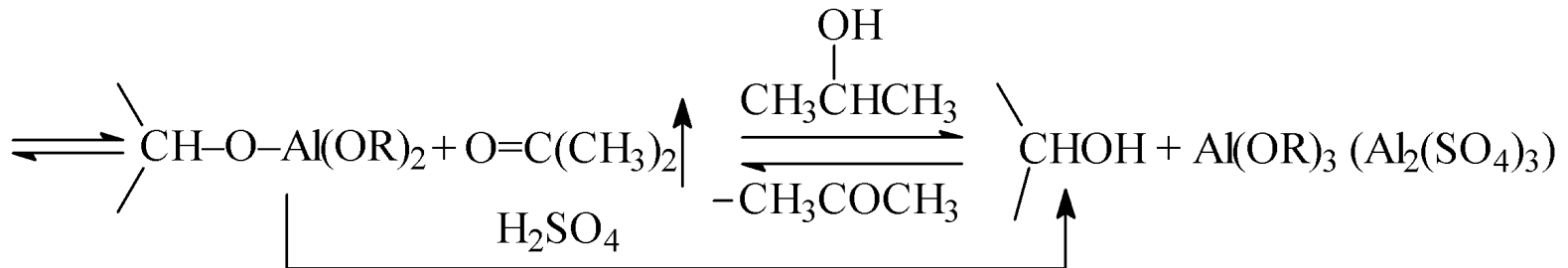
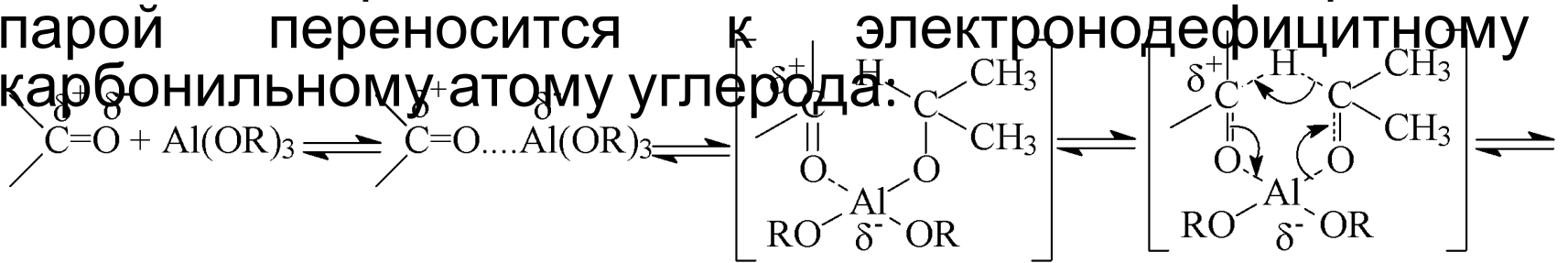
• Методом **алюминия** **Меервейна-Гюнндорфа-Верлея**)
восстанавливают **карбонильные соединения** в **спирты**, не затрагивая другие функциональные группы.

•Алюминий в молекуле алкоголята образует комплекс с карбонильной группой, повышает ее электрофильную активность и вызывает сдвиг электронов в исходящих от него связях. Вследствие этого α-водородный атом алкоголята с электронной парой переносится к электронодефицитному карбонильному атому углерода:

δ^+
 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}^{\delta+} - \text{CH}_3 \end{array}$

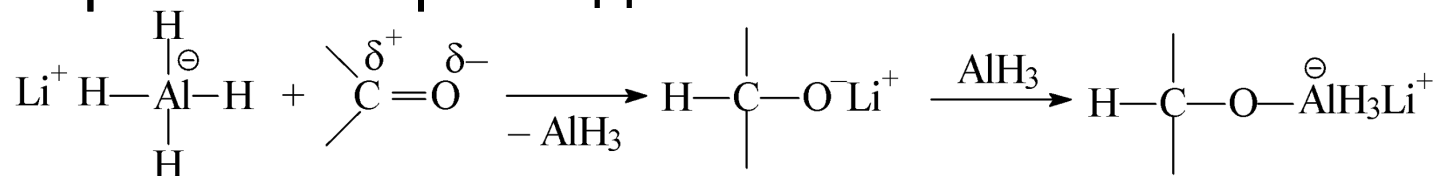
δ^+
 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}^{\delta+} - \text{CH}_3 \end{array}$

δ^+
 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}^{\delta+} - \text{CH}_3 \end{array}$

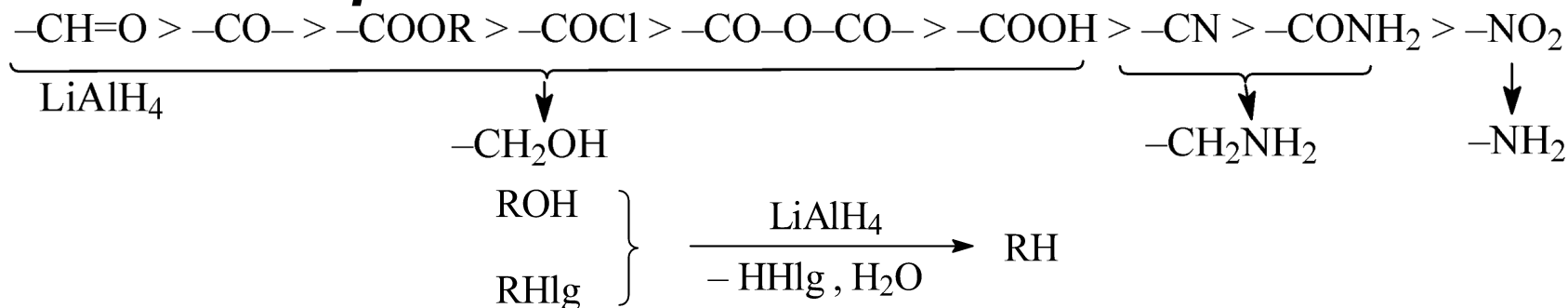


Восстановление гидридами металлов

• **сильные восстановители** (LiAlH_4 и NaBH_4), используются для восстановления **полярных двойных связей углерод-гетероатом**, в очень мягких условиях и с высоким выходом по механизму нуклеофильного присоединения:



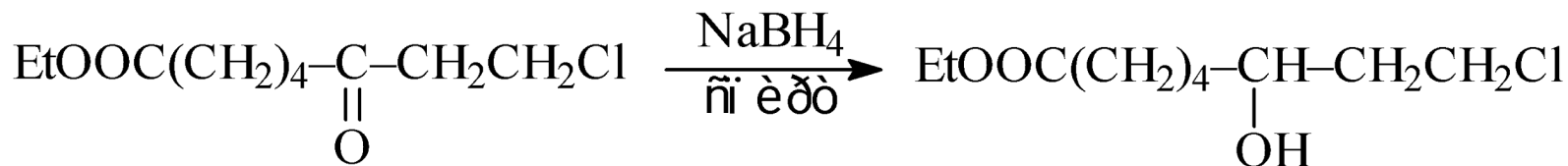
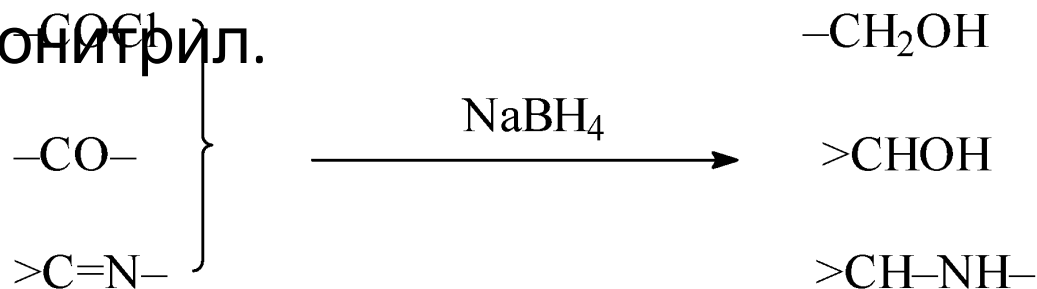
• **Алюмогидрид лития восстанавливает :**



- **не восстанавливает** двойные связи углерод-углерод.
- Работа с алюмогидридом лития **требует особых мер предосторожности**. Важно избегать контакта алюмогидрида лития с водой.

Восстановление гидридами металлов

- **Боргидрид натрия** применяется для избирательного **восстановления хлорангидридов** кислот, **карбонильных соединений** и **оснований Шиффа** в таких полярных **растворителях**, как вода, метанол, пиридин, ацетонитрил.

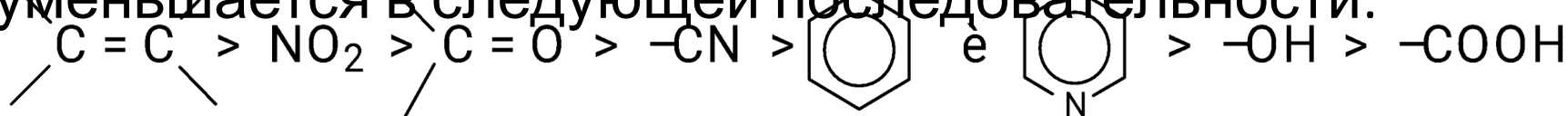


КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВОДОРОДОМ

•**Достоинства:** универсальность, высокая скорость процесса, чистота получаемых продуктов и простота их выделения.

•**Недостатки:** дефицитность применяемого электролитического водорода и катализаторов, большая пожаро- и взрывоопасность процесса и необходимость во многих случаях использования автоклавов.

•**Скорость восстановления** водородом на поверхности катализатора (контактно-каталитического восстановления) зависит **от структуры субстрата**, пространственных факторов, от его сорбционной активности. **Легкость гидрирования** отдельных групп, как правило, уменьшается в следующей последовательности:

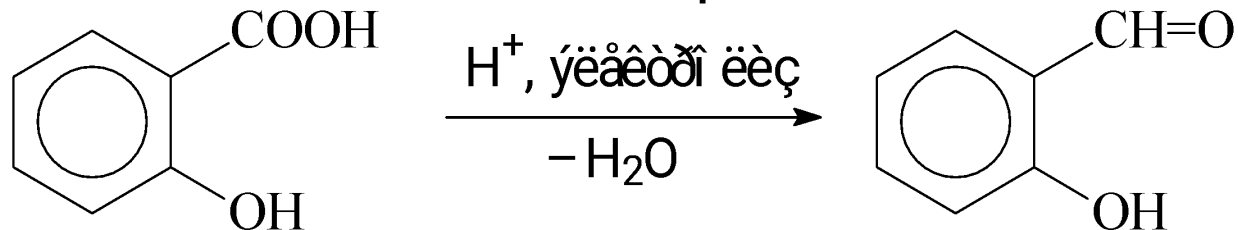


Катализаторы

- В химико-фармацевтической промышленности широко применяют **скелетный катализатор никель Ренея** при нагревании в автоклавах, реже **платиновые и палладиевые катализаторы**, которые, обладая всеми достоинствами никелевых, значительно **активнее** их.
- Водородом в их присутствии **восстанавливают** почти все органические соединения, способные к восстановлению, причем часто при атмосферном давлении. Однако платиновые и палладиевые катализаторы **дорогие** и, из-за большой активности, обычные катализаторы обладают **малой селективностью**.
- Для изменения активности катализаторов и увеличения их селективности используют различные **добавки (промоторы и ингибиторы)**

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ

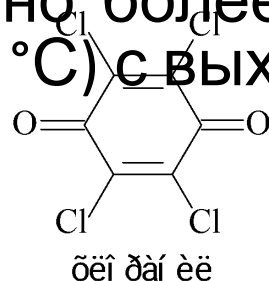
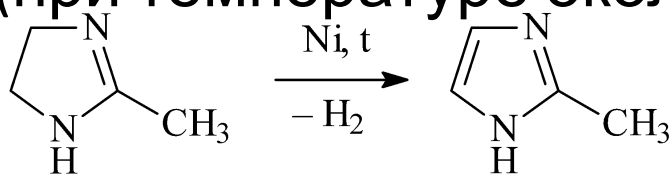
- Это один из наиболее перспективных промышленных методов восстановления. Обладая почти всеми достоинствами каталитического гидрирования, электролитическое восстановление имеет существенные **преимущества**: отсутствие водорода, а, следовательно, резко понижается взрыво-пожароопасность производства и процесс идет при атмосферном давлении — не нужен автоклав и все, связанные с ним, меры безопасности.
- **Недостатки** метода (малая изученность, энергоемкость, технические и технологические затруднения и др) препятствуют **широкому применению его** в тонком органическом синтезе.



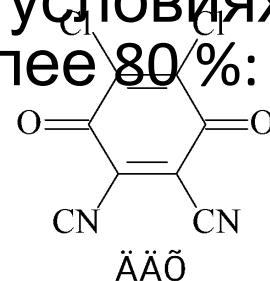
Окислительные методы получения органических соединений

•Алкены синтезируют из алканов, используя **каталитическое** и **окислительное дегидрирование**.

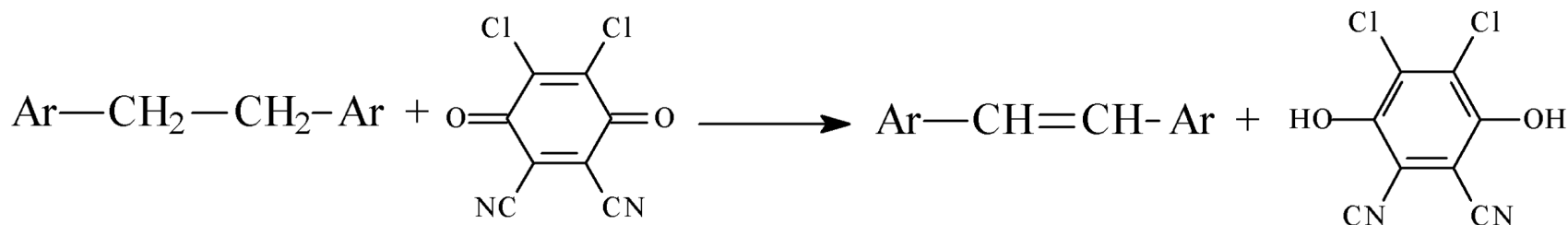
•Окислительное дегидрирование чаще всего проводят **хлоранилом** (2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохинон) и **ДДХ** (2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон), и в значительно более мягких условиях (при температуре около 100 °С) с выходом более 80%:



(2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохинон)

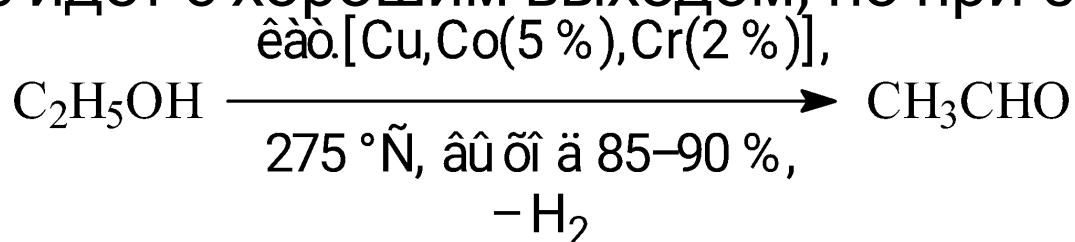


(2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон)

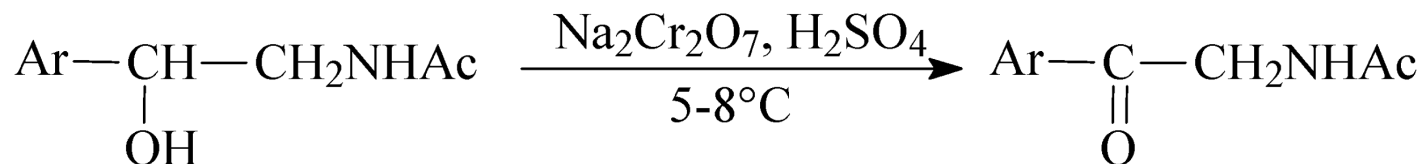


Получение карбонильных соединений

• **Альдегиды**, как правило, окисляются легче, чем субстрат, полимеризуются и конденсируются, поэтому их лучше всего получать **дегидрированием спиртов** в присутствии **катализаторов** на основе меди. Процесс идет с хорошим выходом, но при более 200 °С.

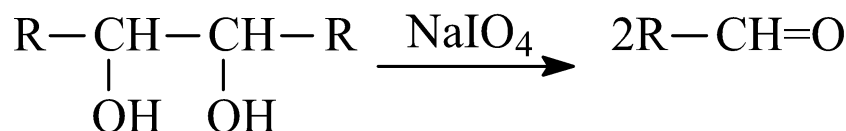
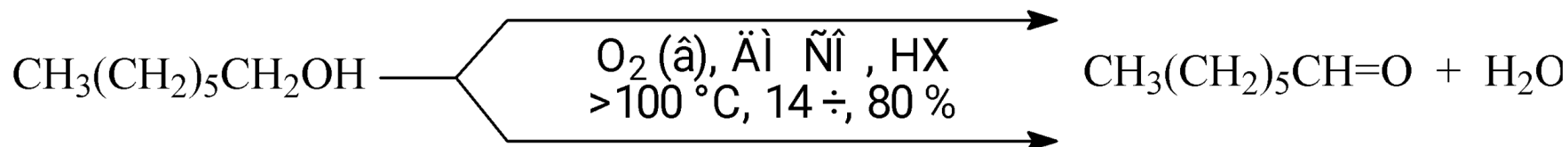
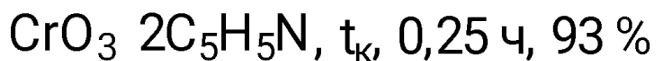


• **Кетоны** трудно окисляются, что сильно упрощает их **синтез окислительными методами** из вторичных спиртов **бихроматом или оксидом хрома (VI) в кислой среде**, и другие методы.

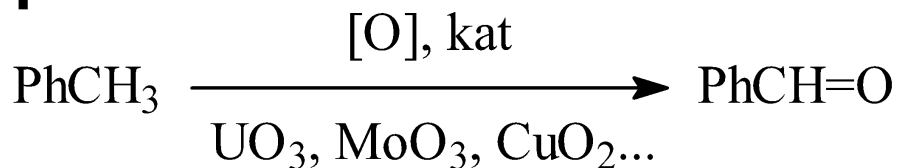


Окисление соединений в альдегиды

•Применение высокоселективных окислителей (оксид селена (IV), комплексы оксида хрома (VI) и ДМСО, периодат натрия, уротропин и др)

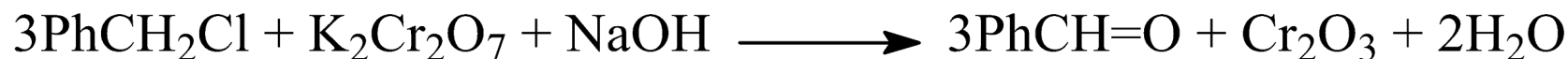
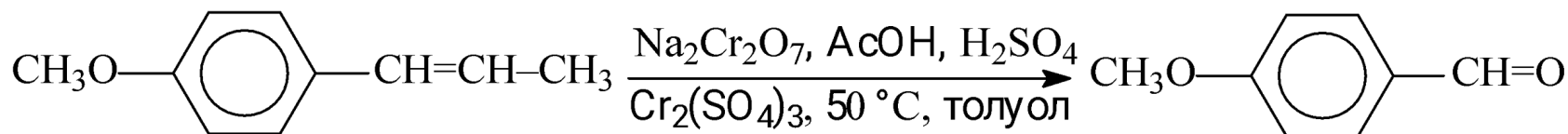
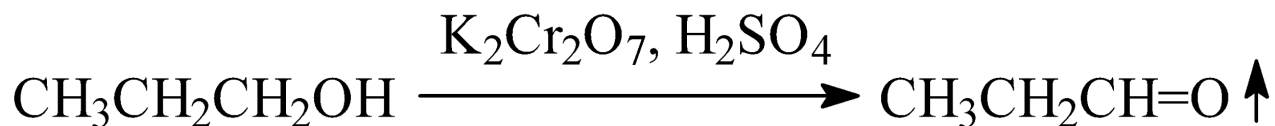
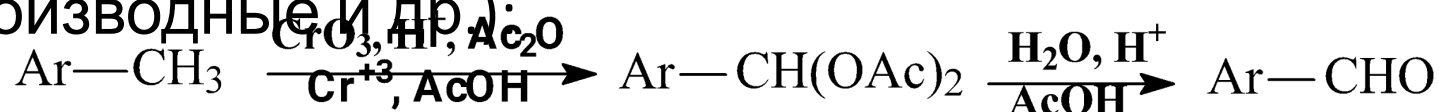


•Применение кислорода и высокоселективных катализаторов



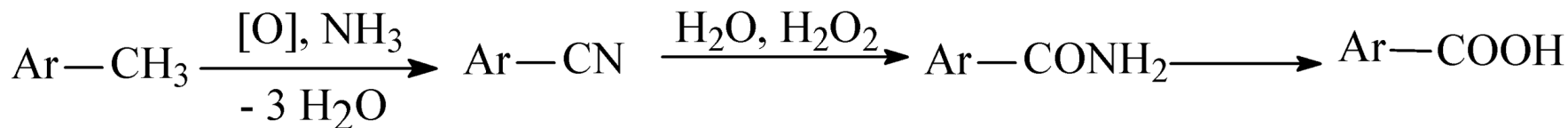
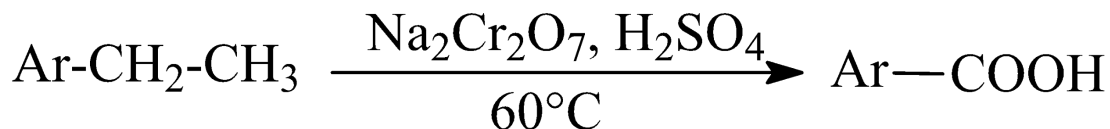
Окисление соединений в альдегиды

• При использовании обычных окислителей необходимо применять **специальные технологические приемы** (удаление альдегидов из зоны реакции, превращение в стабильные производные и др.):



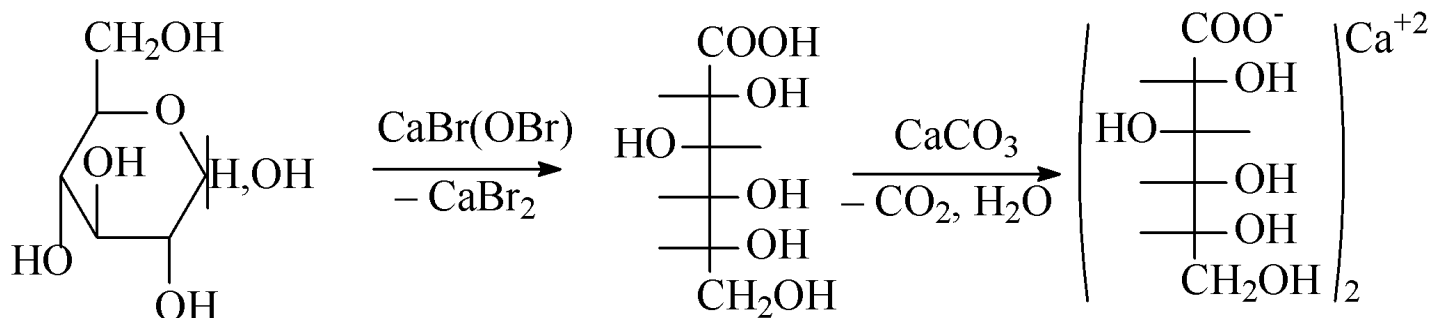
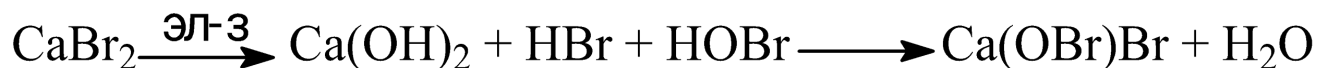
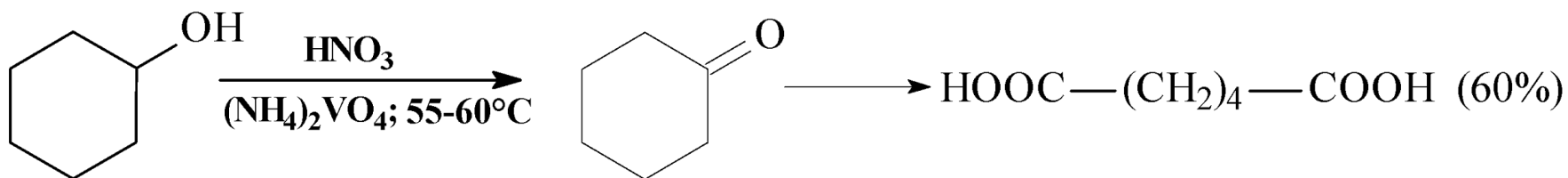
Окисление алканов и активированные группы в карбоновые кислоты

- Алканы окисляют **кислородом** на катализаторе.
- Активированные алкильные группы (связанные с карбонильной группой, ароматическим кольцом и другими акцепторными группами) - **сильными окислителями**, как правило, **по α -углеродному атому**: разбавленной азотной кислотой, бихроматом и хромовым ангидридом в кислой среде, перманганатом калия и др. Используется **каталитическое окисление и окислительное амминирование в присутствии катализатора**.



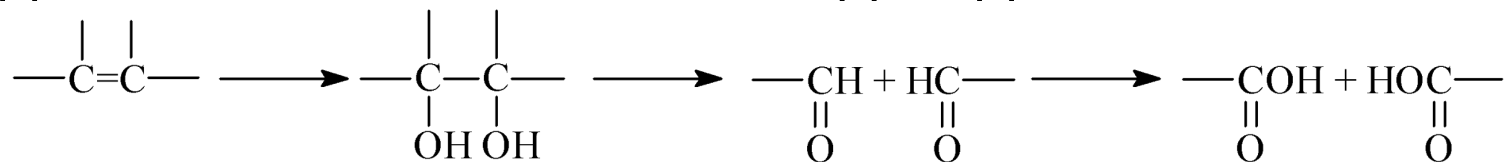
Окисление спиртов и карбонильных соединений в карбоновые кислоты

- Первичные и вторичные спирты, алифатические кетоны окисляются **сильными окислителями**: перманганатом калия, хромовой смесью, азотной кислота либо каталитически и электрохимически;
- Альдегиды – **очень легко** (электрохимическое окисление);

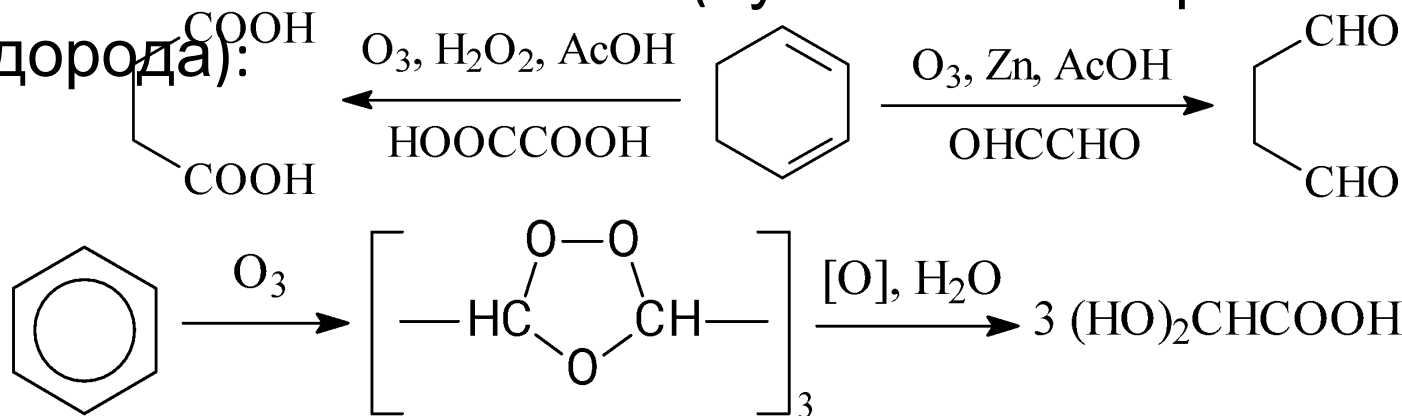


Окисление алкенов

•идет очень легко, труднее остановить процесс на стадии синтеза гликолей и альдегидов.



Озонирование непредельных соединений позволяет получать **альдегиды, кетоны и кислоты**. При **получении альдегидов** к реакционной смеси добавляют **цинк и уксусную кислоту**, при получении **кислот** — **окислители** (лучше всего перекись водорода):



Окисление аренов

• достаточно **устойчивы** к окислению, для расщепления необходимы **сильные окислители**: бихроматы в кислотах, KMnO_4 , HNO_3 , O_2 в присутствии катализаторов, O_3 .

• **Окисление** бензола и нафталина **воздухом** в паровой фазе приводит к образованию их ангидридов.

• Электроноакцепторные заместители стабилизируют арены, а электронодонорные облегчают процесс их окисления. Чем менее «ароматичен» арен, тем легче он окисляется.

