

Методы органической химии

*Курс лекций для студентов
Химического факультета МГУ
имени М. В. Ломоносова*

*Автор и лектор
доктор химических наук
Дядченко В. П.*

Лекция 5

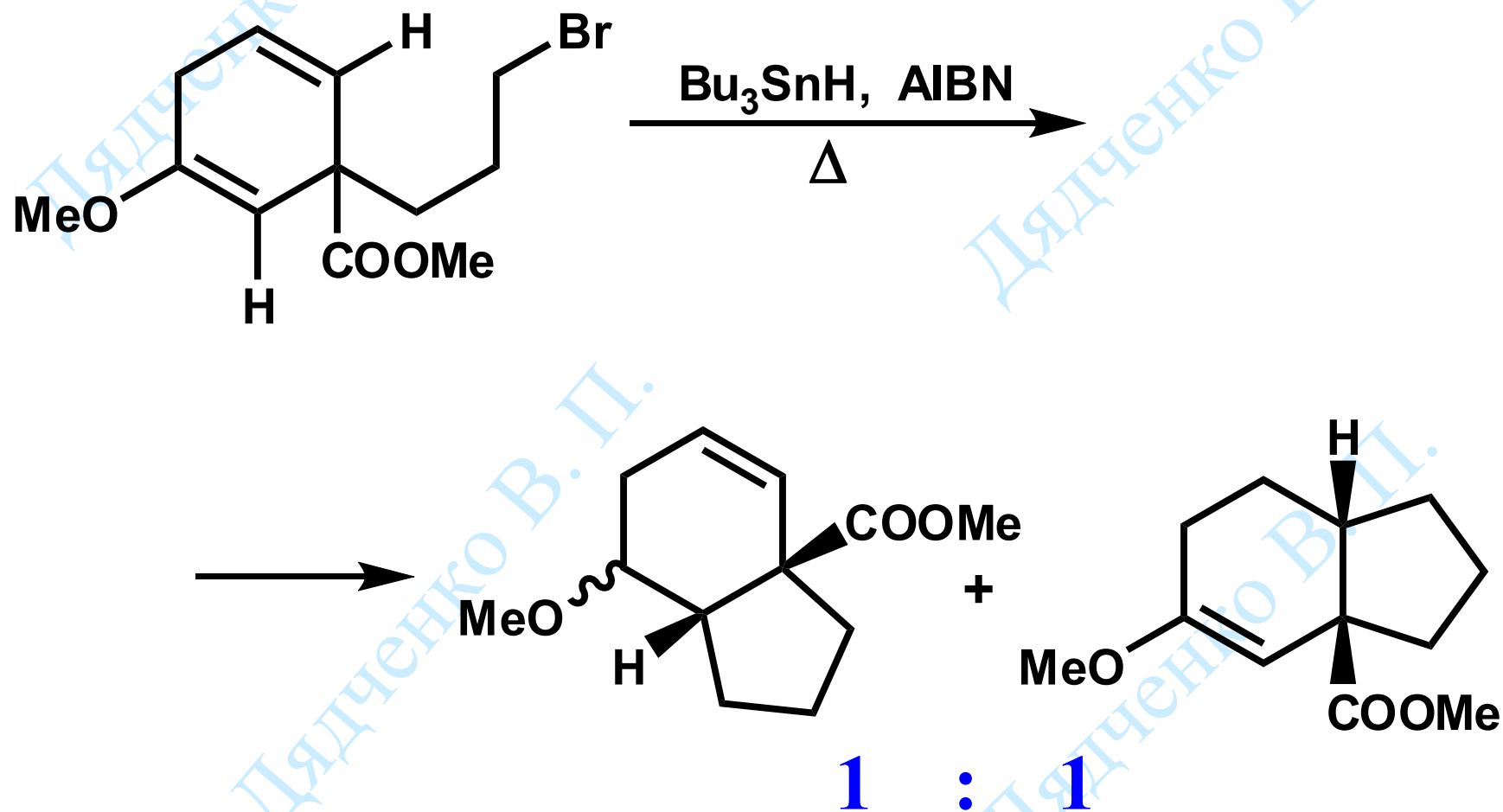
Спиральная модель оптической активности:

**У. Козман, *Введение в квантовую химию*,
М., Мир, 1960, с. 468-482.**

Теория оптической активности Л. Розенфельда:

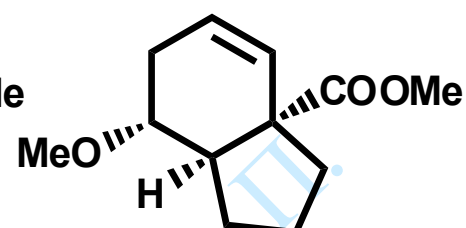
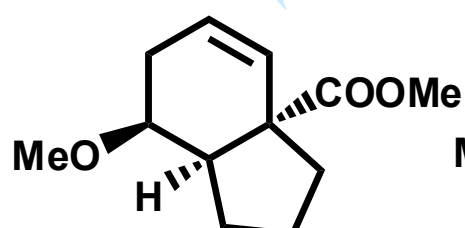
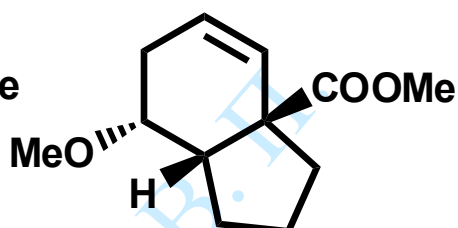
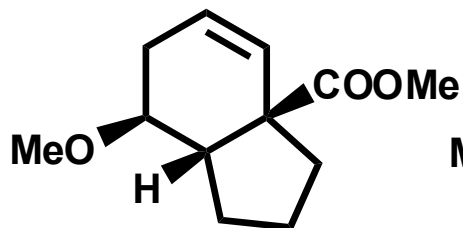
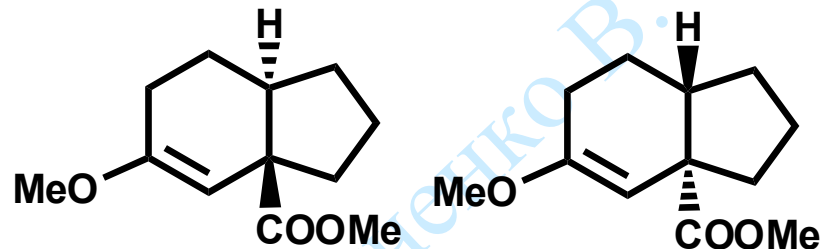
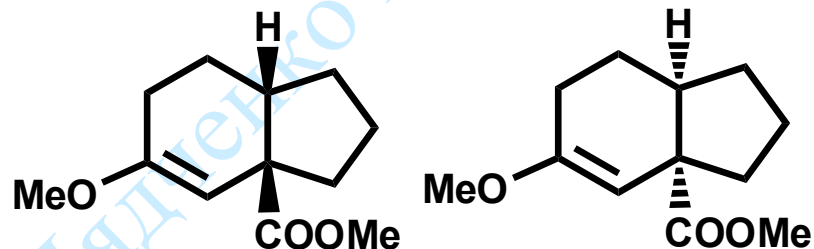
**М. В. Волькенштейн, *Молекулярная биофизика*,
М., Наука, 1975, с. 290-304.**

Радикальная π -циклизация

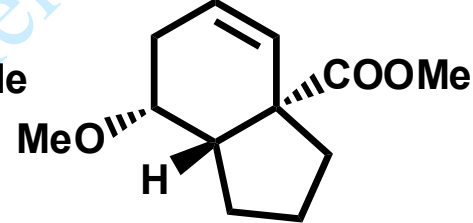
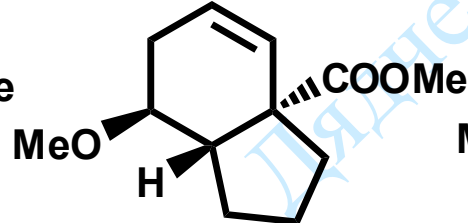
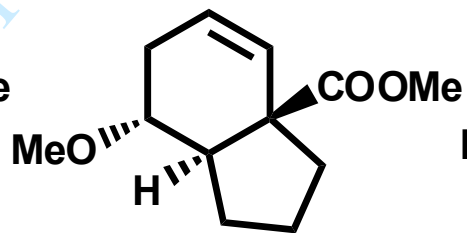
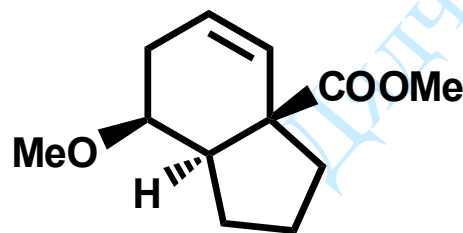


Возможные изомеры продуктов циклизации

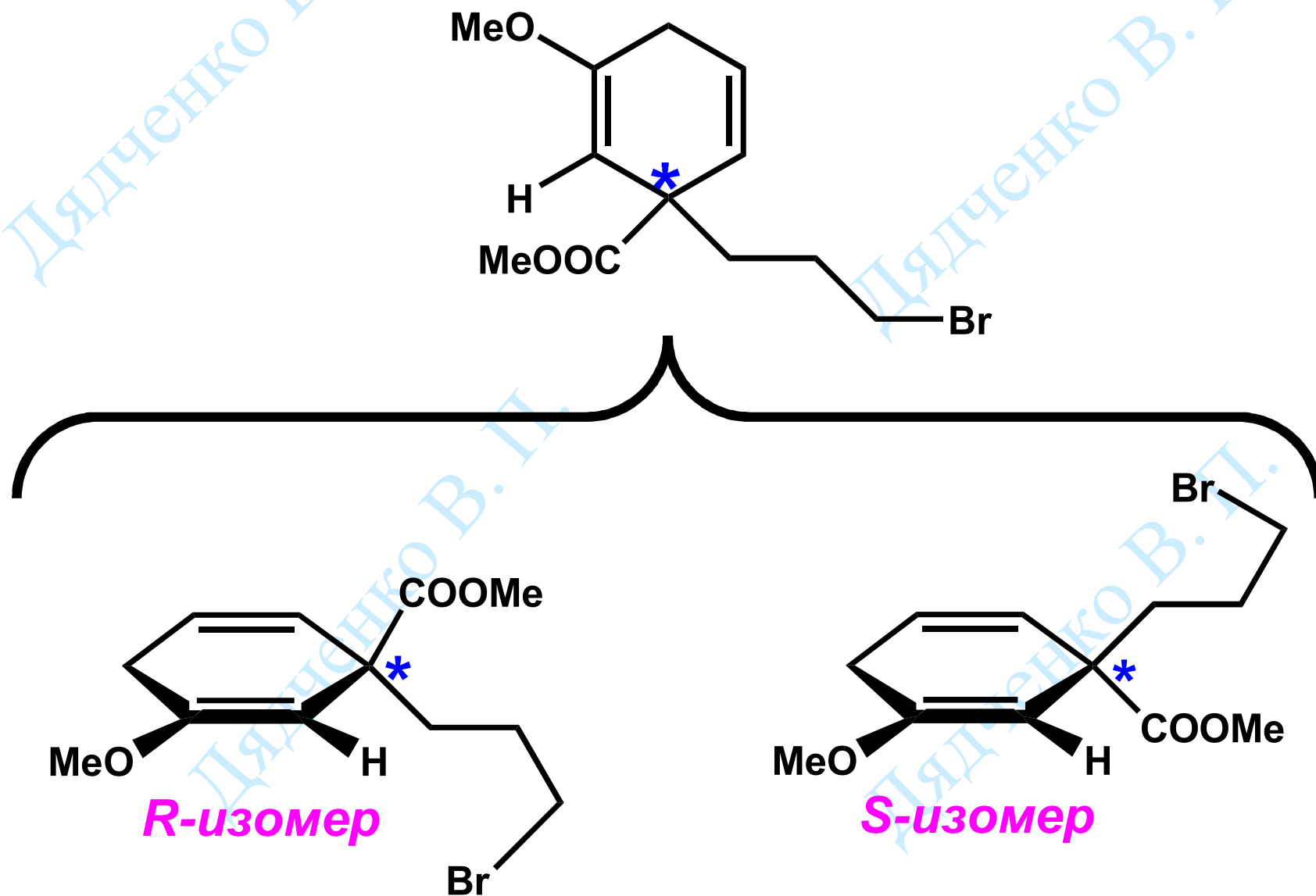
Не образуются:



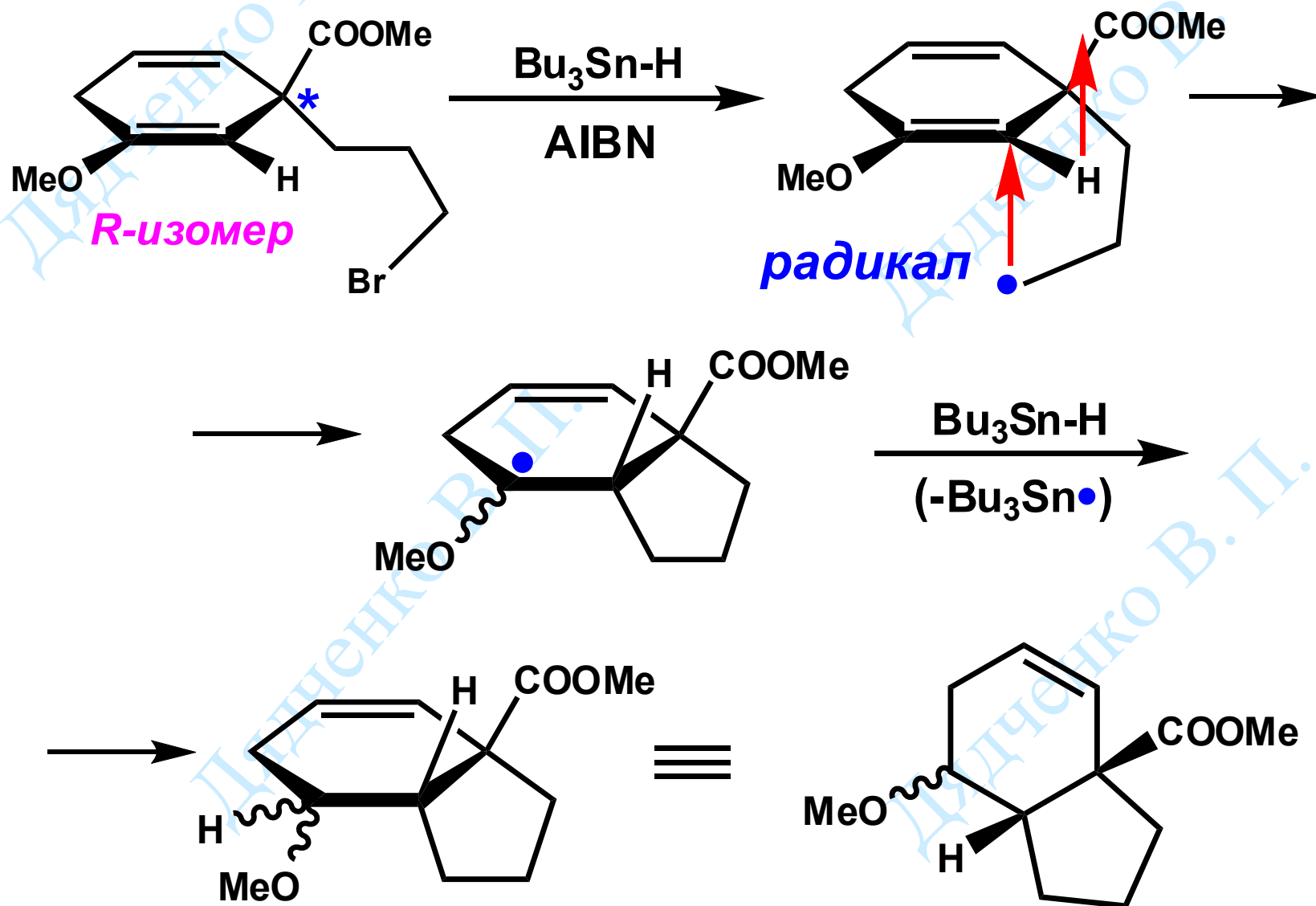
Не образуются:



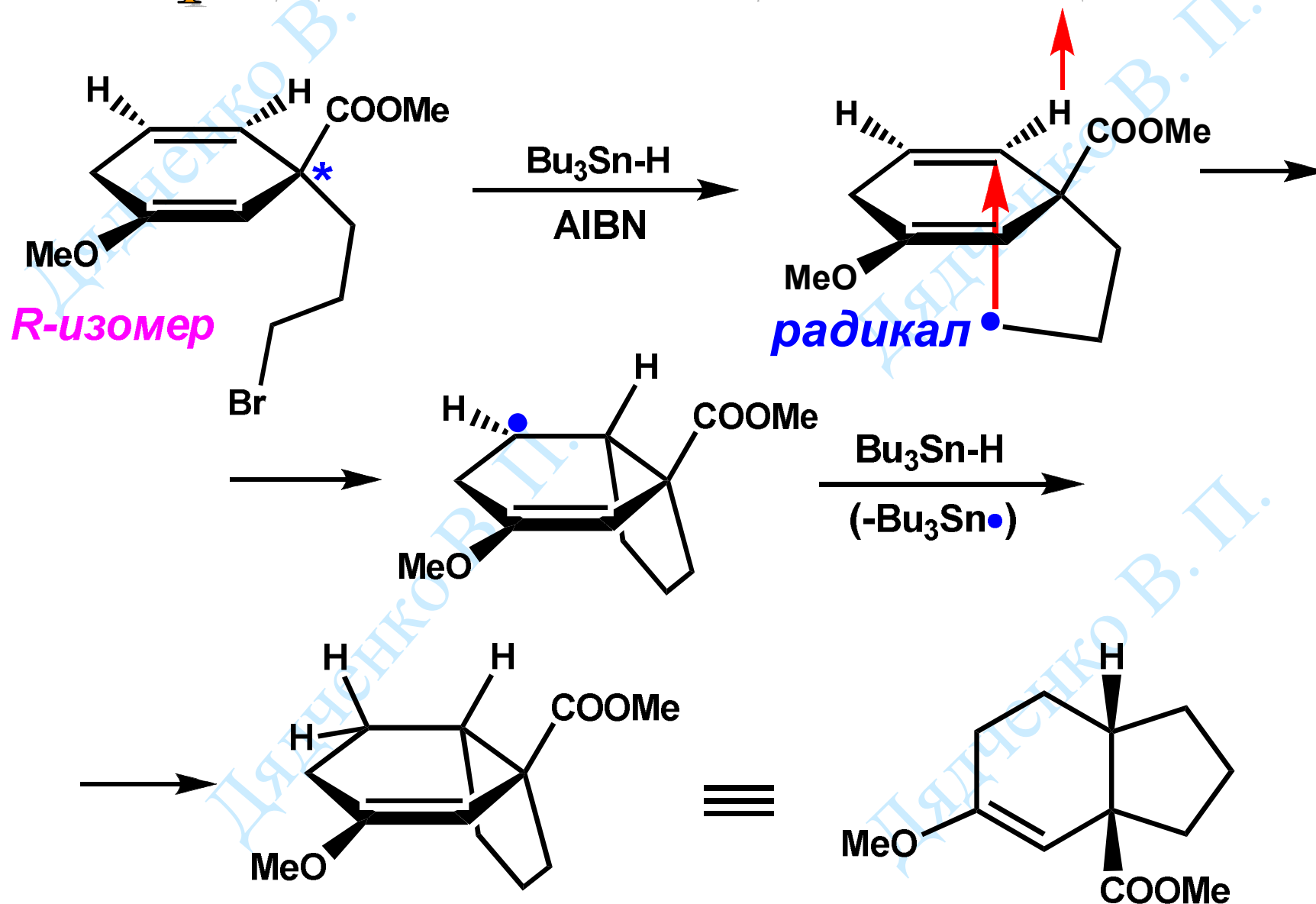
Рацемат



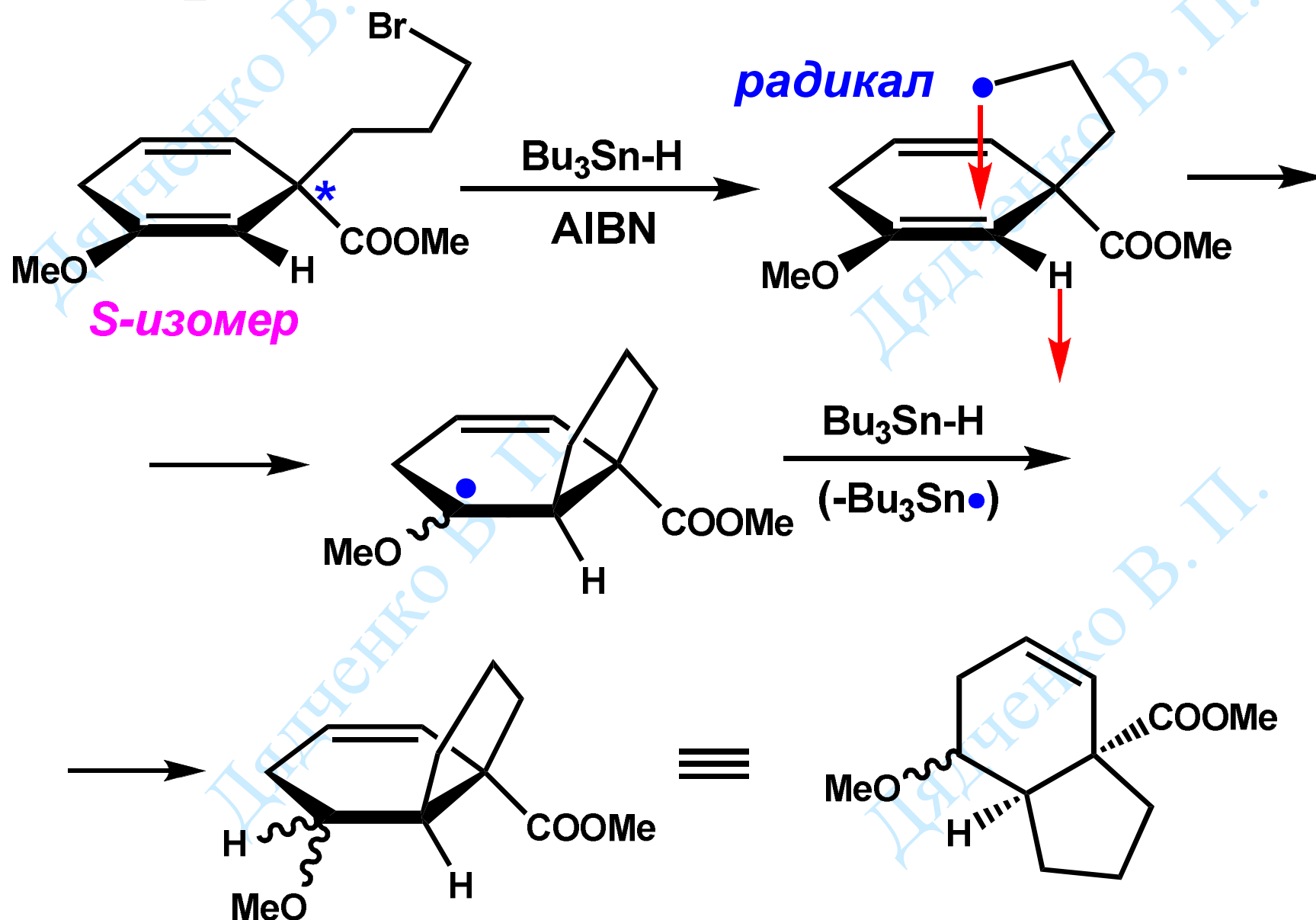
Внутримолекулярная радикальная циклизация



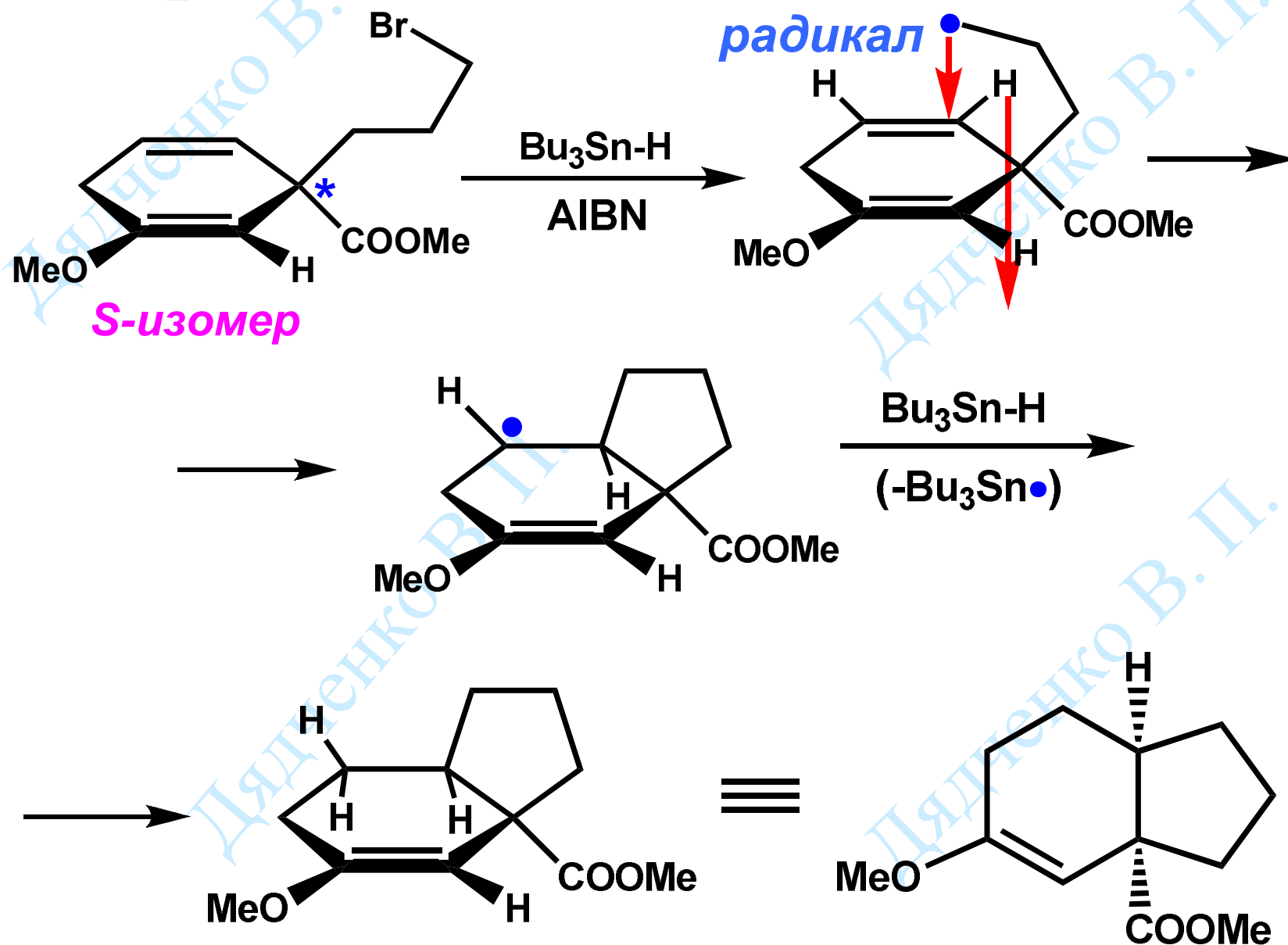
Внутримолекулярная радикальная циклизация



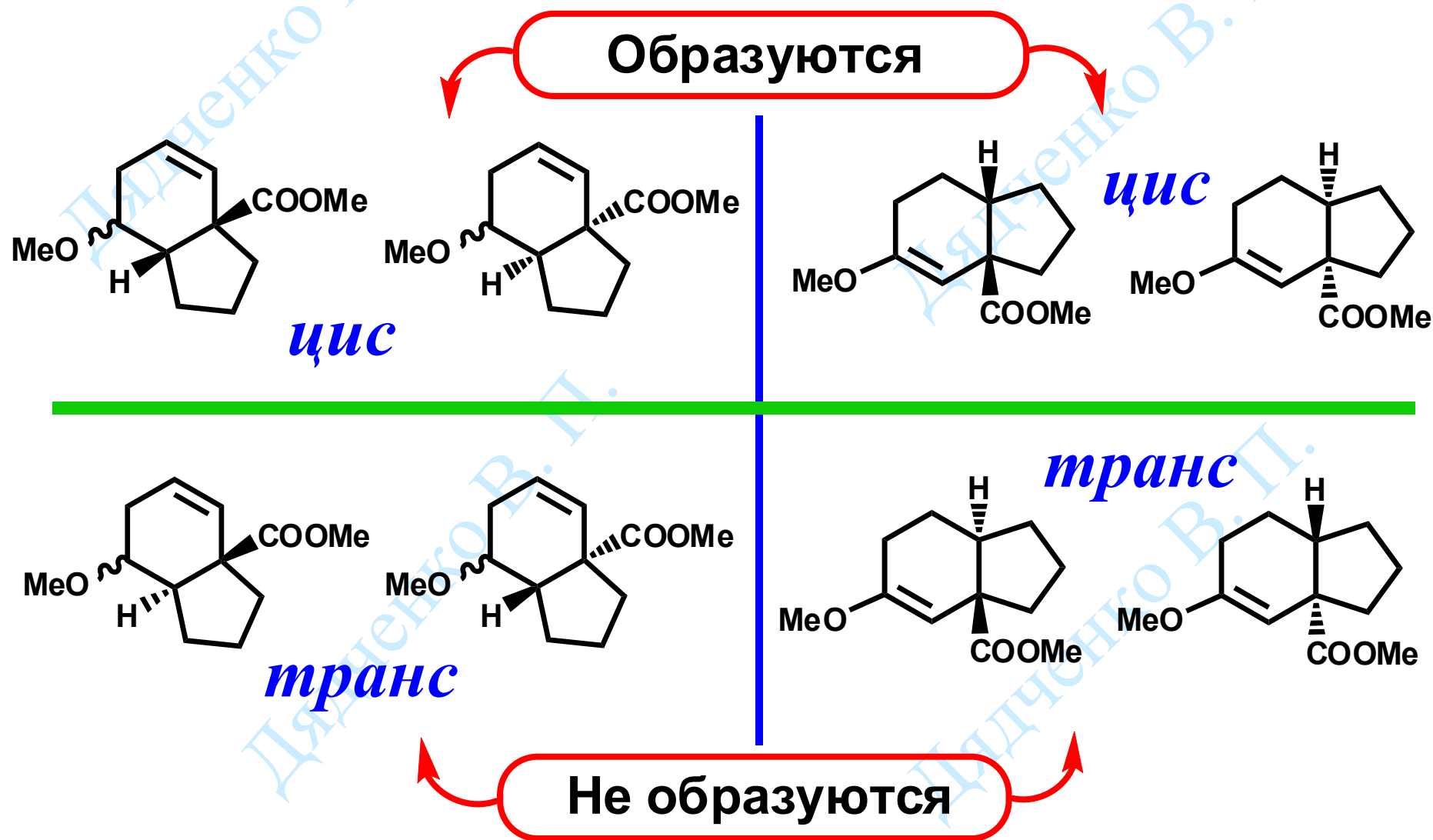
Внутримолекулярная радикальная циклизация



Внутримолекулярная радикальная циклизация



Диастереоселективность радикальной циклизации



Восстановительные системы:

H_2 + катализатор

Гидрид металла

Металл + источник H^+

**Соли переходных металлов
в низких степенях окисления**

Катализаторы гетерогенного гидрирования

Pt-чернь - мелкодисперсный металл (используется редко)

PtO₂ - катализатор Адамса

Ni Ренея (Ra-Ni) - "скелетный катализатор"

CuCr₂O₄ - "хромит меди" (катализатор Лэзира)

Коллоидные системы:

Ni-P1, Ni-P2

Катализаторы на носителях:

Pd/C (5%-ный и 10%-ный); **Ru/C**; **Rh/Al₂O₃** и т. п.

"Отравленные" катализаторы:

Pd/CaCO₃ - Pb(OAc)₂ - катализатор Линдлара

Pd/BaSO₄ + сера + хинолин - катализатор Розенмунда

*Катализаторы гидрирования:
Ra-Ni и PtO₂*



Murray Raney
(1885 – 1966)



Roger Adams
(1889 – 1971)

Приготовление катализаторов гидрирования

Катализатор Адамса ($\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Р. Адамс, Фоорхиз, Шрайнер, *Синтезы органических препаратов*, Сб. 1, М., ИЛ, 1949, с. 357-364.

Скелетный никель (никель Ренея, Ra-Ni)

1. Р. Мозинго, *Синтезы органических препаратов*, Сб. 3, М., ИЛ, 1949, с. 338-340.

2. Г. Биллика, Г. Адкинс, *Синтезы органических препаратов*, Сб. 4, М., ИЛ, 1953, с. 349-353.

3. А. А. Pavlik, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, v. 68, p.1471 (гидрирование в присутствии щелочи).

4. D. Enders, R. Pieter, B. Renger, D. Seebach, *Org. Synth. Coll. Vol. 6*, 1988, p. 544.

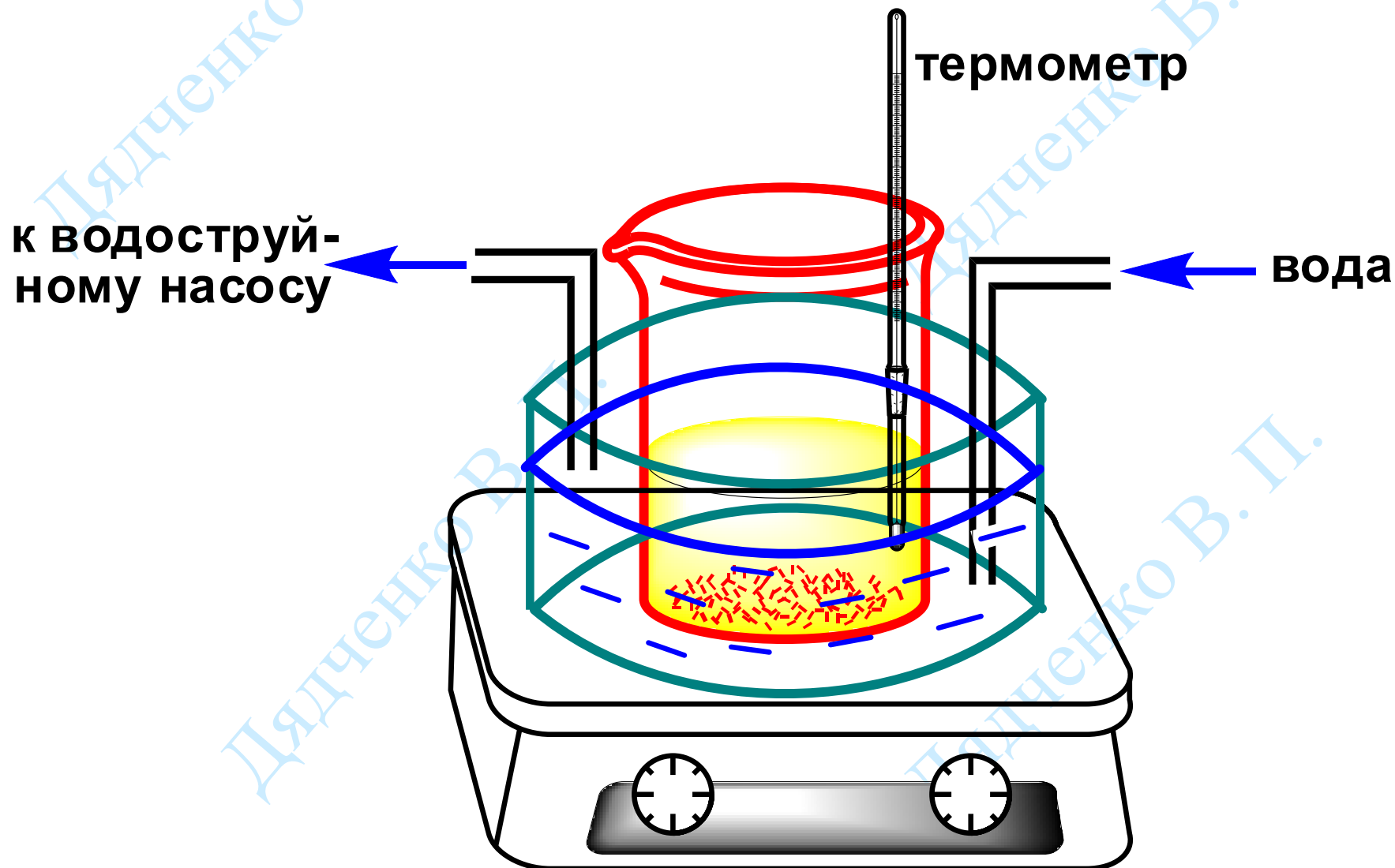
Палладиевые катализаторы: 5% Pd/C , 10% Pd/C , Pd/BaSO_4 , PdCl_2/C

Р. Мозинго, *Синтезы органических препаратов*, Сб. 4, М., ИЛ, 1953, с. 409-414.

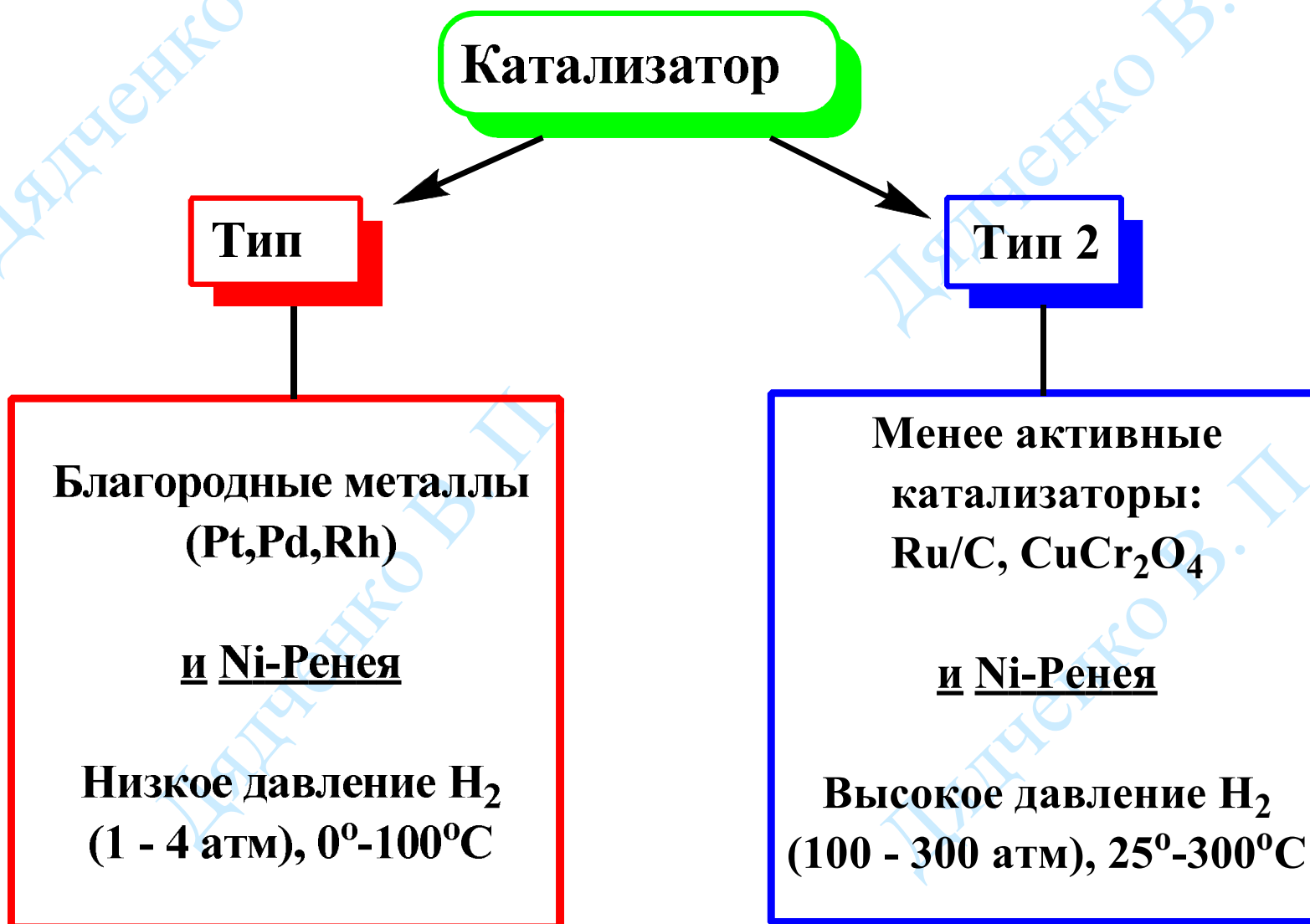
Катализатор Линдлара: $\text{Pd/CaCO}_3 - \text{Pb(OAc)}_2$

H. Lindlar, R. Dubuis, *Org. Synth. Coll. Vol. 5*, 1973, p. 880-883.

Регулировка температуры при проведении реакции в стакане



Два типа катализаторов гидрирования



Растворимость водорода

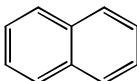
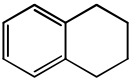
При 20°C

1 объем палладия растворяет

850 объемов водорода.

Растворимость газов в жидкостях

Газ	Жидкость	Условия	Растворимость (объем газа на 1 объем жидкости)
H_2	Вода	0°C, 1 атм	0,0215
		25°C, 100 атм	1,73
	Метанол	25°C, 100 атм	8,7
O_2	Вода	0°C, 1 атм	0,031
	Метанол	20°C, 1 атм	0,2557
CH_4	Вода	0°C, 1 атм	0,0777
		20°C, 1 атм	0,0462

Функциональная группа	Продукт восстановления	Примечание
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}$	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$	Восстанавливается очень легко
$\text{R}-\text{NO}_2$	$\text{R}-\text{NH}_2$	
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$	$\text{R}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{R}'$	
$\text{R}-\text{CH}=\text{O}$	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$	На Pt -катализаторе реакция ускоряется ионами Fe^{3+}
$\text{R}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{R}'$	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}'$	Скорость реакции уменьшается в присутствии заместителей
$\text{RR}'\text{C}=\text{O}$	$\text{RR}'\text{CH}-\text{OH}$	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{OR}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{ROH}$	Гидрогенолиз по связи C-O
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{R}-\text{CH}_2\text{NH}_2$	
		
$\text{R}-\text{COOR}'$	$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{R}'\text{OH}$	Pt и Pd катализаторы неактивны в этих реакциях
$\text{R}-\text{CO}-\text{NHR}'$	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{NHR}'$	
		Восстанавливается с большим трудом
$\text{R}-\text{COONa}$		Не восстанавливается

Уменьшение легкости гидрирования

