

Методы органической химии

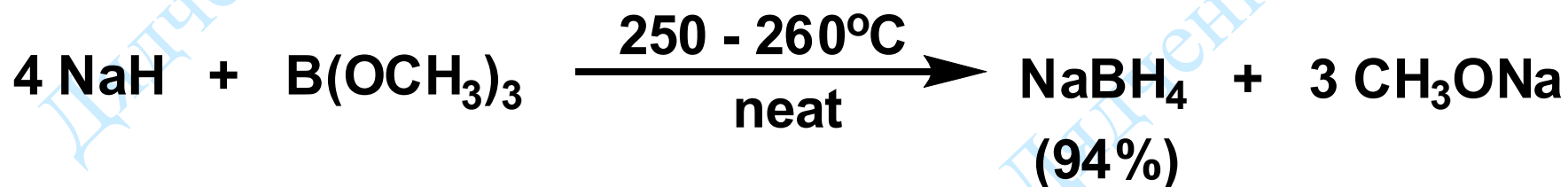
*Курс лекций для студентов
Химического факультета МГУ
имени М. В. Ломоносова*

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

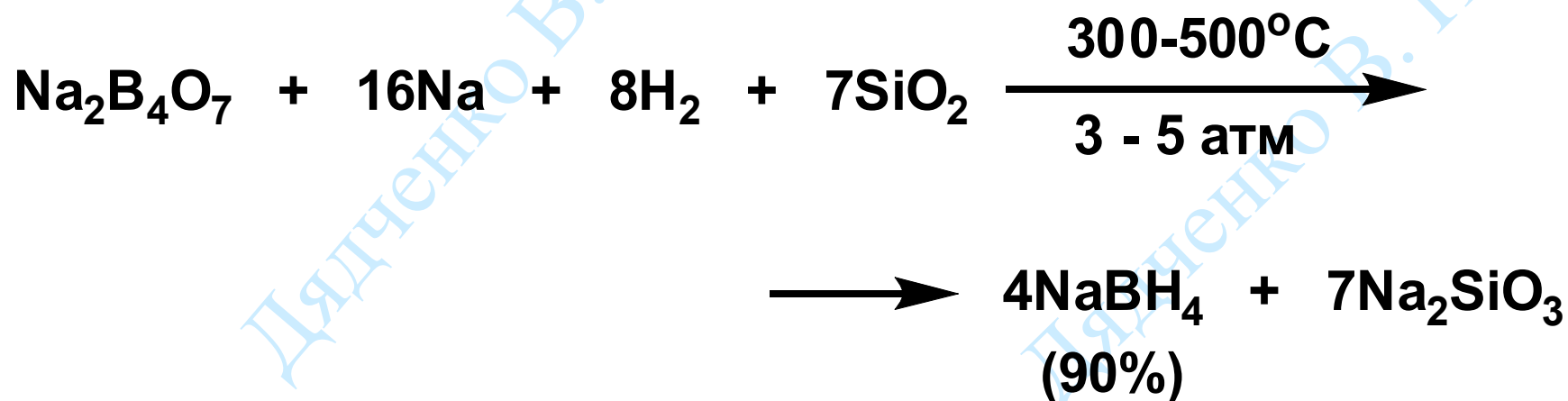
Лекция 9

Синтез борогидрида натрия

H. C. Brown:



Современный способ:



Обзоры по комплексным гидридам бора и алюминия

***Reductions in Organic Synthesis.
Recent Advances and Practical Applications,
ACS Symposium Series 641,
Ed. A. F. Abdel-Magid, Washington, DC, 1996.
12 обзорных статей.***

**Обзор Г. Брауна:
H. C. Brown, P. V. Ramachandran,
“*Sixty Years of Hydride Reductions*” – p. 1.**

Металл-гидридные восстановители

Комплексные гидриды бора

NaBH₄
борогидрид
натрия

LiBH₄
борогидрид
лития

Zn(BH₄)₂
борогидрид цинка

Li⁺[Et₃B-H][−]
супергидрид

Na⁺[H₃B-CN][−]
цианоборогидрид
натрия

Na⁺[(AcO)₃B-H][−]
триацетокси-
борогидрид
натрия

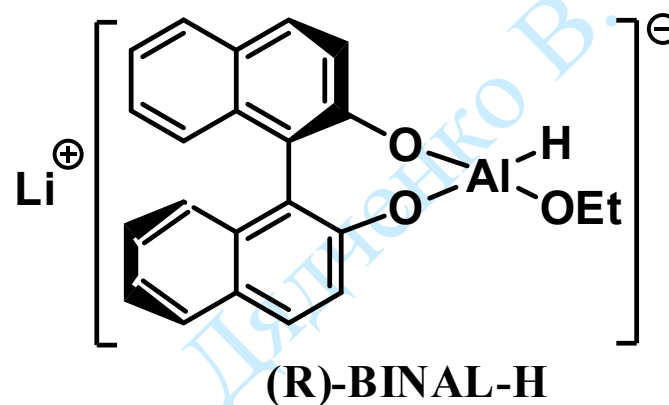
Li⁺[Sia₃B-H][−]
LS-селектрид

Комплексные гидриды алюминия

LiAlH₄
алюмогидрид
лития (LAH)

Li⁺[(EtO)₃Al-H][−]
триэтоксialюмогидрид
лития (LTEA)

Li⁺[(t-BuO)₃Al-H][−]
три-*трет*-бутоксialюмогидрид лития
(LTBA)



Реакционная способность комплексных гидридов



Отношение комплексных гидридов к воде

NaBH_4 реагирует очень медленно.

**LiBH_4 реагирует бурно,
с воспламенением.**

**Взаимодействие твердого LiAlH_4
с водой приводит к взрыву!**

Растворимость алюмогидрида лития при 25°C

Л. Физер, М. Физер, *Реагенты для органического синтеза*,
1970, т. 2, с. 163

Растворитель	Растворимость, г/100 г растворителя
Эфир	35
ТГФ	13
(C₄H₉)₂O	2
Диоксан	0,1

Растворимость борогидрида натрия

Technical Bulletin, 1958, No. 550

Растворитель	Температура, °C	Растворимость, г/100 г растворителя	Растворитель	Температура, °C	Растворимость, г/100 г растворителя
Вода	0	25	ТГФ	20	0,1
Вода	60	88,5	1,2-Диметоксигетан	20	0,8
Метанол (реагирует)	20	16,4	Диглим	25	5,5
Этанол (реагирует медленно)	20	4,0	ДМФА	20	18

Борогидрид натрия в воде

**В течение 1 часа при 25°C
разлагается с выделением водорода
4,5% растворенного в воде NaBH_4 .**

Растворимость борогидрида лития

R. F. Nystrom, S. W. Chaikin, W. G. Brown,
J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 3245

Растворитель	Растворимость, г/100 г растворителя
ТГФ	7,7
Эфир	1,6

Растворители для проведения восстановления



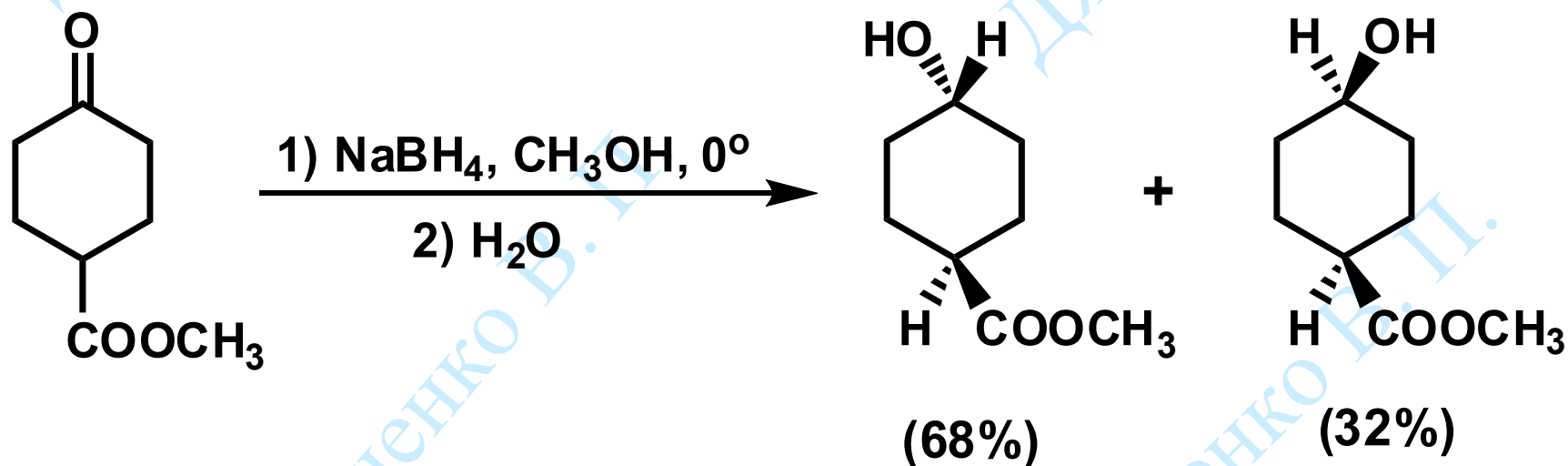
**восстановление проводят
в абсолютном эфире или ТГФ.**



**восстановление проводят
в этаноле или водном этаноле.**

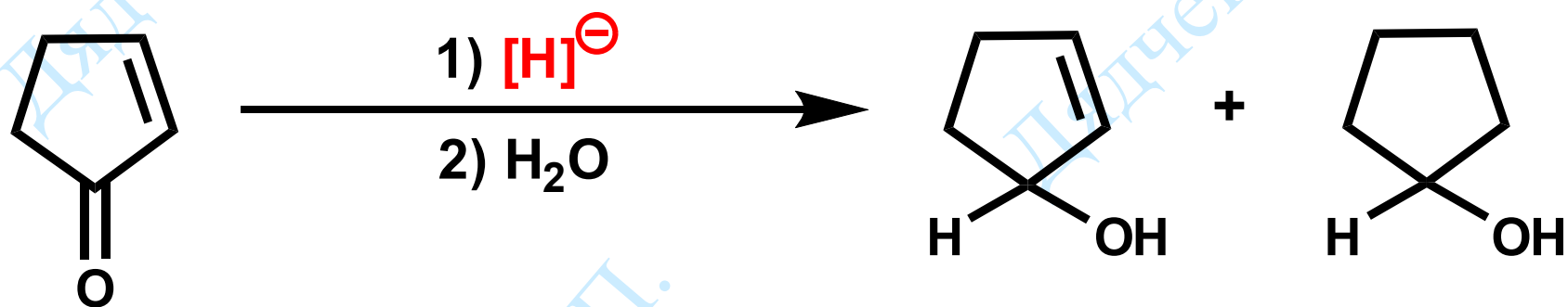
Селективное восстановление кетонной группы

H. O. House, H. Babad, R. B. Toothill, A. W. Noltes,
J. Org. Chem. 1962, v. 27, p. 4141



Восстановление α,β -ненасыщенного кетона

H. C. Brown, H. M. Hess, *J. Org. Chem.*, 1969, v. 34, p. 2206



Гидридный
восстановитель $[H]^\ominus$

$LiAlH_4$, Et_2O , $-10^\circ C$

85%

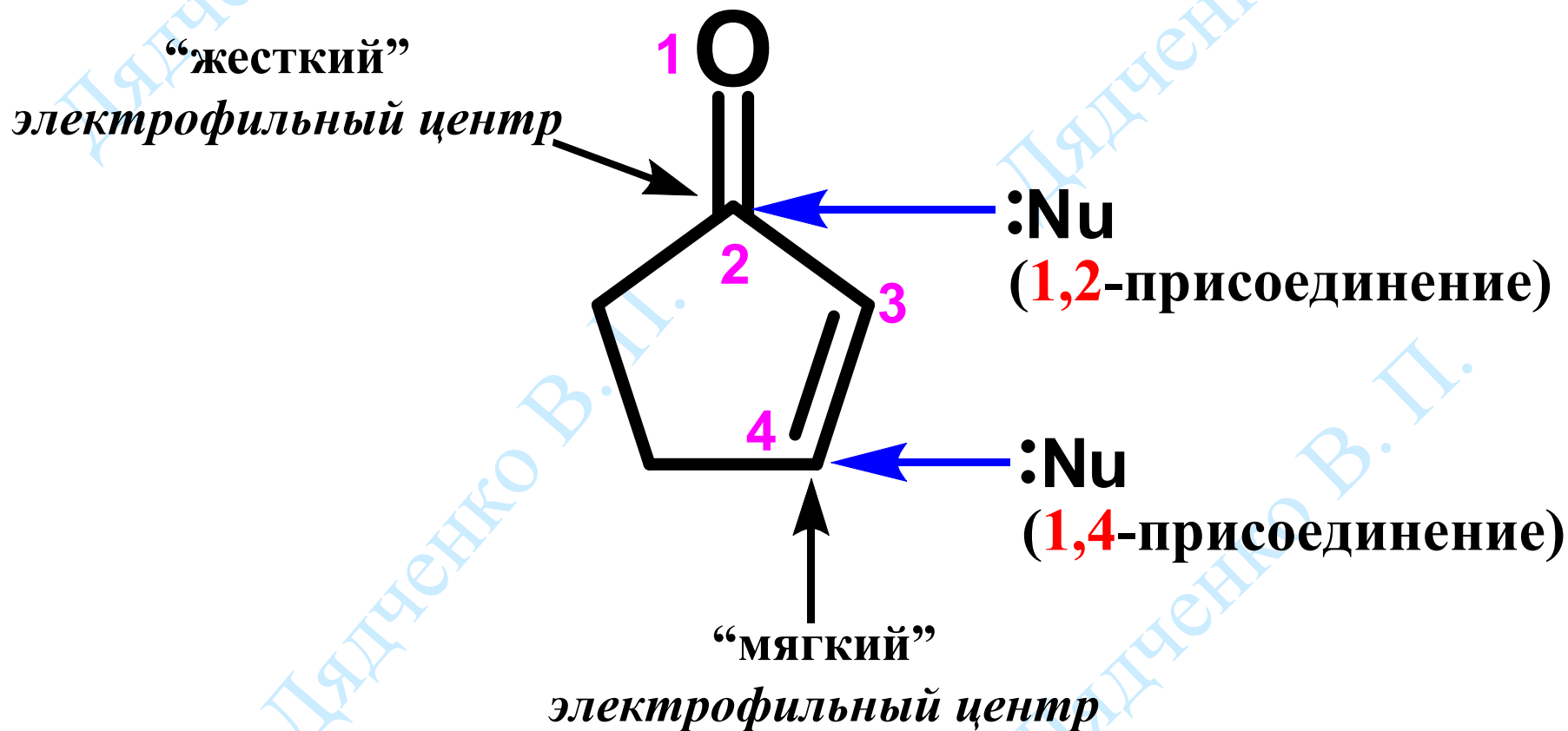
15%

$NaBH_4$, $EtOH$, $0^\circ C$

-

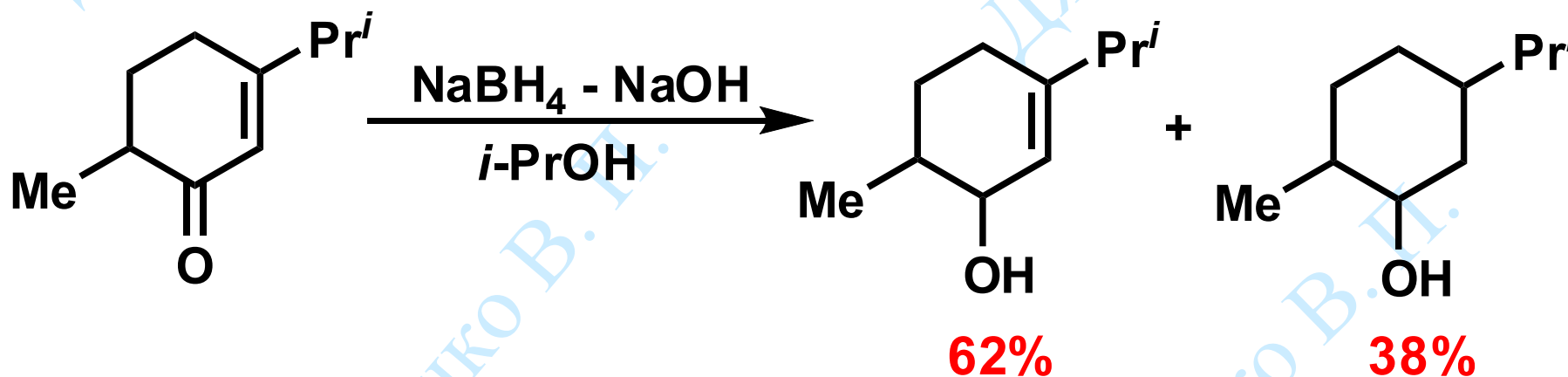
100%

Жесткий и мягкий электрофильные центры циклопентенона



Восстановление α,β -непредельного кетона

W. R. Jackson, A. Zurqiyah, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 5280

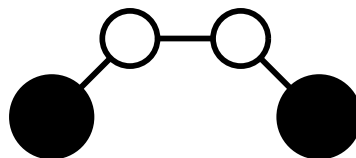
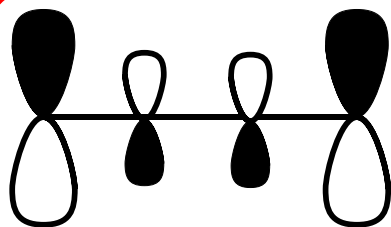
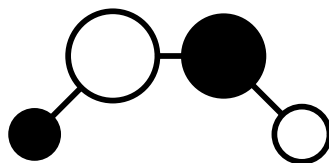
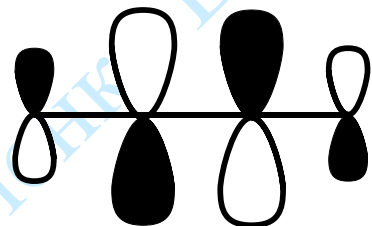


Молекулярные орбитали бутадиена

Вид "сбоку"

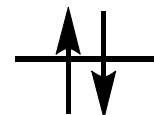
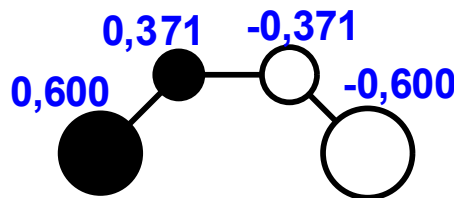
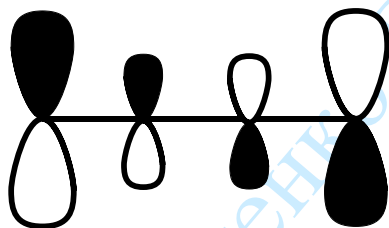
Вид "сверху"

E

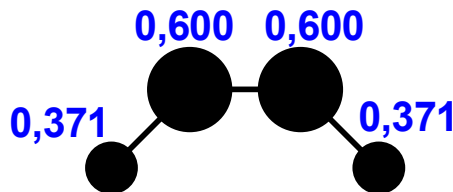
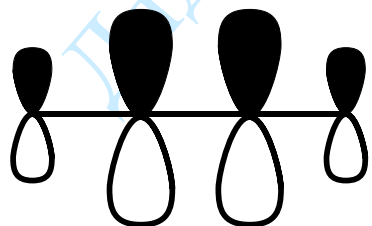


НСМО

граничные орбитали

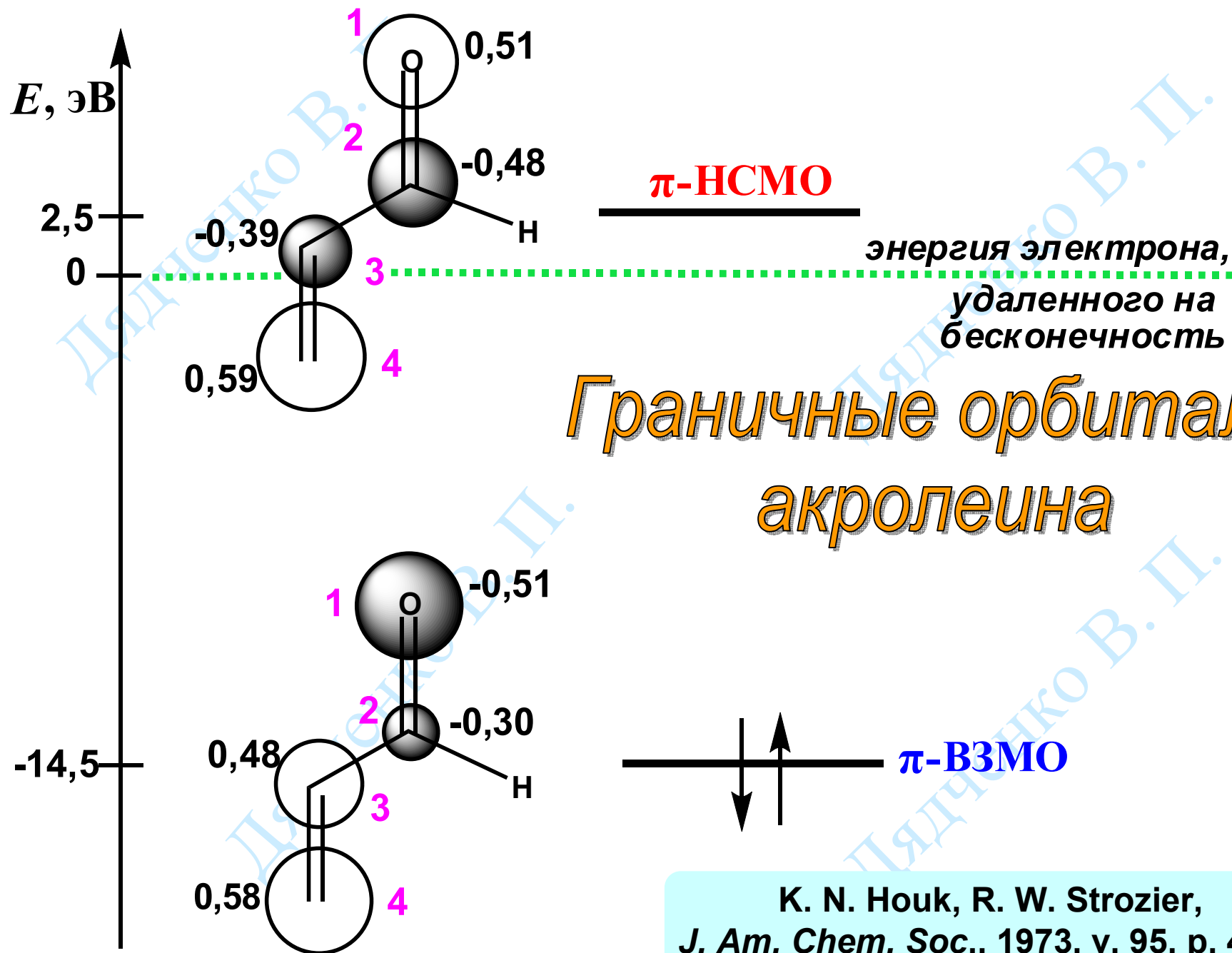


ВЗМО

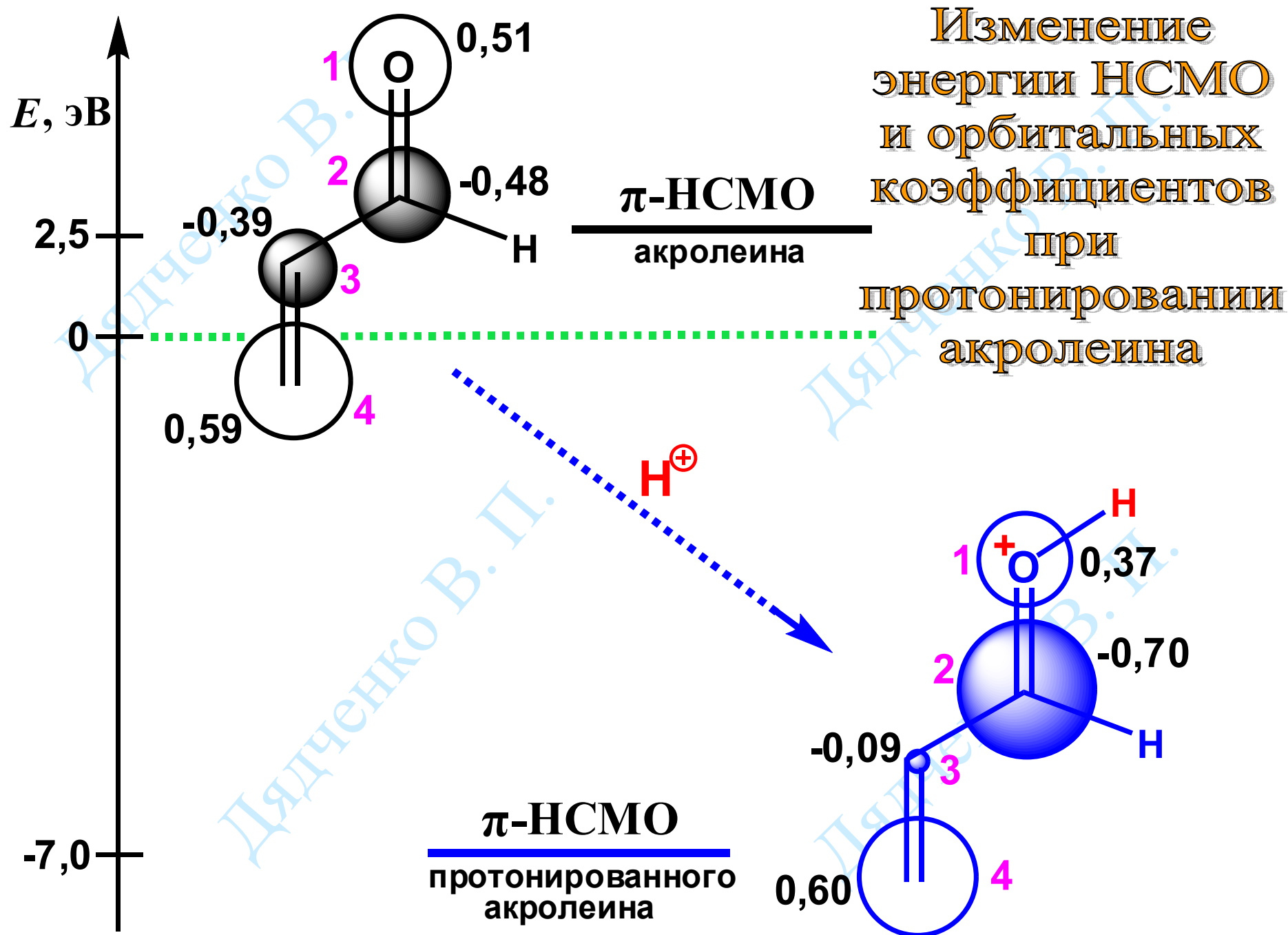


Граничные орбитали

Русскоязычная версия	Англоязычная версия
ВЗМО высшая занятая молекулярная орбиталь	НОМО highest occupied molecular orbital
НСМО низшая свободная молекулярная орбиталь	LUMO lowest unoccupied molecular orbital



K. N. Houk, R. W. Strozier,
J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 4094



Восстановление непредельного кетона борогидридом цинка

E.J.Corey, N. M. Weinshenker, T. K. Schaaf, W. Huber,
J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 5675

