



Redukcja

Symbol	Nazwa otrzymywanego preparatu	strona
	Redukcja – część teoretyczna	2
R1	Alkohol <i>m</i> -nitrobenzylowy	4
R2	Antron	6
R3	<i>N</i> -(2-hydroksybenzylo)-4-metyloanilina	7
R4	<i>N</i> -(3-nitrobenzylo)anilina	8

Redukcja

Redukcję związków organicznych można przeprowadzać za pomocą wielu różnych środków redukujących, przy czym nie istnieją środki redukujące jeden tylko układ. Każdy środek redukujący może być stosowany do redukcji wielu różnych związków, i odwrotnie, każdy związek można zredukować za pomocą kilku różnych reduktorów. Dla każdej grupy związków organicznych istnieje jednak jedna lub kilka metod redukcji **najlepiej nadających się do tego celu**.

Większość przemian zaliczanych do reakcji redukcji polega na przyłączeniu atomów wodoru do atomów połączonych wiązaniami wielokrotnymi. Do reakcji redukcji zaliczamy również eliminację atomów tlenu z cząsteczki. Z punktu widzenia teorii elektronowej redukcja jest procesem polegającym na pobieraniu elektronów.

Redukcja cyną lub chlorkiem cyny(II)

Metaliczną cynę w granulach, w obecności kwasu chlorowodorowego lub octowego, używa się przy redukcji grup nitrowych do aminowych lub przy redukcji pochodnych antrachinonu do hydrochinonów. Podczas redukcji nitrozwiązków chlorkiem cyny(II) reakcja przebiega stopniowo i w związkach o większej liczbie grup nitrowych, przy użyciu odpowiedniej stechiometrycznej ilości SnCl_2 , można reakcję zatrzymać po zredukowaniu jednej grupy. Chlorek cyny(II) redukuje też grupy azowe, nie redukuje natomiast grup karbonylowych.

Redukcja żelazem lub siarczanem żelaza(II)

W przemyśle otrzymuje się aminy przez redukcję związków nitrowych żelazem (sproszkowanym lub w postaci opiłków) w obecności kwasu chlorowodorowego lub octowego. Żelazem redukuje się nitro- i azozwiązki, a także aldehydy. Spośród soli żelaza dwuwartościowego do redukcji stosuje się siarczan żelaza(II), zwykle w obecności amoniaku. Reduktor ten nadaje się szczególnie do redukcji związków nitrowych, w których znajdują się inne grupy wrażliwe na działanie środków redukujących.

Redukcja siarczkami sodowymi i amonowymi

Siarczki należą do najłagodniejszych środków redukujących. Stosuje się je wtedy, gdy obecność innych podatnych na redukcję grup wymaga selektywności. Za pomocą siarczków można zredukować tylko jedną z kilku obecnych w cząsteczce grup nitrowych i to w ściśle określonym położeniu.

Redukcja jodowodorem

Najlepszym sposobem wymiany atomów fluorowców lub grup hydroksylowych na atomy wodoru jest redukcja jodowodorem (57% roztwór HI). Często do mieszaniny reakcyjnej dodaje się czerwony fosfor, który odtwarza jodowódór z jodu powstającego podczas redukcji.

Redukcja wodorkami metali

Spośród wodorków metali stosowanych do redukcji najaktywniejszy jest tetrahydroglinian litu LiAlH_4 , mniej energicznie działa tetrahydroboran litu LiBH_4 , a najsłabiej tetrahydroboran sodu NaBH_4 . Aniony powstałe z podanych soli są odczynnikami nukleofilowymi atakującymi spolaryzowane wiązania wielokrotne ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{O}$) przy bardziej dodatnim atomie.

Tetrahydroglinian litu redukuje aldehydy, ketony, estry, kwasy karboksylowe, bezwodniki i chlorki kwasowe oraz związki epoksydowe do alkoholi. Natomiast amidy, nityle, alifatyczne związki nitrowe przechodzą pod działaniem LiAlH_4 w aminy. Odczynnik ten działa wybiórczo, np. w temperaturze od -30 do -60°C redukuje grupy estrowe, nie atakując grup nitrowych. Tetrahydroboran litu, a zwłaszcza tetrahydroglinian litu, reaguje gwałtownie z grupami hydroksylowymi. Z tego powodu wspomniane odczynniki muszą być stosowane w warunkach bezwodnych, z osuszonymi rozpuszczalnikami, takimi jak eter dietylowy, tetrahydrofuran czy 1,2-dimetoksyetan.

Tetrahydroboran sodu reaguje powoli z wodą, metanolem i etanolem, umożliwiając stosowanie tych rozpuszczalników przy łatwo zachodzących reakcjach. W przypadku redukcji w wyższych temperaturach i przy dłuższych czasach reakcji zalecane jest stosowanie alkoholu izopropylowego jako środowiska reakcji.

Redukcja alkoholami glinu

Metoda ta, zwana metodą Meerweina-Ponndorfa-Verleya jest szczególnie przydatna do selektywnej redukcji związków karbonylowych zawierających wiązania nienasycone $C=C$, podstawniki nitrowe i inne grupy nienasycone. Grupy te nie ulegają redukcji pod wpływem alkoholu glinu.

Redukcja amalgamatem sodowym

Amalgamat sodowy stosuje się do redukcji wiązań podwójnych pomiędzy atomami węgla oraz do redukcji grup karbonylowych w aldehydach i ketonach. Wiązania podwójne izolowane zostają zredukowane tylko wtedy, gdy znajdują się w sąsiedztwie pierścieni aromatycznych lub grup karbonylowych. Wiązania podwójne sprzężone redukują się łatwo, przyłączając wodór na końcach układu sprzężonego. Węglowodory aromatyczne o pierścieniach skondensowanych przyłączają dwa lub cztery atomy wodoru, węglowodory jednopierścieniowe reagują tylko wtedy, gdy posiadają kilka grup karboksylowych lub hydroksylowych.

Redukcja amalgamatem cynkowym lub hydrazyną

Dobłą metodą otrzymywania węglowodorów z aldehydów lub ketonów jest metoda Clemmense (redukcja amalgamatem cynku w kwasie solnym). Cynk w zwykłej postaci, w obecności kwasu chlorowodorowego, redukuje grupę karbonylową wyłącznie do grupy hydroksylowej.

Podczas redukcji związków wrażliwych na działanie kwasów (np. pochodnych pirolu i furanu) oraz związków wielkocząsteczkowych i steroidów zamiast metody Clemmense stosuje się z dobrymi wynikami metodę Wolffa-Kiżnera. Polega ona na ogrzewaniu związku karbonylowego z nadmiarem hydrazyny w obecności mocnej zasady - wodorotlenku potasu lub butanolanu potasu.

Redukcja katalityczna

Metoda ta jest stosunkowo najtrudniejsza do zastosowania w warunkach laboratoryjnych. Redukcję prowadzi się przez mieszanie lub wytrząsanie roztworu związku zredukowanego z katalizatorem w atmosferze wodoru, co wymaga przeprowadzania reakcji w autoklawie i czasem przy wyższej temperaturze, nawet do 300°C . Wybór rozpuszczalnika, temperatury reakcji i ciśnienia wodoru zależy od stosowanego katalizatora.

Najczęściej stosowane katalizatory uwodornienia to metale szlachetne i różne rodzaje niklu Raneya.

Do grupy pierwszej należą katalizatory zawierające platynę, pallad, ruten lub rod. Przy redukcji wobec platyny stosuje się drobno rozproszony metal. Pozostałe metale są najczęściej osadzone na powierzchni obojętnego nośnika: węgla aktywnego, tlenku glinu, siarczany baru, węglanu sodu lub węglanu strontu. Aktywność katalizatora zależy od nośnika i jest największa dla węgla aktywnego, a zmniejsza się w kierunku węglanów. Zależy ona także od stosowanego rozpuszczalnika i wzrasta przy zamianie obojętnego rozpuszczalnika na polarny, kwasowy, którego jednak nie można stosować, gdy metal osadzony jest na węglanie. Przy niskim ciśnieniu używa się jako rozpuszczalniki: octan etylu, etanol, wodę, kwas octowy i kwas octowy zawierający kwas chlorowy(VIII).

Nikiel Raneya to metaliczny nikiel o porowatej powierzchni otrzymywany w reakcji stopu niklowo-glinowego z wodnym roztworem wodorotlenku sodu.

Wiele różnych substancji zatrzuwa katalizatory uwodornienia, najczęściej jest to rtęć, związki dwuwartościowej siarki i aminy.

Katalityczne uwodornienie może służyć zarówno do nasycenia wiązań wielokrotnych, np. $C=C$ lub $C=O$, jak i do zerwania wiązań pojedynczych, przy czym ten ostatni proces nazywamy wodorolizą.

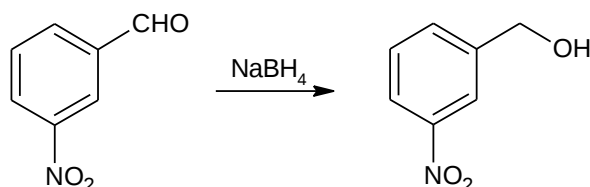
Poważną wadą uwodornienia katalitycznego jest niezdolność do selektywnej redukcji grupy $C=O$ ketonów, kwasów, estrów lub amidów w obecności wiązań podwójnych $C=C$.

Redukcja

Alkohol *m*-nitrobenzylowy

[wg IUPC – (3-nitrofenylo)metanol]

R1



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
Aldehyd 3-nitrobenzoesowy	7,55 g	* Chlorek metylenu 30 cm ³ * Siarczan(VI) magnezu bezwodny
Tetrahydroboran sodu	0,7 g	
Wodorotlenek sodu 10%	1 cm ³	
Metanol	50 cm ³	

Zalecenia

Dla otrzymanego produktu po dokładnym wysuszeniu należy zmierzyć temperaturę topnienia.

Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

BHP

1. Zalecana praca w rękawiczkach ochronnych.
2. Aldehyd 3-nitrobenzoesowy działa drażniąco na oczy i skórę.
3. Tetrahydroboran sodu jest substancją toksyczną; w kontakcie z wodą uwalnia łatwopalne gazy; działa żrąco na skórę i drażniąco na oczy.
4. Wodorotlenek sodu wykazuje silnie żrące właściwości.
5. Metanol jest silną trucizną.
6. Chlorek metylenu jest trucizną; działa drażniąco na skórę, oczy i drogi oddechowe.
7. **Reakcję należy prowadzić pod digestorium!**

Synteza

W trójszyjnej, okrągłodennej kolbie o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w termometr, wkraplacz i chłodnicę destylacyjną, sporządza się roztwór aldehydu 3-nitrobenzoesowego w 50 cm³ metanolu. Kolbę wraz z zawartością umieszcza się na mieszadle magnetycznym i dodaje porcjami roztwór 0,7 g NaBH₄ (**uwaga:** tetrahydroboran pobrać do małej zlewki) w 1 cm³ 10% NaOH i 9 cm³ wody. Kolbę okresowo chłodzi się mieszaniną wody z lodem, tak aby utrzymać temperaturę mieszaniny reakcyjnej w przedziale 18–25°C. Jeśli po dodaniu ok. ¾ roztworu NaBH₄ nie następuje już wzrost temperatury mieszaniny reakcyjnej, a z pobranej próbki mieszaniny zadanej rozcieńczonym kwasem siarkowym wydziela się wodór, to reszty roztworu nie dodajemy. Następnie pod kolbą umieszcza się płaszcz grzewczy i z mieszaniny reakcyjnej oddestylowuje się następnie większą część metanolu¹, a do pozostałości dodaje się 50 cm³ wody.

Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

Otrzymaną mieszaninę ekstrahuje się chlorkiem metylenu (w dwóch porcjach po 20 i 10 cm³). Ekstrakt suszy się bezwodnym siarczanem(VI) magnezu. Osuszony roztwór dekantuje się z nad osadu MgSO₄, przenosi do kolby okrągłodennej o pojemności 50 cm³ i oddestylowuje chlorek metylenu. W

kolbie pozostaje jasnożółty olej krzepący po silnym ochłodzeniu w masę o temperaturze topnienia ok. 30°C.

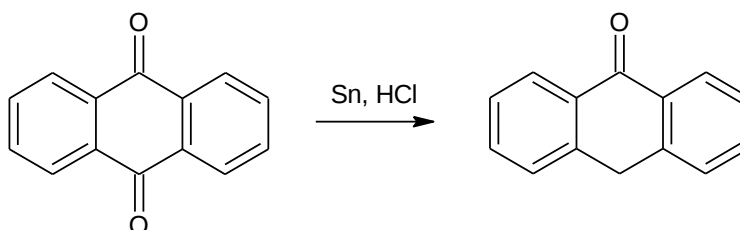
¹ Uwaga: **nie oddestylowywać metanolu do końca**

Redukcja

Antron

[wg IUPC – 9,10-dihydroantracen-9-on]

R2



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
Antrachinon	2,1 g	* Etanol
Cyna	3 g	
Kwas octowy lodowaty	15 cm ³	
Kwas chlorowodorowy stężony	7 cm ³	

Zalecenia

Dla otrzymanego produktu po dokładnym wysuszeniu należy zmierzyć temperaturę topnienia.

Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

BHP

1. Zalecana praca w rękawiczkach ochronnych.
2. Antrachinon może powodować reakcję alergiczną skóry.
3. Kwas octowy jest substancją łatwo palną; w kontakcie ze skórą powoduje poważne oparzenia. Pary kwasu octowego drażnią błony śluzowe.
4. Kwas chlorowodorowy stężony jest substancją żrącą, drażniącą drogi oddechowe i powodującą oparzenia.
5. Etanol jest substancją wysoce łatwo palną.
6. Przesącz po krystalizacji zlać do butelki z napisem „Zlewki etanolowe”.

Synteza

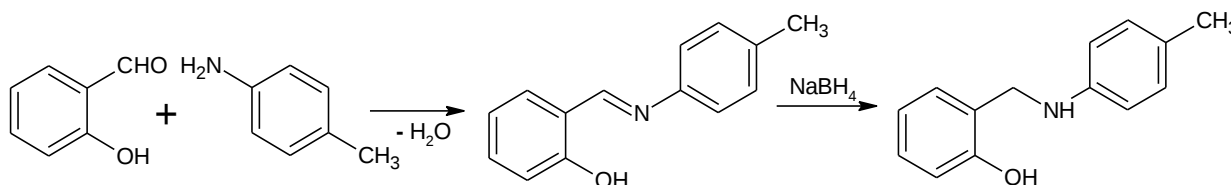
W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się antrachinon, cynę i kwas octowy lodowaty. Zawartość kolby ogrzewa się do wrzenia i bardzo powoli dodaje się przez chłodnicę kwas chlorowodorowy, tak aby dodać całość w ciągu 1 godziny. Po zakończeniu wkraplania antrachinon powinien całkowicie się rozpuścić; jeśli się nie rozpuścił, to dodaje się jeszcze cynę i kwas solny. Następnie, **pod digestorium**, zawartość kolby przesącza się na gorąco. Do przesączu dodaje się 2 cm³ wody i całość chłodzi do ok. 10°C.

Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

Wytrącony osad sączy na lejku Buchnera, przemywa wodą, a następnie surowy produkt krystalizuje się z etanolu.

Kondensacja/Redukcja

***N*-(2-hydroksybenzylo)-4-metyloanilina** [wg IUPC – 2-[[*(*4-metylofenylo)amino]metylo}fenol] **R3**



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
Aldehyd salicylowy	1,6 cm ³	* Etanol
<i>p</i> -toluidyna	1,6 g	
Metanol	46 cm ³	
Tetrahydroboran sodu	0,6 g	

Zalecenia

Dla otrzymanego produktu po dokładnym wysuszeniu należy zmierzyć temperaturę topnienia.
Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

BHP

1. Zalecana praca w rękawiczkach ochronnych.
2. Aldehyd salicylowy działa drażniąco na oczy i skórę.
3. *p*-toluidyna jest substancją toksyczną.
4. Metanol jest silną trucizną.
5. Tetrahydroboran sodu jest substancją toksyczną; w kontakcie z wodą uwalnia łatwopalne gazy; działa żrąco na skórę i drażniąco na oczy.
6. Etanol jest substancją wysoce łatwo palną.
7. Przesącz po krystalizacji zlać do butelki z napisem „Zlewki etanolowe”.
8. **Reakcję należy prowadzić pod digestorium!**

Synteza

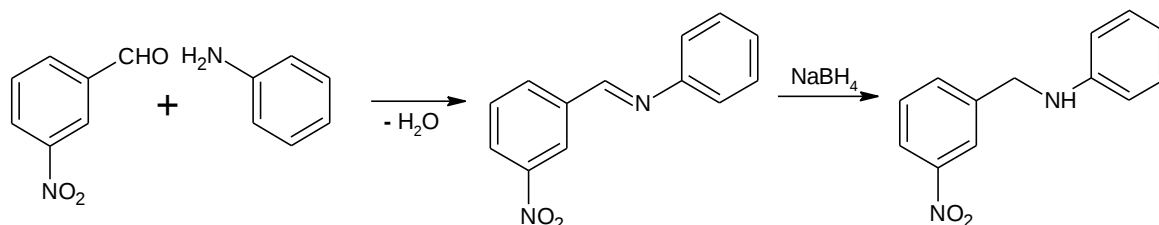
W erlenmajejce rozpuszcza się 1,6 g *p*-toluidyny (**uwaga:** *p*-toluidynę pobrać bezpośrednio do erlenmajejki) w 18 cm³ metanolu. Otrzymaną mieszaninę umieszcza się na mieszadle magnetycznym, włącza mieszanie, a następnie wkrapla się 1,6 cm³ aldehydu salicylowego. Po wdropleniu aldehydu mieszanie utrzymuje się jeszcze przez 10 minut, w trakcie którego zaczyna krystalizować żółty osad zasady. Produkt odsącza się na lejku Büchnera, przemywa 3 cm³ oziębionego metanolu, a następnie bardzo dokładnie odsącza. Tak otrzymany związek należy użyć jako substrat do reakcji redukcji. Do kolby stożkowej o pojemności 100 cm³ dodaje się *N*-(2-hydroksybenzylideno)-4-metyloanilinę i 20 cm³ metanolu. Kolbę umieszcza się na mieszadle magnetycznym i chłodzi do temperatury 5°C wodą z lodem. Następnie, stale mieszając, dodaje się porcjami tetrahydroboran sodu (**uwaga:** tetrahydroboran sodu pobrać bezpośrednio do zlewki). Po ok. 5 minutach żółty osad rozpuszcza się i po chwili wytrąca się bezbarwny osad *N*-(2-hydroksybenzylo)-4-metyloaniliny.

Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

Wydzielony osad odsącza się na lejku Büchnera, przemywa 5 cm³ zimnego metanolu i oczyszczają przez krystalizację z etanolu.

Kondensacja/Redukcja

***N*-(3-nitrobenzylo)anilina** [wg IUPC – *N*-[(3-nitrofenylo)metylo]anilina] **R4**



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
Aldehyd 3-nitrobenzoesowy	3,2 g	* Etanol
Anilina	1,8 cm ³	
Etanol	10 cm ³	
Tetrahydroboran sodu	0,8 g	
Metanol	40 cm ³	

Zalecenia

Dla otrzymanego produktu po dokładnym wysuszeniu należy zmierzyć temperaturę topnienia.
Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

BHP

1. Zalecana praca w rękawiczkach ochronnych.
2. Aldehyd 3-nitrobenzoesowy działa drażniąco na oczy i skórę.
3. Anilina działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; ryzyko poważnego uszkodzenia oczu; może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą.
4. Etanol jest substancją wysoce łatwo palną.
5. Tetrahydroboran sodu jest substancją toksyczną; w kontakcie z wodą uwalnia łatwopalne gazy; działa żrąco na skórę i drażniąco na oczy.
6. Metanol jest silną trucizną.
7. Przesącz po krystalizacji zlać do butelki z napisem „Zlewki etanolowe”.
8. **Reakcję należy prowadzić pod digestorium!**

Synteza

W kolbie okrągłodennej o pojemności 50 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się 3,2 g aldehydu 3-nitrobenzoesowego, 1,8 cm³ aniliny (**uwaga:** anilinę pobrać bezpośrednio do kolby okrągłodennej) i 10 cm³ etanolu. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia i utrzymuje w tej temperaturze przez 20 minut. Po zakończeniu ogrzewania mieszaninę pozostawia się do ochłodzenia, w tym czasie wydziela się olej, który pocierany bagietką szklaną zaczyna krystalizować. Powstały produkt odsącza się na lejku Büchnera, przemywając małą ilością zimnego rozcieńczonego etanolu. Surowy produkt należy użyć jako substrat do reakcji redukcji.

Kolbę dwuszyjną o pojemności 250 cm³ zaopatrzoną w chłodnicę zwrotną umieszcza się w krystalizatorze z wodą ustawionym na mieszadle magnetycznym. Do kolby dodaje się *N*-(3-

nitrobenzylideno)anilinę i 40 cm³ metanolu. Otrzymany roztwór ogrzewa się do ok. 40°C i stale mieszając, dodaje się porcjami, przez boczną szyję kolby w ciągu ok. 30 minut tetrahydroboran sodu (**uwaga:** tetrahydroboran sodu pobrać bezpośrednio do zlewki). Po dodaniu każdej porcji tetrahydroboranu sodu szyję kolby należy zamykać korkiem. W trakcie dodawania tetrahydroboranu sodu występuje obfite wydzielanie się wodoru. Po dodaniu całości tetrahydroboranu sodu boczną szyję kolby zatyka się korkiem i ogrzewa się do wrzenia przez dalsze 15 – 20 minut, po czym do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 40 cm³ wody i całość chłodzi.

Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

Wydzielony osad aminy odsącza się na lejku Büchnera i oczyszcza przez krystalizację z rozcieńczonego etanolu.