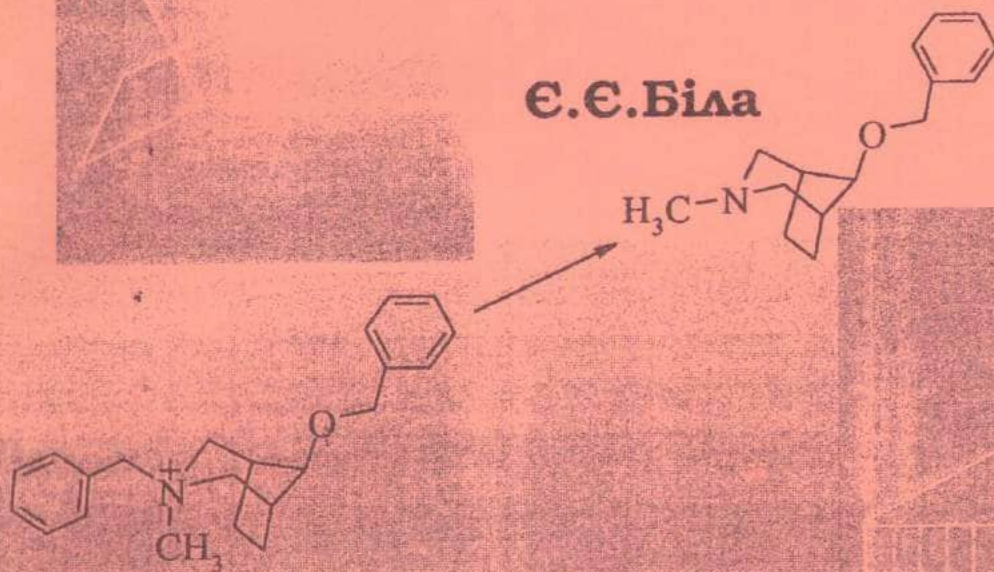


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Львівський національний університет імені Івана Франка

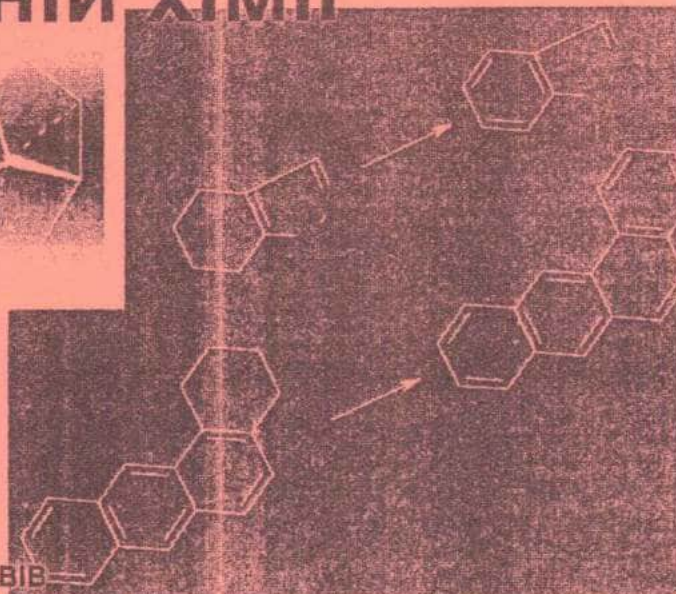
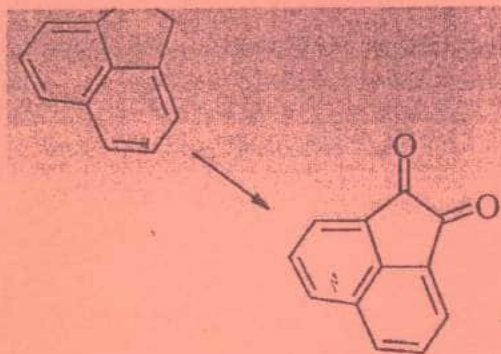
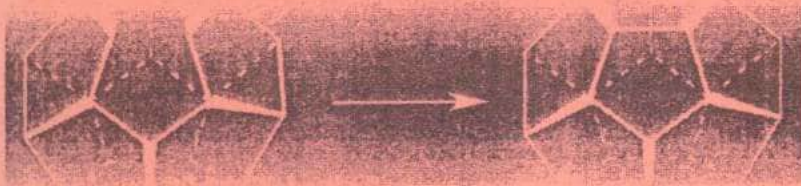
Є.Є. Біла



Окисно-відновні реакції

В

органічній хімії



Львів
ЛНУ ім. І. Франка
Львів-2000

Є.Є. Біла

Окисно-відновні реакції
В
органічній хімії

Львів

ЛНУ ім. І. Франка

Львів-2000

Біла Є.Є.

Окисно-відновні реакції в органічній хімії: Навчальний посібник. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2000. – 162 с.

У посібнику зроблено спробу систематичного викладу основ окисно-відновних реакцій з позицій їх механізмів. Розглянуті практичні аспекти використання окисно-відновних перетворень в органічному синтезі. Для глибшого засвоєння матеріалу подані задачі для самостійного розв'язання.

Для студентів хімічного факультету, що вивчають загальний курс органічної хімії, теоретичні основи органічної хімії, будову та реакційну здатність органічних сполук, а також для слухачів факультету підвищення кваліфікації вчителів.

Рецензенти:

Ю.О.Пастухін, кандидат хімічних наук, доцент Державного університету "Львівська політехніка";

О.П.Гупало, кандидат хімічних наук, доцент Українського державного лісотехнічного університету.

Рекомендовано до друку
Вченою Радою
Львівського національного університету
імені Івана Франка
Протокол № 12/3 від 29 березня 2000 року

Редактор Т.А.Веремчук

© Біла Є.Є. 2000

ПЕРЕДМОВА

Окисно-відновні реакції – це важлива і обширна галузь хімії, однак недостатньо глибоко обговорена. Традиційний підхід, що ґрунтується на послідовному описі властивостей окремих класів органічних сполук, створює передумови для домінування описового методу в цій галузі. Загальні принципи і поняття окисно-відновних реакцій в органічній хімії не розглядаються. Пропонований посібник – це перша спроба систематичного викладу основ окисно-відновних реакцій з позицій їх механізму. На відміну від загальноприйнятого розміщення матеріалу за класами органічних сполук, матеріал розташовано за механізмами реакцій. Підбираючи матеріал, автор намагався об'єднати експериментальні результати та теоретичні концепції в галузі окисно-відновних реакцій. Це дало змогу чіткіше і цікавіше побудувати виклад, узагальнити і систематизувати відомий матеріал, теоретично обґрунтувати закономірності окисно-відновних реакцій, створити теоретичну концепцію для глибшого сприйняття відомих фактів, прогнозування та самостійного застосування у вирішенні конкретних проблем. І хоча будь-яка класифікація в органічній хімії, а класифікація механізмів зокрема, є досить умовною, проте розуміння механізмів дає змогу ширше залучити окисно-відновні реакції в практику органічного синтезу.

У першій теоретичній частині посібника (розділ 1 і 2) дано огляд усіх відомих типів реакцій відновлення та окиснення, які відбуваються по атому карбону. Не охоплено матеріал, що стосується окисно-відновних перетворень по гетероатомах. Класифікація реакцій також подана з позицій атома карбону. Обговорюються такі типи механізмів, як реакції прямого переносу електрона, переносу гідрид-іона, атома водню (водню), реакції, що включають утворення естерних інтермедіатів, реакції, які відбуваються за механізмом заміщення та реакції приєднання – відщеплення – приєднання.

Не розглядаються промислові методи, що ґрунтуються на окисно-відновних реакціях, оскільки механізми цих реакцій часто не встановлені. Деякі окисно-відновні реакції, що використовуються у сучасній синтетичній органічній хімії, однак ще не увійшли у підручники з органічної хімії, знайшли більш детальне відображення. Це стосується реакцій гомогенного каталітичного гідрування, використання гібридних відновників для селективного проведення процесу з поліфункціональними сполуками, реалізації окисно-відновних реакцій в умовах міжфазового каталізу. Наведено відносно нові дані щодо реалізації асиметричного синтезу з допомогою окисно-відновних реакцій. На розгляд читача виноситься новий погляд на окисно-відновні реакції як на акт одноелектронної передачі з утворенням іон-радикальних часточок.

У останніх розділах розглядаються практичні аспекти використання окисно-відновних перетворень в органічному синтезі. Це – урівнювання коефіцієнтів окисно-відновних реакцій; конкретні задачі, які стосуються планування багатостадійних синтезів на основі окисно-відновних реакцій; використання спеціальних реагентів для здійснення регіо- та стереоселективного контролю процесу. Мета цих задач – не бездумне копіювання наведених методів синтезу, а вироблення творчого підходу до вирішення питань реалізації практичного синтезу органічних речовин. Для глибшого засвоєння матеріалу в кінці посібника подані задачі для самостійного розв'язання.

Автор сподівається, що посібник сприятиме поліпшенню підготовки студентів у галузі органічної хімії.

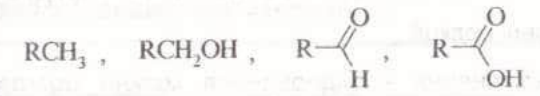
ВСТУП

У неорганічній хімії визначення процесів окиснення та відновлення пов'язано з процесом переносу електрона: окиснення - це втрата атомом (молекулою) електронів або збільшення ступеня окиснення; відновлення – це приєднання електронів або зменшення ступеня окиснення. Таке визначення є однозначним стосовно іонних частинок. Застосування цих понять в органічній хімії для перетворень ковалентних органічних сполук стикається з певними труднощами. Якщо для деяких реакцій є характерним перенос електрона, то механізм більшості окисно-відновних реакцій не включає стадії безпосередньої передачі електрона.

Цілком очевидно, що перетворення спирту в карбонову кислоту є процесом окиснення. Гідрування олефінів однозначно можна віднести до реакцій відновлення. Проте реакцію бромовання по кратних зв'язках, реакцію дегідрогалогенування та багато інших реакцій класифікувати в термінах окисно-відновних процесів важко.

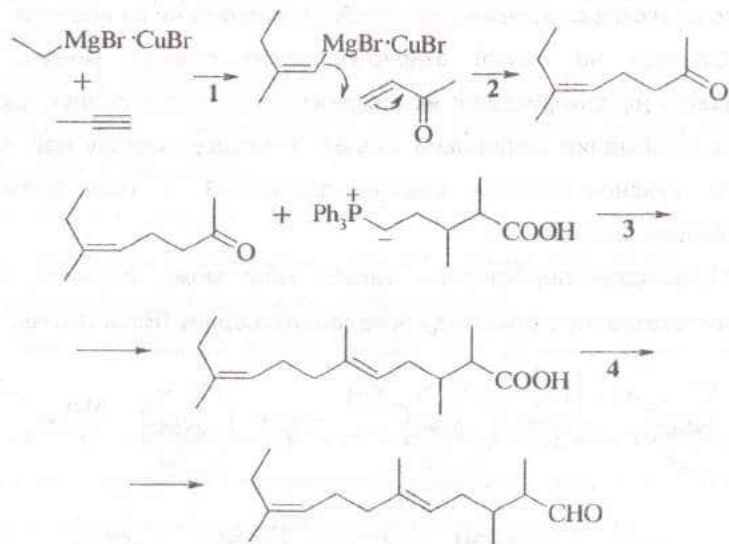
Щодо ступеня окиснення атома карбону, то для деяких органічних речовин формально його можна визначити, а для деяких - це неможливо.

В органічній хімії функціональні групи розташовують у порядку збільшення їх ступеня окиснення скоріше за традицією. Це стосується насамперед кисневмісних органічних речовин:



Труднощі класифікації окисно-відновних реакцій та проблеми визначення ступеня окиснення атома карбону пов'язані з тим, що в

Прикладом конструювання складної молекули з більш простих і доступних фрагментів може служити синтез фараналу – феромону мурах *Monomorium pharaonis*:



Усі стадії цієї схеми – стереоспецифічне конструювання скелета кетону (1,2), реакція Віттіга (3) і остаточне відновлення (4) – є окисно-відновними реакціями.

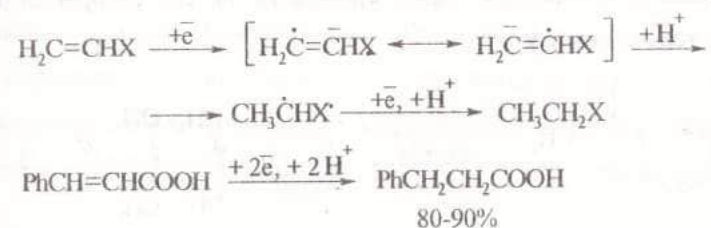
РЕАКЦІЇ ВІДНОВЛЕННЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

1. Реакції прямого переносу електрона

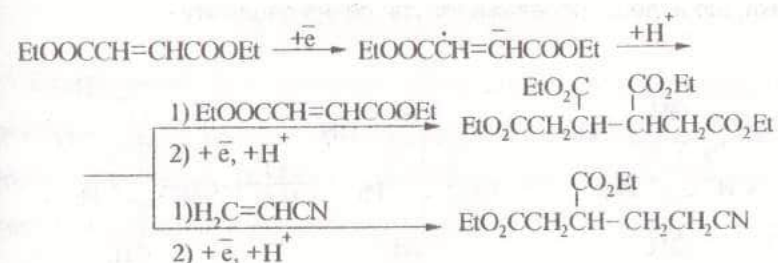
1.1. Електрохімічне відновлення

За схемою прямого переносу електрона реалізуються реакції електролітичного катодного відновлення органічних сполук.

Катодне відновлення алкенів, що містять у складі молекули електроноакцепторні групи, відбувається за схемою:

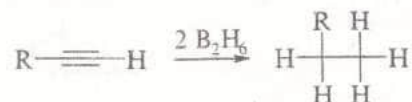


Якщо протони в системі малодоступні, то катодне відновлення суміші олефінів при потенціалі, за якого може відбуватися відновлення тільки одного олефіну, дає суміш двох продуктів (змішаного димера і димера з легше відновлюваного олефіну).



Аналогічно здійснюється катодне відновлення карбонільних сполук. У прикатодній області, де концентрація аніон-радикалів велика, відбувається їх димеризація (б). У випадку більш негативних

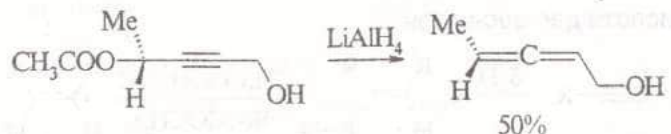
вихідний алкін. В результаті з 1-алкінів утворюються алкани.



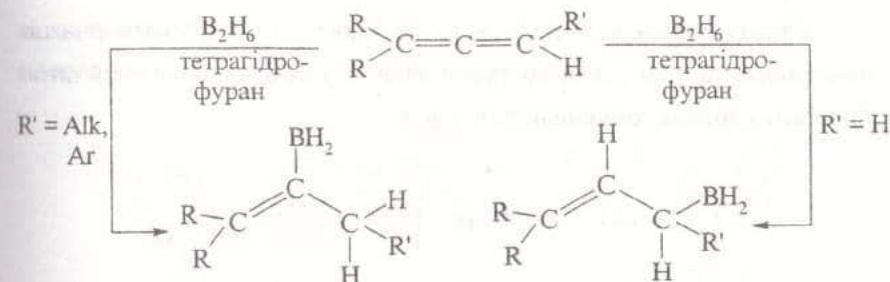
Часткове відновлення термінального потрійного зв'язку до подвійного здійснюють, використовуючи стерично утруднені гідридні відновники, такі як діалкілборани, або гідридні похідні алюмінію: діізобутилалюмогідрид, алюмогідрид літію, діізобутилалюмогідрид літію. Останні реакції називають гідроалюмуванням. Залежно від природи відновника може мати місце як *син*-, так і *анти*-приєднання гідрогену.



Зазначимо, що за наявності в α -положенні до потрійного зв'язку хороших нуклеофугів (легко відхідних груп), таких як галогенідів, сульфонатів, етерів, естерів та четвертинних амонієвих іонів, взаємодія з гідрідами алюмінію може приводити до утворення аленів:



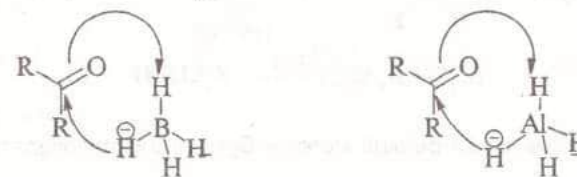
Відновлення аленів гідроборуванням для термінальних сполук і для заміщених аленів відбувається по-різному:



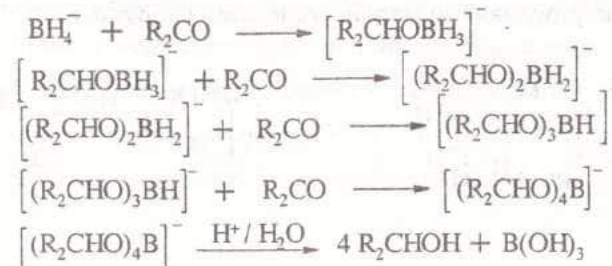
2.1.2. Відновлення карбонільних сполук

Відновлення оксо-групи проводять, як правило, гідрідами металів. Найселективнішим агентом для гідридного відновлення є борогідрид натрію NaBH_4 , він відновлює переважно карбонільні групи альдегідів і кетонів. Одним із найбільш активних відновників є алюмогідрид літію LiAlH_4 , який здатний відновлювати $\text{C}=\text{O}$ -зв'язок в кетонах, естерах, кислотах, амідах.

Механізм відновлення гідрідами відбувається як перенос гідрид-іона, що супроводжується координацією з атомом металу:



Для кетонів відновлення відбувається за схемою:



СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ*

1. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии: В 2 кн. – М.: Химия, 1981. – Т.2. – С.119-139; 308-343.
2. Марч Дж. Органическая химия: В 4 т. – М.: Мир, 1988. – Т.4. – С.259-365.
3. Маки Р., Смит Д. Путеводитель по органическому синтезу. – М.: Мир, 1985. – С.185-253.
4. Вебер В., Геккель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. – М.: Мир, 1980. – С. 246-264.
5. Бочков А.Ф., Смит В.А. Органический синтез. – М.: Наука, 1987. – 304 с.
6. Lewis D.L. Organic Chemistry. A Modern Perspective. Preliminary Version. – USA: Wm. C.Brown publishers, 1996. – 1136 p.
7. Уотерс У. Механизм окисления органических соединений. – М.: Мир, 1966. – 175 с.
8. Хейнс А. Методы окисления органических соединений. – М.: Мир, 1988. – 399 с.
9. Бартошевич Р. Методы восстановления органических соединений. – М.: ИИЛ, 1960. – 340 с.
10. Терней А. Современная органическая химия: В 2 т. – М.: Мир, 1981. – Т.1. – 678с.; – Т.2. – 651 с.
11. Ишмуратов Г.Ю., Харисов Р.Я., Одинокоев В.Н., Толстикова Г.А. Озонолиз ненасыщенных соединений в синтезе феромонов насекомых и ювенолов // Успехи химии. – 1995. – Т.63. – Вып.6. – С.580-608.
12. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. – М.: Мир, 1974. – С.510-513.
13. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. – М.: Химия, 1990. – 559 с.
14. Агрономов А.Е., Болесов И.Г., Потапов В.М. и др. Задачи и упражнения по органической химии. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1971. – С.137-162.
15. Суворов Н.Н. Вопросы и задачи по органической химии. – М. Высш. шк., 1988. – 255 с.
16. Ганущак М.І., Біла Є.Є., Клим М.І., Обушак М.Д. Основи номенклатури органічних сполук: В 3 ч. – Львів: Вид-во Львів. ун-ту, 1998. – 156 с.

* Літературу подано в порядку значимості

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА.....	3
ВСТУП.....	5
РЕАКЦІЇ ВІДНОВЛЕННЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК.....	13
1. РЕАКЦІЇ ПРЯМОГО ПЕРЕНОСУ ЕЛЕКТРОНА.....	13
1.1. Електрохімічне відновлення.....	13
1.2. Відновлення органічних сполук активними металами.....	15
1.2.1. Відновлення галогенопохідних.....	15
1.2.2. Відновлення алкенів.....	15
1.2.3. Відновлення ароматичних сполук.....	17
1.2.4. Відновлення алкілів.....	19
1.2.5. Відновлення сполук, що містять С=О групу.....	21
1.3. Реакції переносу електрона і переносу ліганду.....	24
2. РЕАКЦІЇ ГІДРИДНОГО ПЕРЕНОСУ.....	25
2.1. Відновлення гідрідами алюмінію та бору.....	25
2.1.1. Відновлення кратних С=С зв'язків.....	25
2.1.2. Відновлення карбонільних сполук.....	29
2.2. Стереохімія відновлення з допомогою гідрідів металів.....	35
2.3. Відновлення спряжених систем.....	37
2.4. Гібридний чи одноелектронний механізм відновлення?.....	39
3. РЕАКЦІЇ ПЕРЕНОСУ АТОМА ГІДРОГЕНУ.....	42
3.1. Гідрювання кратних зв'язків.....	42
3.1.1. Гетерогенне гідрювання.....	42
3.1.2. Гомогенне каталітичне гідрювання.....	46
3.1.3. Відновлення діїмідом.....	50
3.2. Відновлення галогенопохідних.....	51
3.3. Відновлення інших функціональних груп.....	53
4. ВІДНОВЛЕННЯ ЧЕРЕЗ УТВОРЕННЯ СКЛАДНИХ ІНТЕРМЕДІАТІВ.....	54
5. ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ, ЩО ВКЛЮЧАЮТЬ РЕАКЦІЇ ЗАМІЩЕННЯ ТА ВИДІЩЕПЛЕННЯ.....	58
5.1. Гідрогеноліз.....	58
5.2. Відновлення заміщених алканів.....	59
5.3. Деоксигенування спиртів.....	61
6. ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ В УМОВАХ МІЖФАЗОВОГО КАТАЛІЗУ.....	62
РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК.....	63
1. РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ, ЩО ВКЛЮЧАЮТЬ ПРЯМИЙ ПЕРЕНОС ЕЛЕКТРОНА.....	63
1.1. Реакції електролітичного окиснення карбонових кислот.....	63
1.2. Інші методи декарбоксілювання.....	65

2. РЕАКЦІ ДЕГІДРУВАННЯ.....	69
2.1. Каталітичне дегідування.....	70
2.2. Дегідування шляхом послідовного переносу гідрид-іона та протона.....	72
2.3. Дегідування за допомогою послідовних процесів приєднання-відщеплення та заміщення-відщеплення.....	74
3. ПРОЦЕСИ ОКИСНЕННЯ, ЩО ВКЛЮЧАЮТЬ УТВОРЕННЯ ЕСТЕРНИХ ІНТЕРМЕДІАТІВ.....	75
3.1. Окиснення металами змінної валентності.....	75
3.1.1. Окиснення атома карбону, що не зв'язаний з функціональними групами.....	75
3.1.2. Окиснення кратних зв'язків.....	79
3.1.3. Окиснення гідроксильної групи.....	83
3.1.4. Окисне розщеплення гліколів.....	89
3.1.5. Окиснення альдегідів та кетонів.....	91
3.2. Окиснення сполуками селену.....	93
4. МЕХАНІЗМ ПРИЄДНАННЯ – ВІДЩЕПЛЕННЯ.....	96
4.1. Озоноліз подвійних зв'язків. Окисне розщеплення.....	96
4.2. Епоксидування кратного зв'язку.....	101
4.3. Окиснення оксисполук.....	105
5. ОКИСНЕННЯ ЗА МЕХАНІЗМОМ ЗАМІЩЕННЯ.....	107
5.1. Окиснення sp^3 -гібризованого атома карбону.....	107
5.1.1. Аутоокиснення.....	107
5.1.2. Окиснення sp^3 -гібризованого атома карбону, що містить замісники.....	110
5.2. Алільне окиснення олефінів.....	112
5.3. Окиснення альдегідів та кетонів пероксидами та киснем.....	114
5.4. Реакція галоформного розщеплення.....	116
5.5. Окиснення аліфатичних карбаніонів.....	117
6. РЕАКЦІ ОКИСНЕННЯ В УМОВАХ МІЖФАЗОВОГО КАТАЛІЗУ.....	118
УРІВНЮВАННЯ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ.....	122
ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ ЗАДАЧ.....	129
ВИКОРИСТАННЯ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ ПРИ ПЛАНУВАННІ ОРГАНІЧНИХ СИНТЕЗІВ.....	142
ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ.....	152
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	160
ЗМІСТ.....	161

Навчальне видання

БІЛА
СВГЕНІЯ СВГЕНІВНА

**Окисно-відновні реакції
в
органічній хімії**

Навчальний посібник

Підписано до друку 18.04.2000 Формат 60x84/16

Папір друк. №3. Умовн. друк. арк. 10. Зам. 185.

Тираж 200 прим.

Видавничий центр Львівського національного університету ім. Івана Франка
79000. Львів, вул. Дорошенка, 41