

*ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. В.Н. КАРАЗІНА
КАФЕДРА ХІМІЧНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА*

Спецкурс
«Сучасний органічний синтез»

(Частина 2. Промислове виробництво органічних речовин і матеріалів)

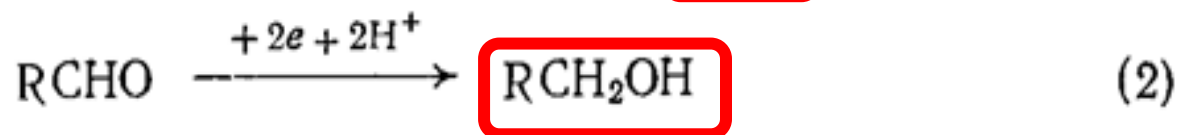
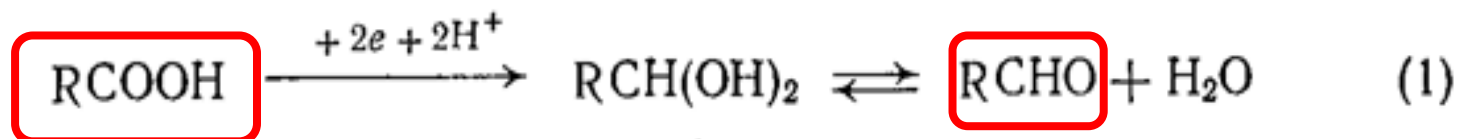
**Ілюстративний матеріал до теми:
Електрохімічні перетворення органічних сполук. Ч. 2**

Доцент КХімМат ХФ Шкумат А.П

Харків - 2020

Восстановление карбоновых кислот и их производных

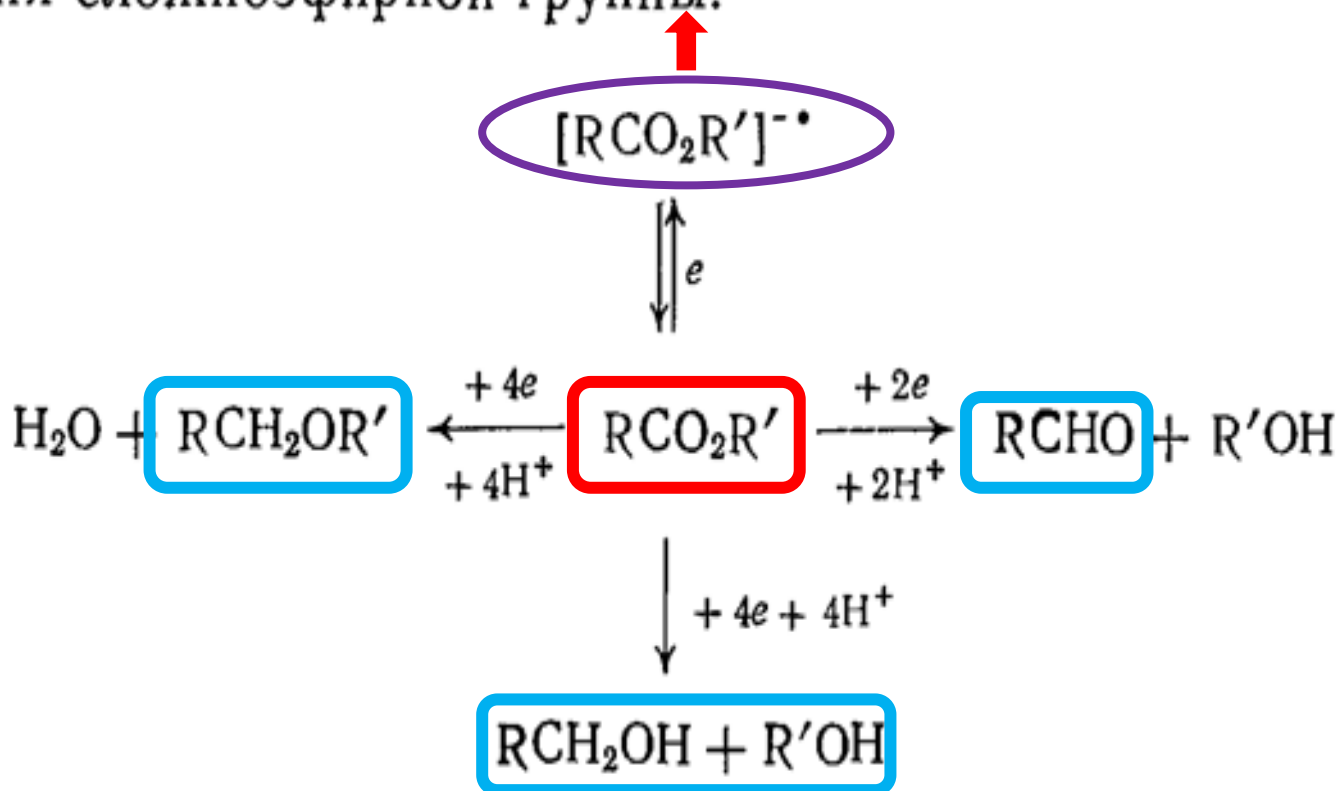
Катодное восстановление карбоновой кислоты может приводить либо к соответствующему альдегиду (двухэлектронный процесс), либо к спирту (четырёхэлектронный процесс) (уравнения 1, 2).



Альдегиды, как правило, восстанавливаются при менее отрицательных потенциалах, чем карбоновые кислоты, поэтому остановить восстановление на стадии образования альдегидов довольно трудно. Тем не менее это возможно в отдельных случаях.

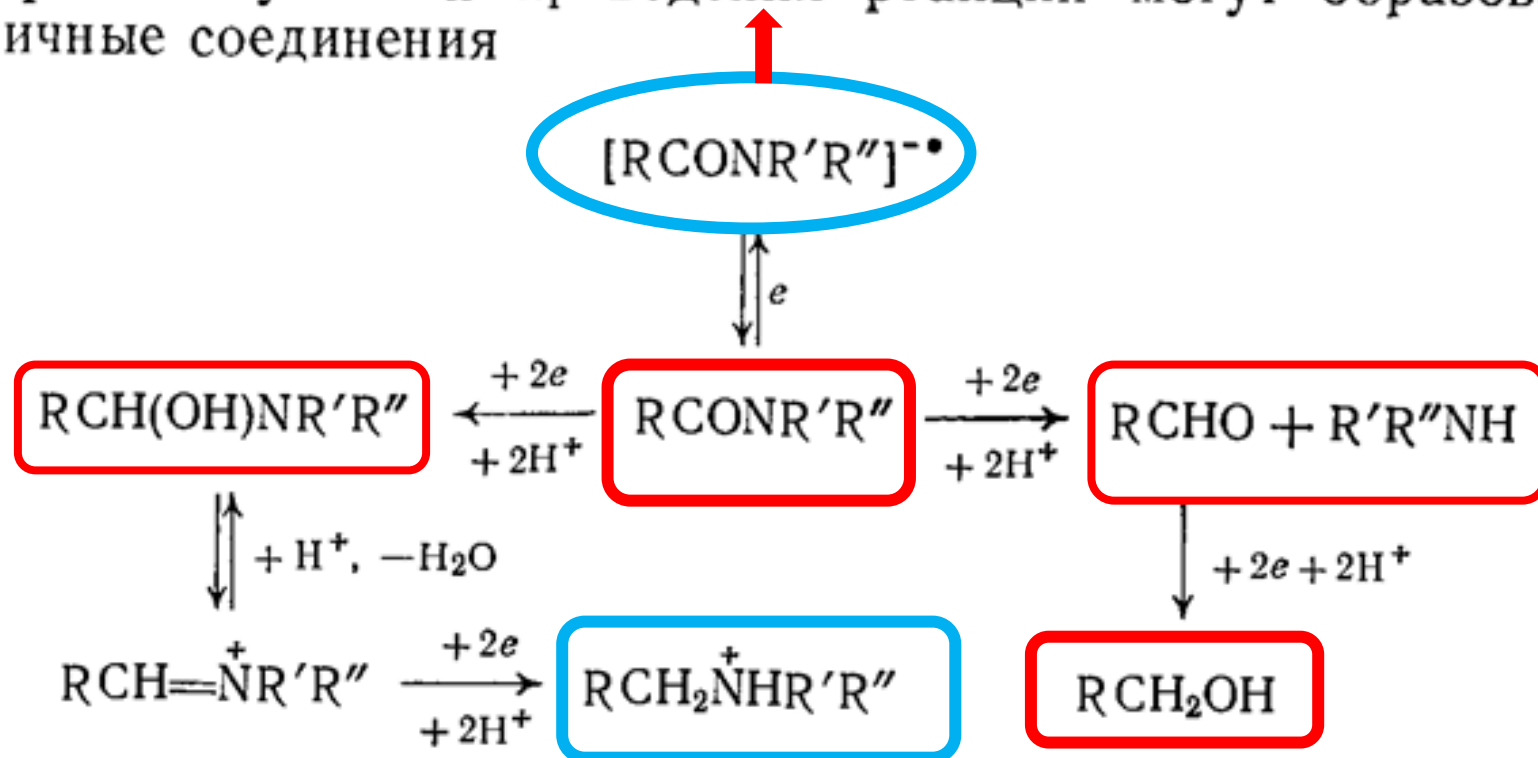
Эстеры. Лактоны. Ангидриды.

Общее уравнение описывает все перечисленные возможные направления реакции, но дальнейшее обсуждение будет касаться в основном восстановления сложноэфирной группы.



Амиды, лактамы, имиды и гидразиды

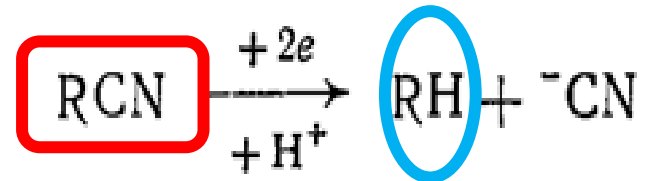
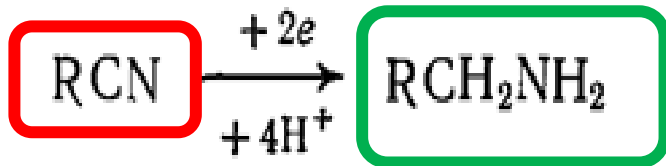
В сильноокислых средах на ртутном и свинцовом катодах карбонильные группы амидов, лактамов и имидов восстанавливаются обычно до метиленовой группы. В менее кислых средах возможно расщепление связей, и в зависимости от структуры субстрата и условий проведения реакции могут образоваться различные соединения



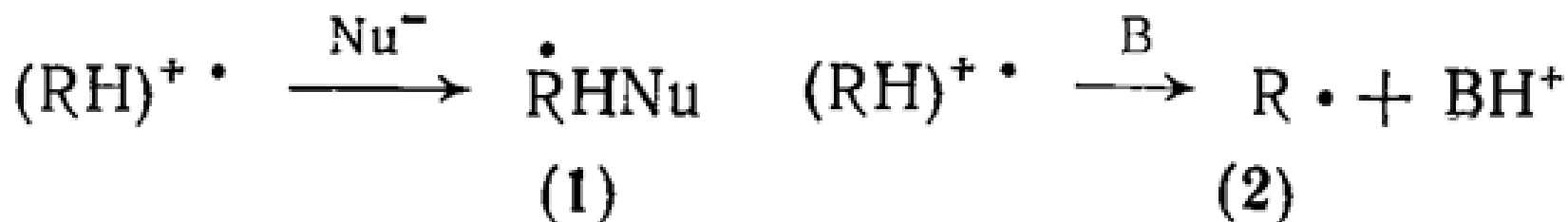
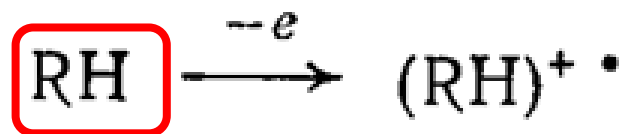
Нитрилы

Нитрилы

В кислой среде как алифатические, так и ароматические нитрилы восстанавливаются до аминов, тогда как в нейтральной или щелочной среде происходит разрыв связи C—C. Однако α,β -ненасыщенные нитрилы в нейтральной или щелочной среде легко гидродимеризуются.



Окисление углеводородов



Образовавшиеся катионы превращаются в нейтральные продукты на второй химической стадии реакции с нуклеофилом и (или) с основанием в электролите.

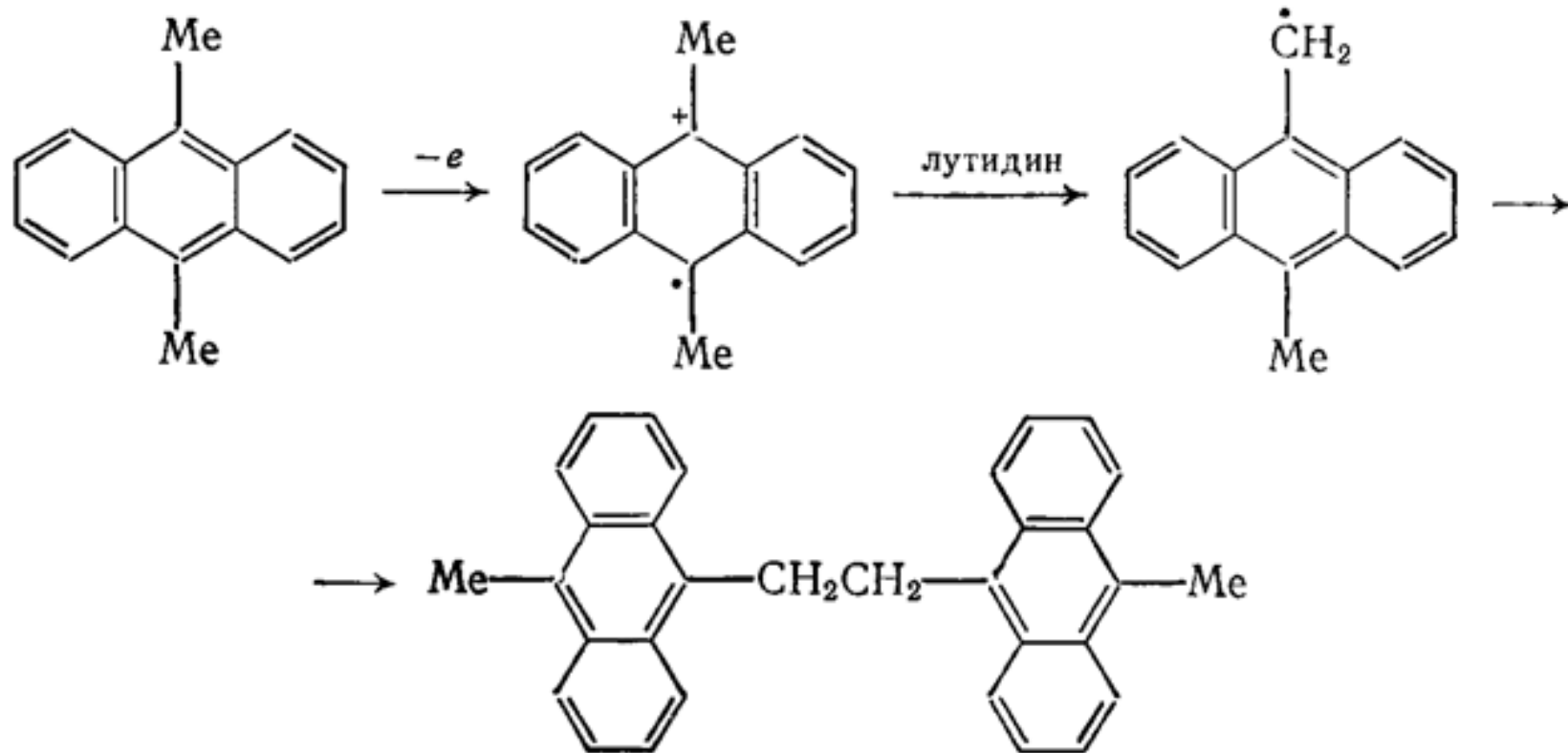
*Потенциалы окисления (отн. нас. КЭ)
некоторых ароматических углеводородов*

Углеводород	$E_{1/2}$ ($E_{1/2}$; отн. Ag/Ag ⁺), В	$E_{п}$ [$E_{п}$ ($E_{п/2}$); отн. Ag/Ag ⁺], В
Бензол	—	2,81 ^а , *
Толуол	(1,98 ^б ; 1,93 ^в)	—
<i>n</i> -Ксилол	(1,56 ^б)	—
Мезитилен	1,90 ^а (1,55 ^б)	[1,72 ^г (1,67 ^г , *)]
Дурол	1,62 ^а (1,29 ^б)	[1,43 ^г (1,37 ^г , *)]
Пентаметилбензол	1,62 ^а (1,28 ^б)	—
Гексаметилбензол	1,52 ^а (1,16 ^б)	[1,26 ^г (1,19 ^а , *)]
Нафталин	1,72 ^а (1,34 ^б ; 1,31 ^в)	1,87 ^а
Антрацен	1,20^г (0,84^д)	1,31 ^е , **; 1,17 ^ж , ** 1,40 ^з , **; 1,33 ^и , * [1,13 ^к , **]
9,10-Дифенилантрацен	(0,86 ^д)	1,20 ^е , **; 1,14 ^ж , ** 1,27 ^и , ** [0,20 ^л , **]
Бифенил	1,91 ^г (1,48 ^б)	—
Флуорен	1,65 ^а (1,32 ^м ; 1,25 ^б)	—
Перилен	1,0 ^а	1,09 ^а , **

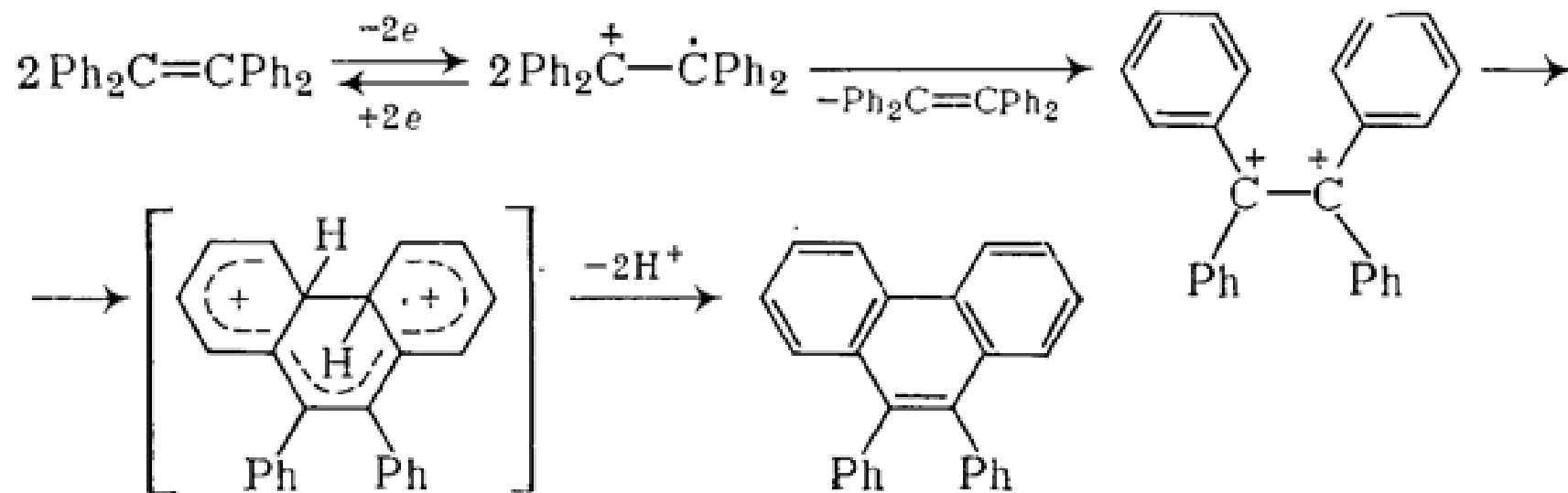
^а HOAc + NaOAc [26]. ^б MeCN + NaClO₄ [5]. ^в MeCN + NaClO₄ [22]. ^г MeCN + Bu₄NBF₄ [14].
^д MeCN + NaClO₄ [27]. ^е CH₂Cl₂ + HOAc + (CF₃CO)₂O + NaClO₄ [28]. ^ж MeCN + (CF₃CO)₂O +
+ NaClO₄ [28]. ^з MeCN + Bu₄NBF₄ + Al₂O₃ [25]. ^и CH₂Cl₂ + Bu₄NBF₄, CH₂Cl₂ + CF₃COOH +
+ (CF₃CO)₂O + Bu₄NBF₄ [6]. ^к PhCl + Bu₄NBF₄ [10]. ^л SO₂ + Bu₄NClO₄; отн. Ag₂SO₄/SO₂ [11].
^м MeCN + (CF₃CO)₂O + Bu₄NBF₄ [29].

* Необратимый процесс. ** Обратимый процесс.

1.

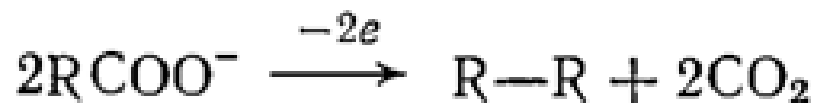


2.

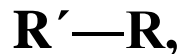
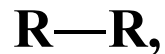


Анодное окисление солей карбоновых кислот (синтез Кольбе).

Анодное окисление карбоксилатов щелочных металлов в соответствующем растворителе является самым старым и, возможно, наиболее полезным процессом электросинтеза в органической химии. Его обычно называют **электросинтезом Кольбе**.



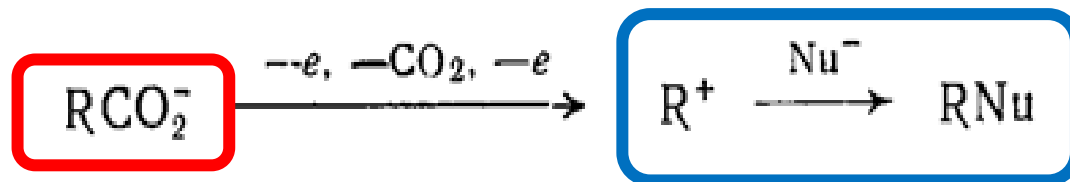
При совместном электролизе двух различных карбоксилатов наряду с двумя симметричными продуктами образуются продукт перекрестного сочетания:



Окисление карбоксилатов и реакция с нуклеофилами

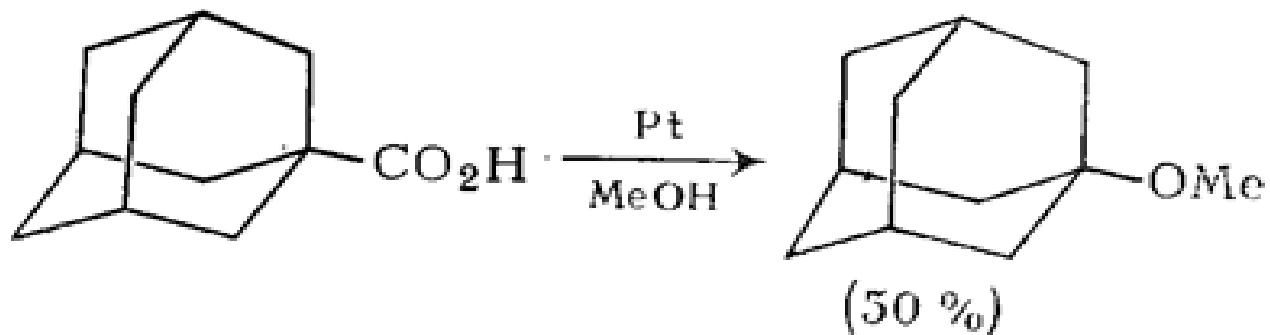
Реакции двухэлектронного окисления

В некоторых случаях, когда элиминирование или перегруппировка электрохимически генерированного катиона затруднены или же когда катион очень устойчив, уменьшается число образующихся побочных продуктов. В связи с этим двухэлектронное окисление карбоксилатов в присутствии нуклеофила или в нуклеофильном растворителе может найти применение в препаративном электролизе

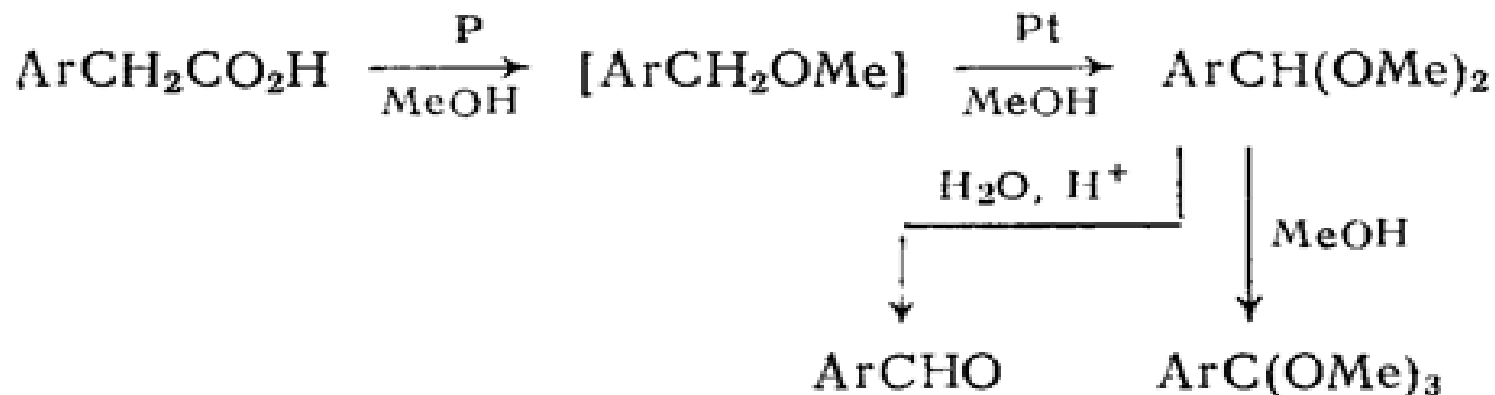


Примеры реакций окисления КК

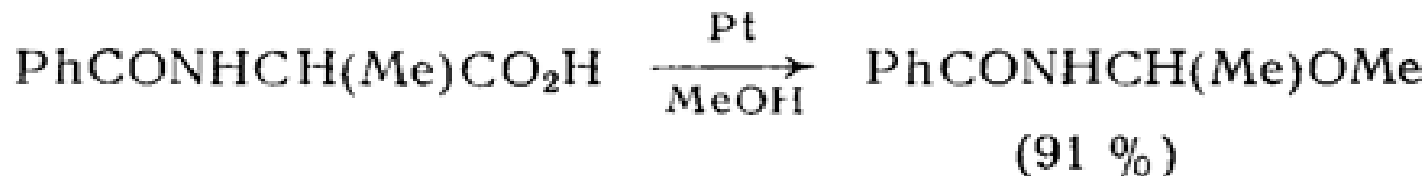
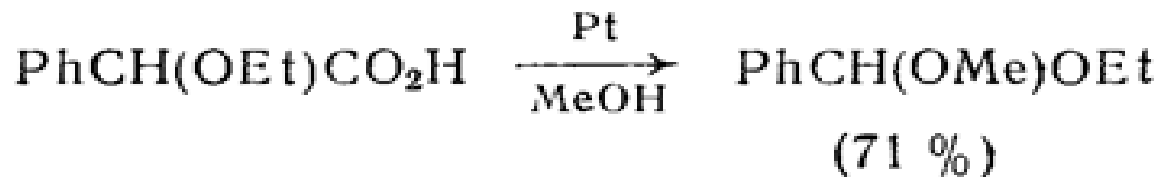
1.



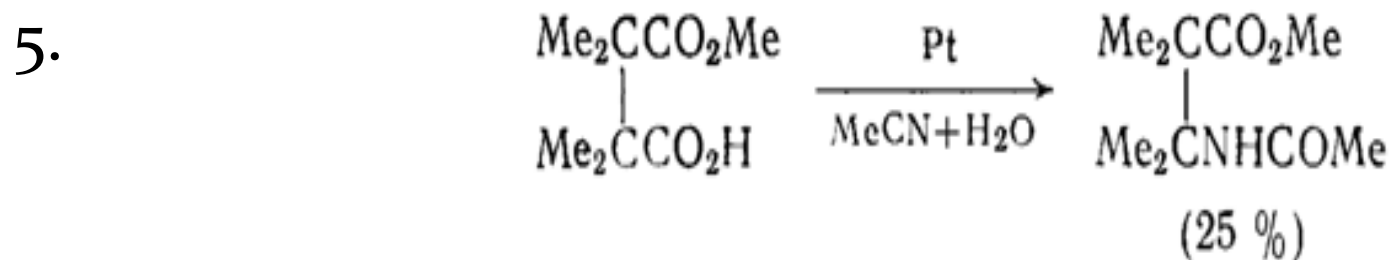
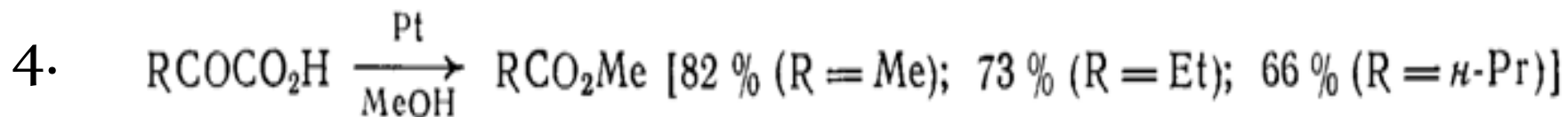
2.



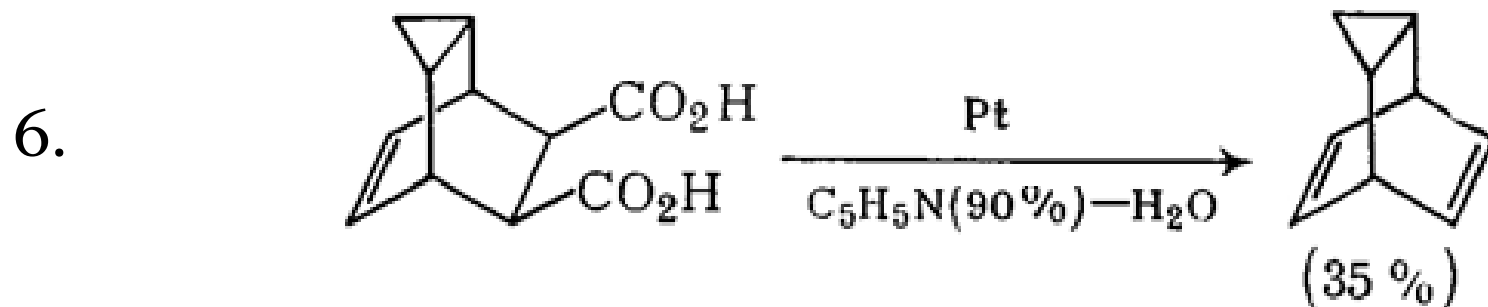
3.



Примеры реакций окисление КК

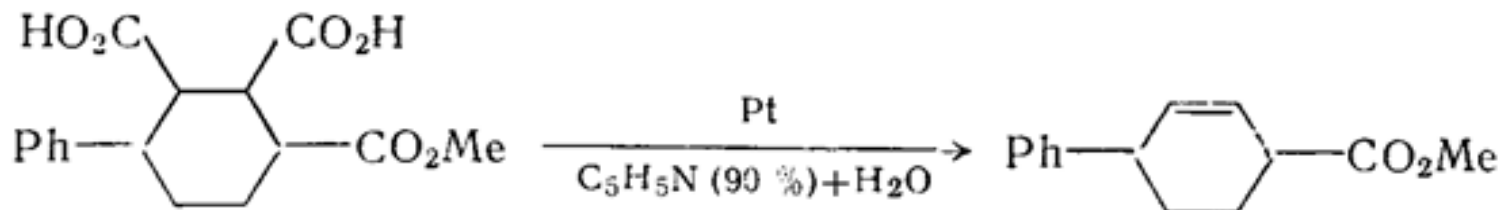


Анодный метод бисдекарбоксилирования - конкурент метода окисления тетрацетатом плюмбуму (ур. 6-8):

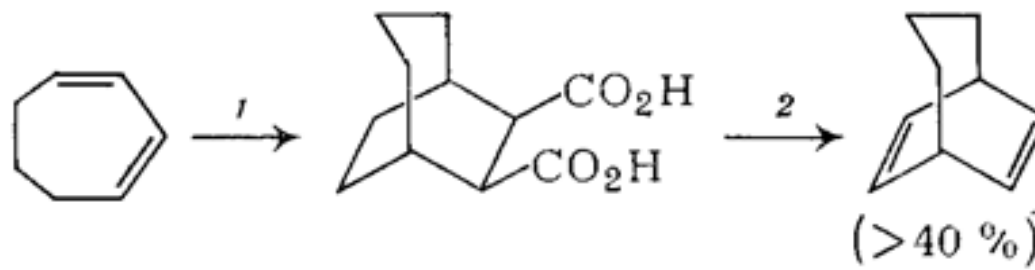


Примеры реакций окисление КК

7.

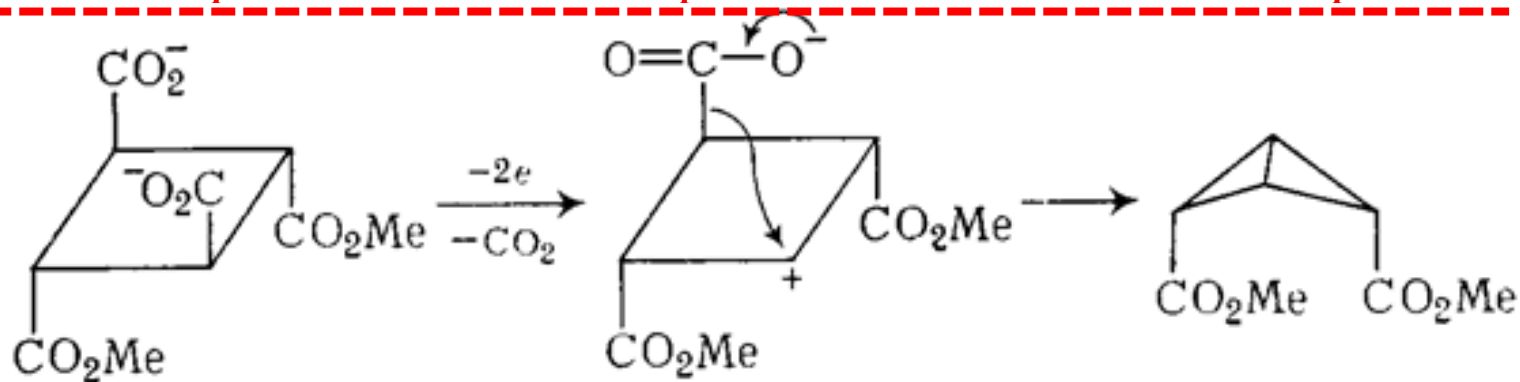


8.



1 – малеиновый ангидрид; гидролиз; 2 – Pt-анод,
 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N (90\%)} - \text{H}_2\text{O}$

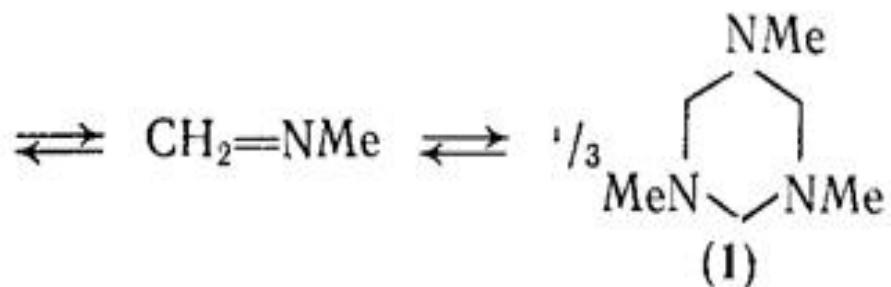
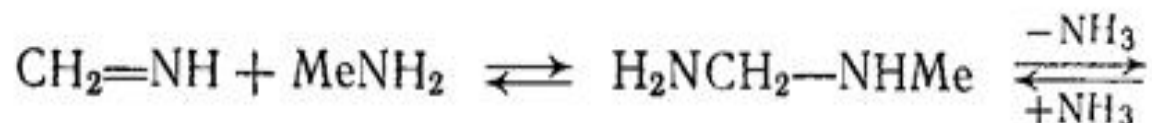
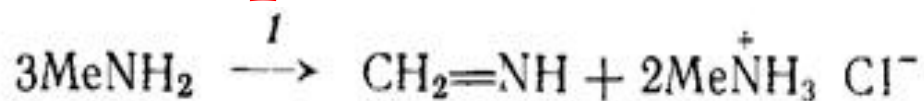
9. Наиболее вероятен 2-х электронный механизм электролиза:



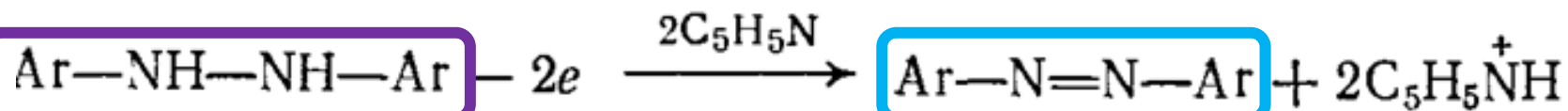
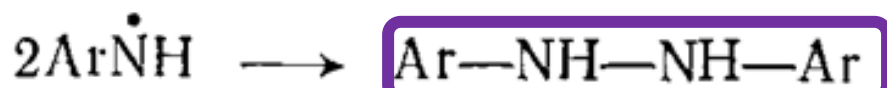


Окисление аминов

Первичные амины

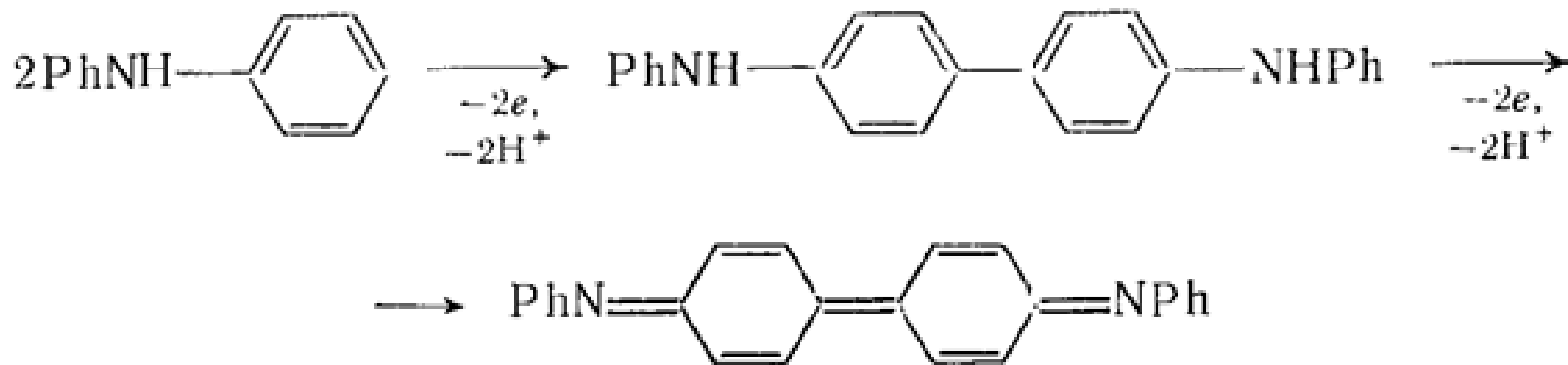
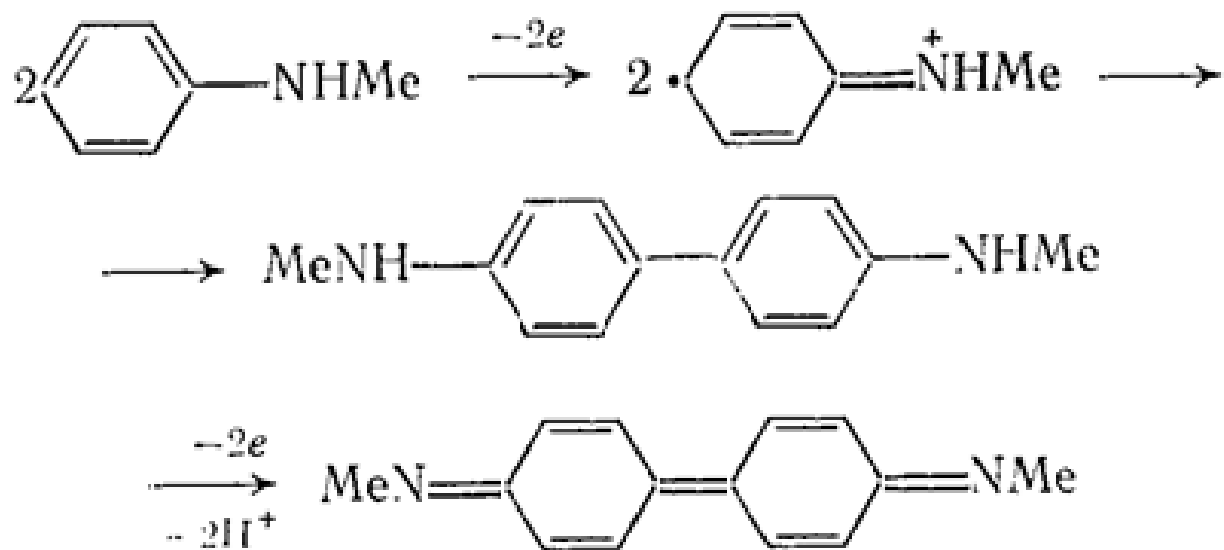


I -- анодное окисление или окисление хлором, образующимся на аноде из хлорид-иона.

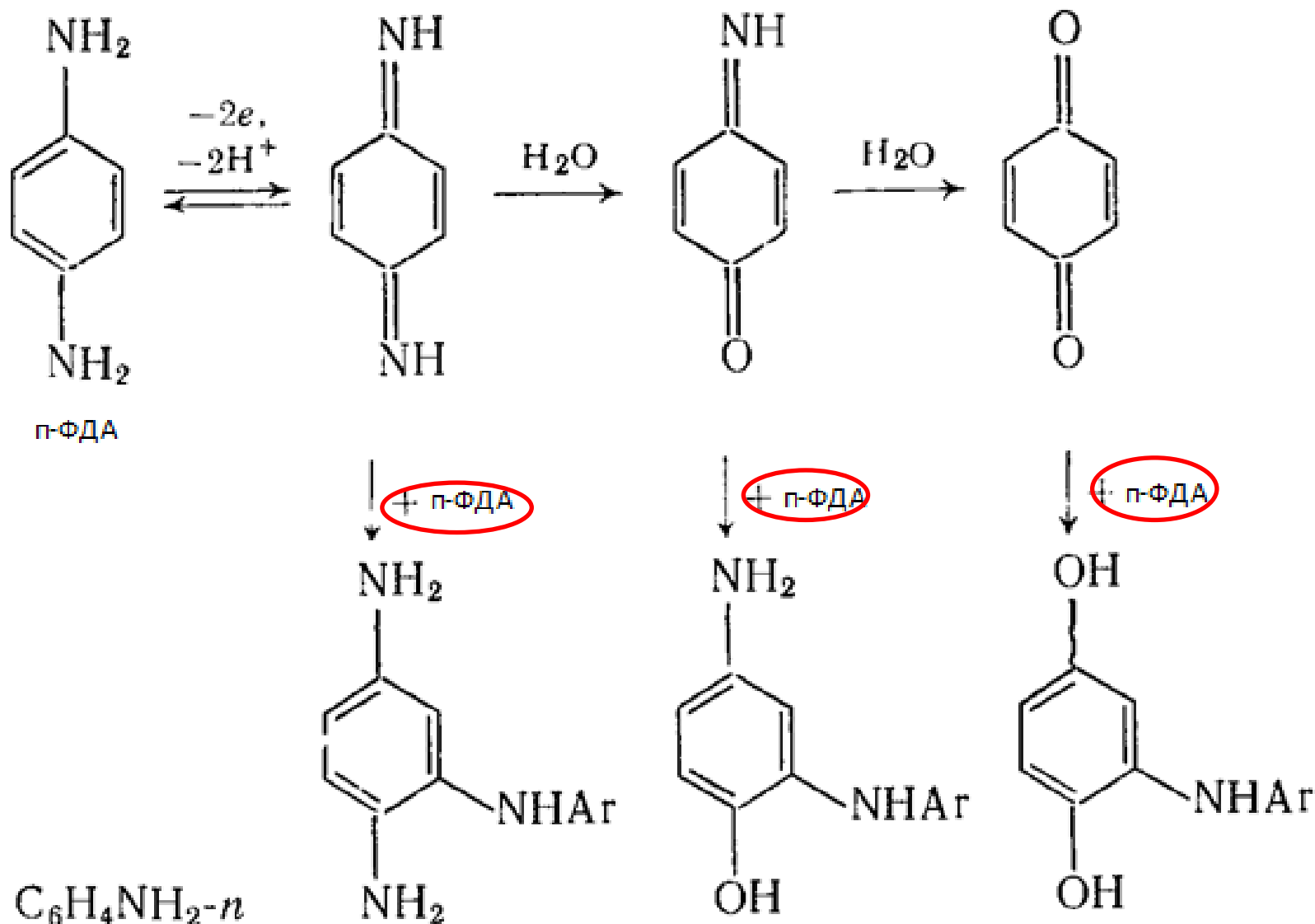


Анодное окисление

N-метиланилина и дифениламина



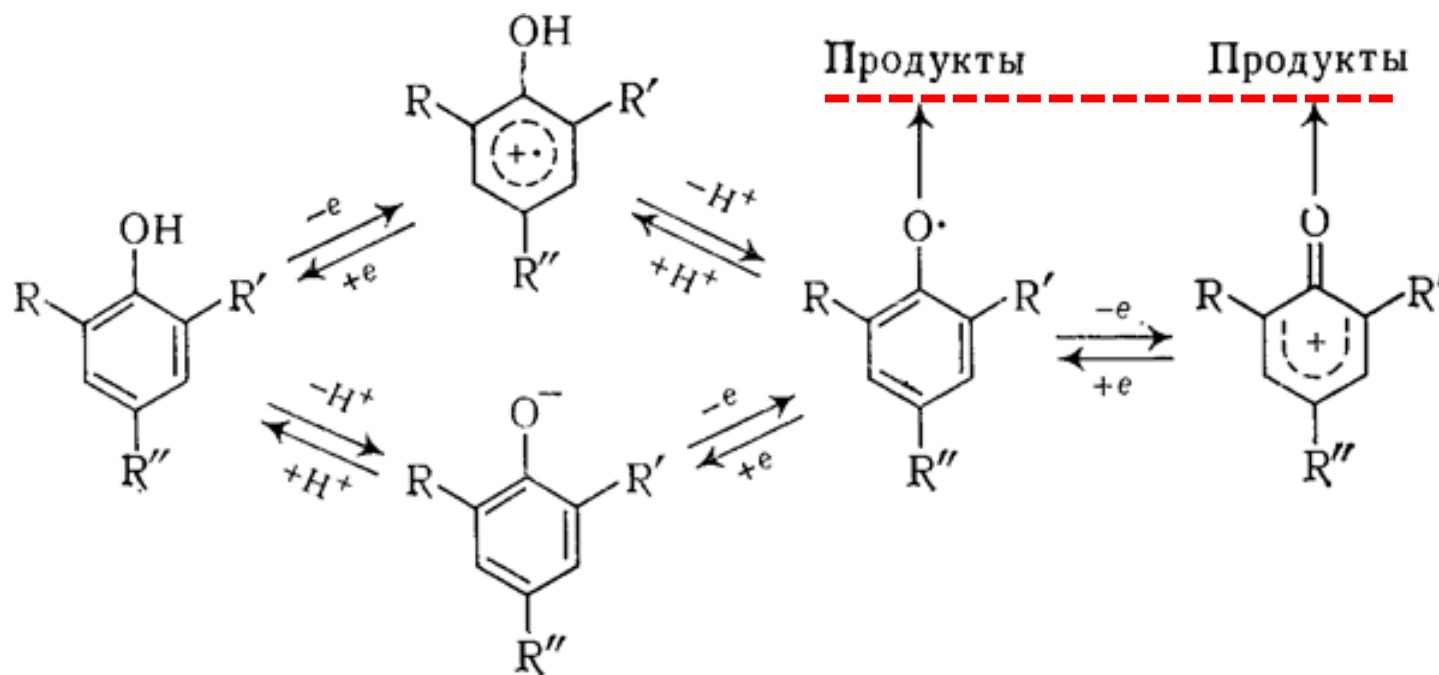
Окисление пара-фенилендиамина



Фенолы

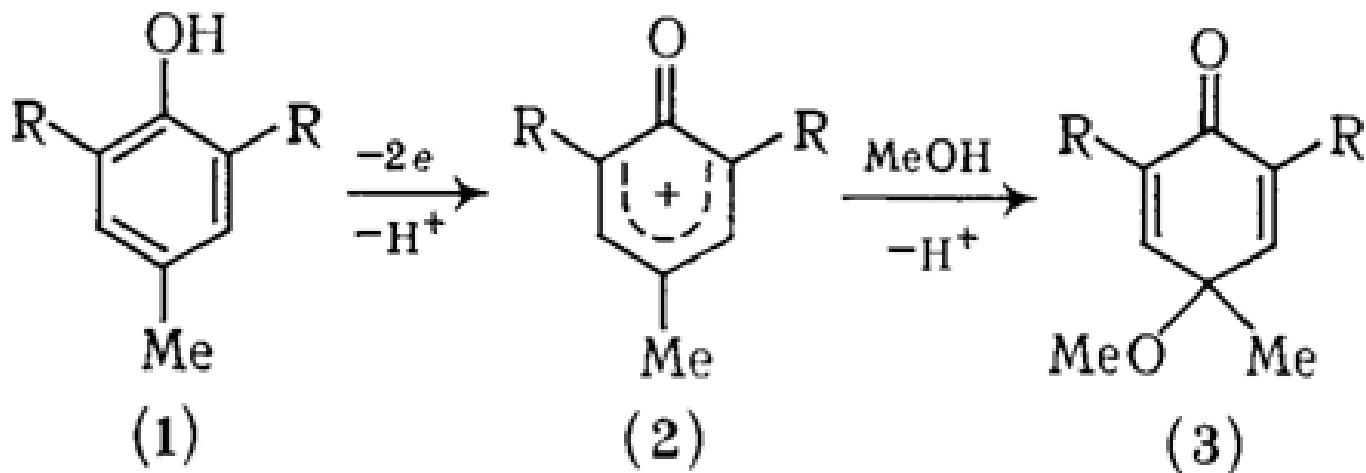
Анионное окисление фенолов

Первая стадия:



Примеры

При исчерпывающем электролизе раствора 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (1) в ацетонитриле в присутствии метанола получено соединение (3) * с выходом 65 %; процесс, вероятно, идет через промежуточное образование иона феноксония* (2)

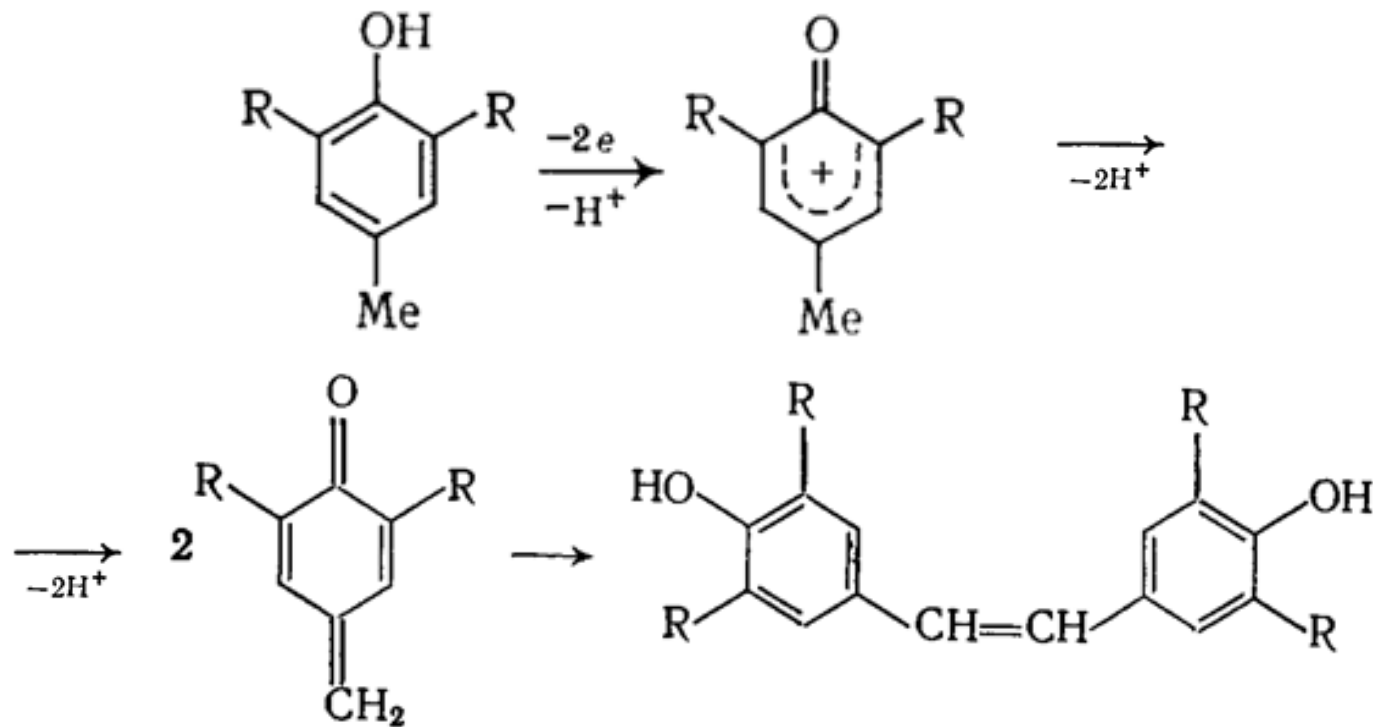


R = *Ву-трет*

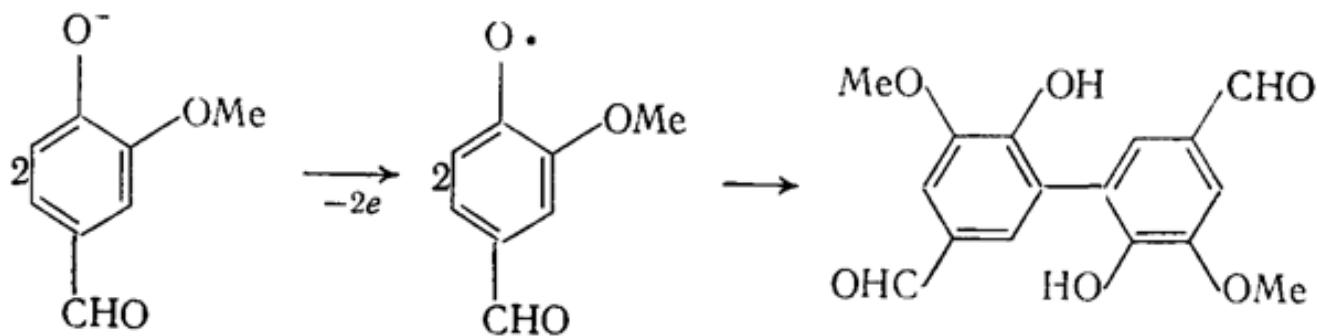
(3) – 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метил-4-метоксициклогексадиен-2,5-он

Продолжение слайда

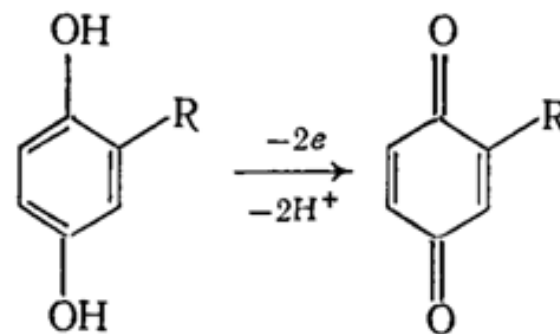
При выдерживании раствора, содержащего феноксониевые ионы, могут образовываться димеры:



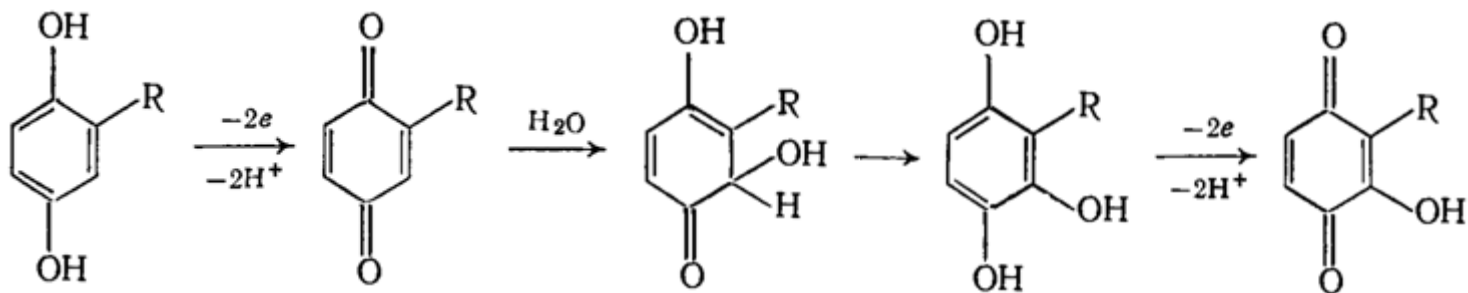
Образование продукта вследствие сочетания нейтральных радикалов



Если R – электронодонорная группа

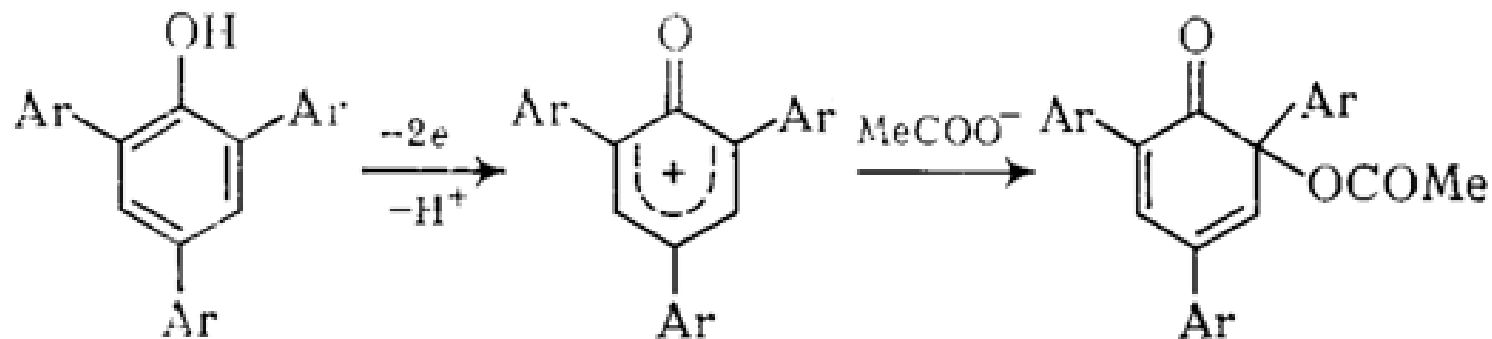


в противном случае

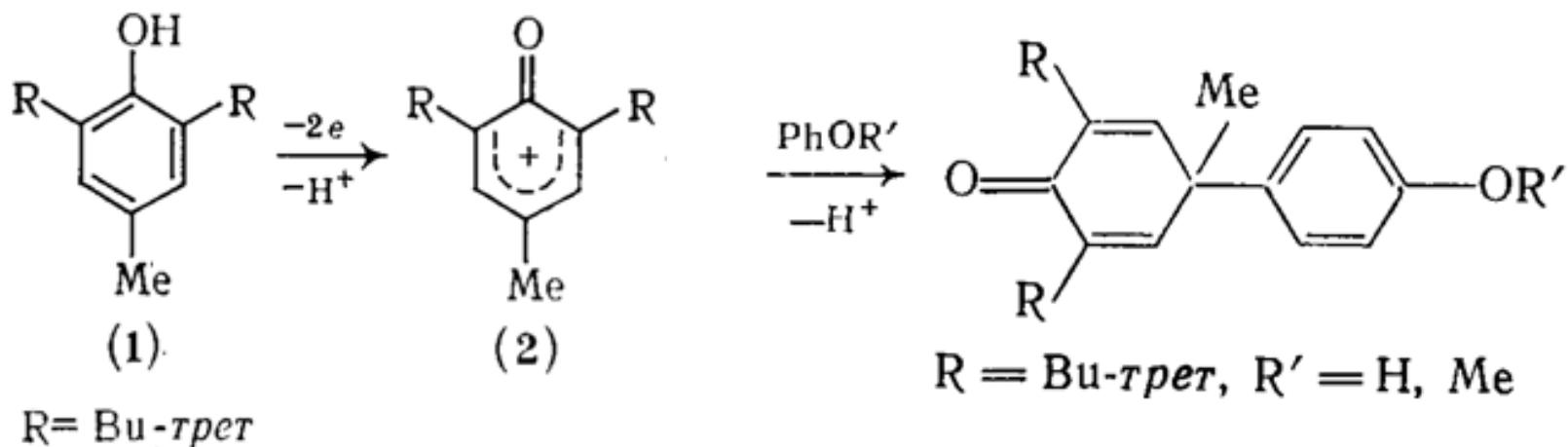


Электролиз 2,4,6-триарилфенолов

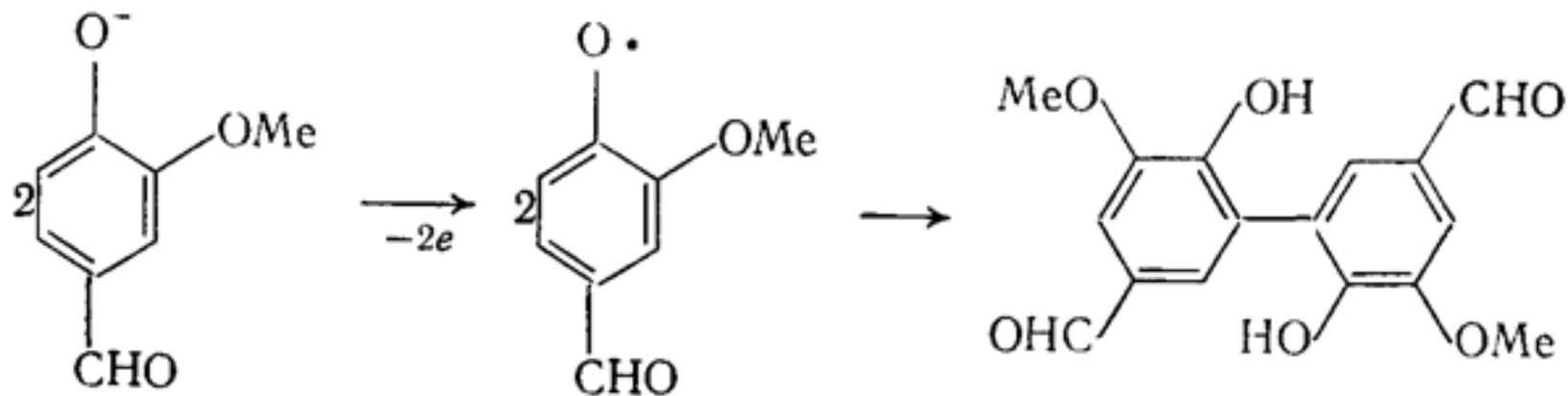
даёт до 100 % смеси орто-, мета- и пара-ацетоксидиенонов



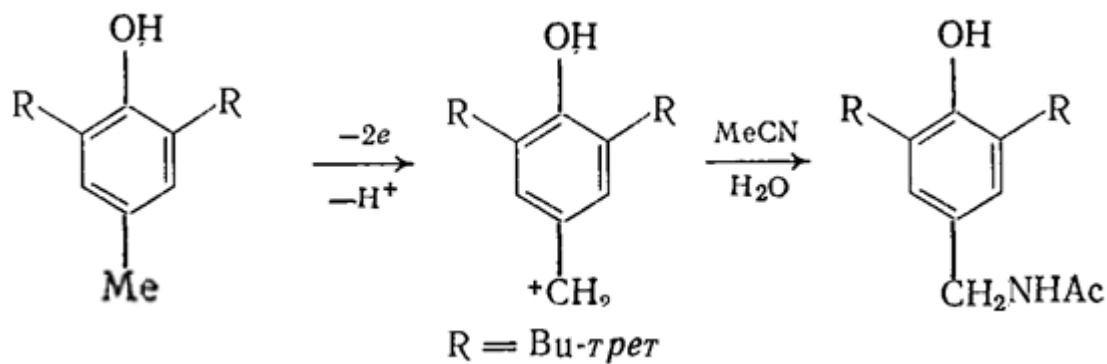
Превращение 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола



Образование бис-продукта путем сочетания нейтральных радикалов

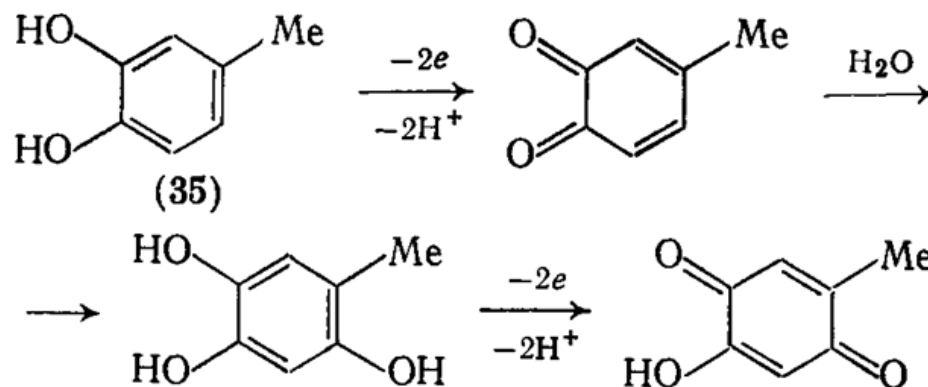


Окисление в ацетонитриле приводит к образованию Ar-ацетамида

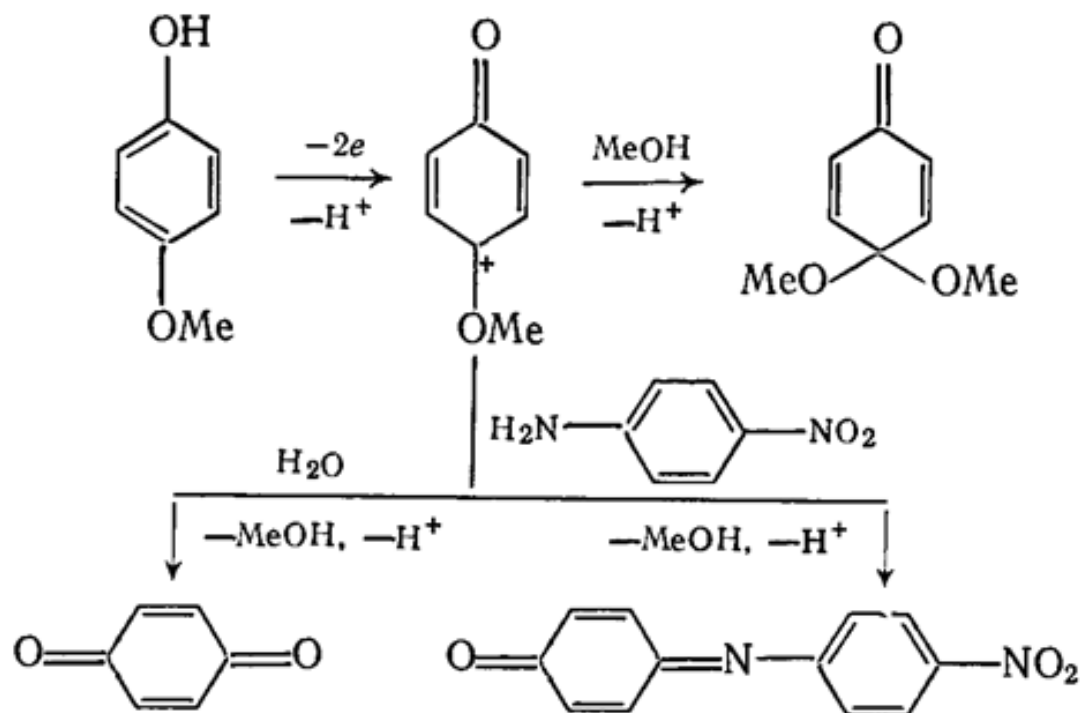


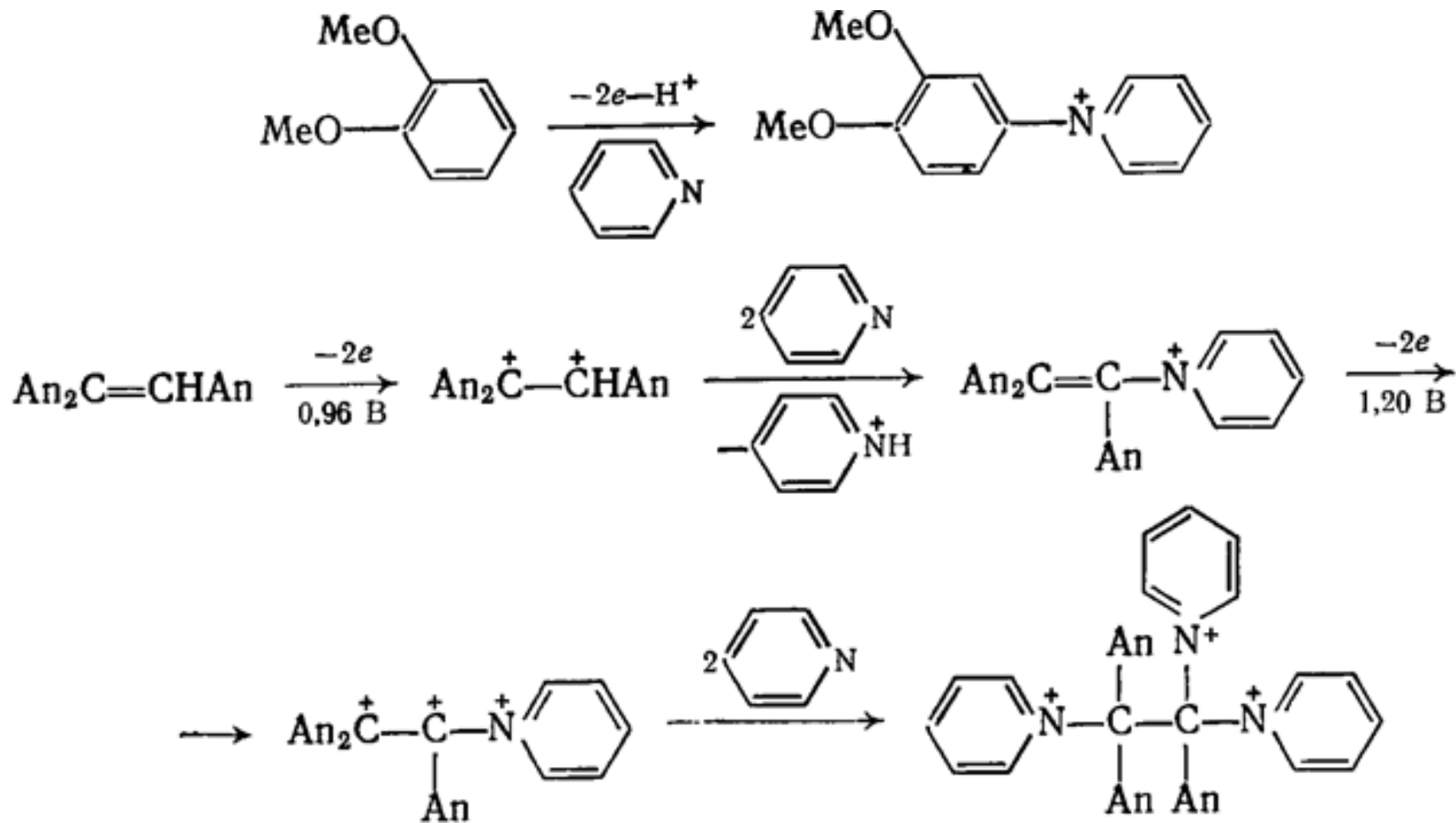
Электрохимическое превращение 4-метилпирокатехина (1) и метилового эстера гидрохинона (2)

1.



2.





An - анизил

Анодное окисление некоторых одноатомных фенолов

Заместители в исходном феноле	Анод	Среда	Заместители в продукте реакции	Выход, %
<u>Циклогексадиен-2,5-оны^а</u>				
Незамещенный	С	MeOH, LiClO ₄ , NaHCO ₃	4,4-Диметокси-	46
4-Метил-	ПСЭ ^б	2 н. H ₂ SO ₄	4-Гидрокси-4-метил-	50
2,4-Диметил-	ПСЭ ^б	MeCN, 2 н. H ₂ SO ₄	4-Гидрокси-4-метил-	44
2,6-Диметил-	Pt	MeOH, LiClO ₄ , NaHCO ₃	4,4-Диметокси-	28
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-	С	MeOH, LiClO ₄ , NaHCO ₃	4,4-Диметокси-	78
2,4,6-Триметил-	ПСЭ ^б	MeCN, 2 н. H ₂ SO ₄	4-Гидрокси-4-метил-	81
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-4-метил-	С	MeOH, LiClO ₄ , NaHCO ₃	4-Метил-4-метокси-	95
	Pt	MeCN, H ₂ O, LiClO ₄ , 2,6-ДМП ^в	4-Гидрокси-4-метил-	86
	Pt	MeCN, H ₂ O, LiClO ₄ , NaOAc	4-Ацетокси-4-метил-	91
	Pt	MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , анизол	4-Анизил-4-метил-	81
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-4-этил-	Pt	MeCN, NaClO ₄ , H ₂ O	4-Гидрокси-4-этил-	93
2,4,6-Три- <i>трет</i> -бутил-	Pt	MeCN, H ₂ O, LiClO ₄ , 2,6-ДМП ^в	4- <i>трет</i> -Бутил-4-гидрокси-	97
	Pt	MeCN, ClO ₄ ⁻ , MeOH	4- <i>трет</i> -Бутил-4-метокси-	93; 95
	Pt	MeCN, H ₂ O, NaOAc	4-Ацетокси-4- <i>трет</i> -бутил-	94
2,4,6-Трифенил-	Pt	MeCN, H ₂ O, NaClO ₄	4-Гидрокси-4-фенил-	87
	Pt	MeCN, NaClO ₄ , MeOH	4-Метокси-4-фенил	80
<u><i>n</i>-Бензохиноны</u>				
Незамещенный	Pt	MeOH, LiClO ₄ , NaHCO ₃	Незамещенный	37
2-Метил-	ПСЭ ^б	2 н. H ₂ SO ₄	2-Метил-	61
2,6-Диметил-	ПСЭ ^б	2 н. H ₂ SO ₄	2-Диметил-	56
3,5-Диметил-	PbO ₂	2 н. H ₂ SO ₄	3,5-Диметил-	84
2,4,6-Три- <i>трет</i> -бутил-	Pt, С	MeCN, H ₂ O, NaClO ₄	2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-	80; 85
<u>Дифенохиноны</u>				
2,6-Диметил-	Pt	MeCN, LiClO ₄	2,2',6,6'-Тетраметил-	90
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-	Pt	MeCN, LiClO ₄	2,2',6,6'-Тетра- <i>трет</i> -бутил-	85

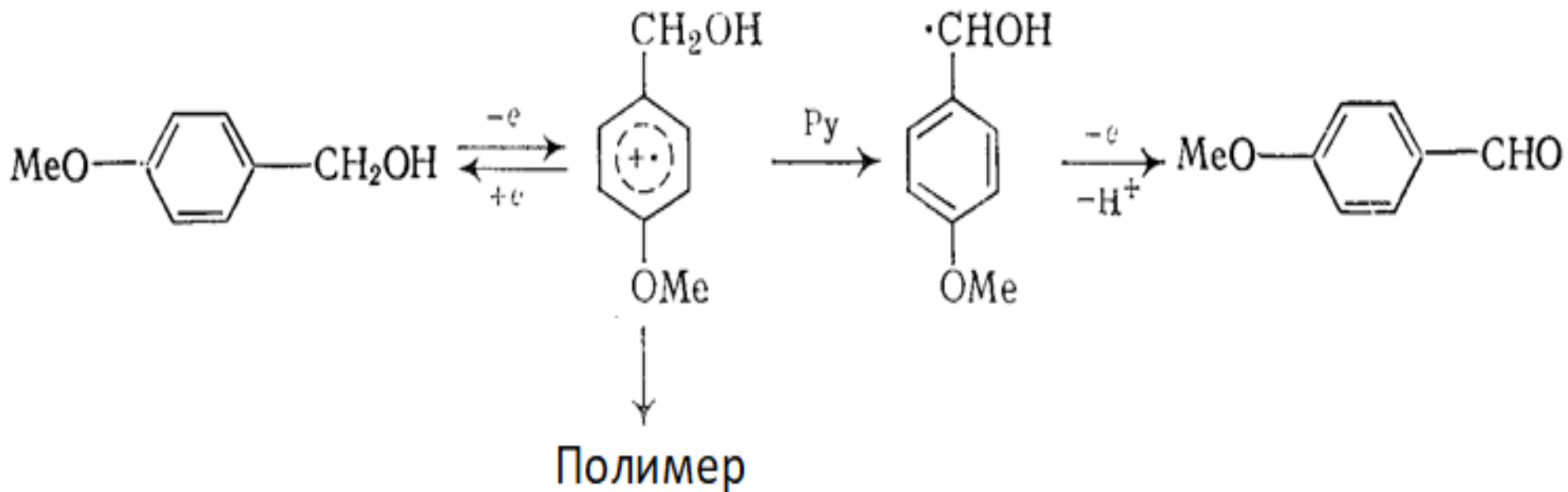
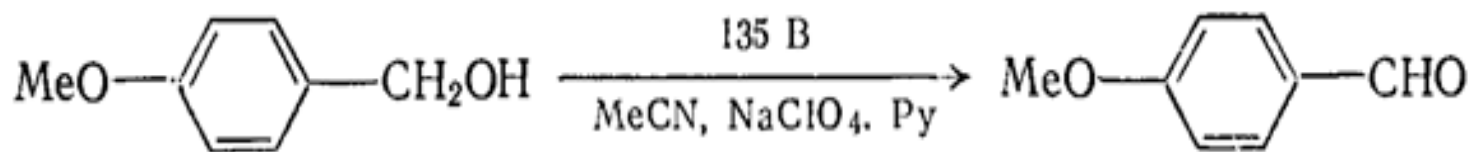
^а Приведены только заместители в положении 4: заместители в других положениях — те же, что в исходном феноле.

^б Полированный свинцовый электрод. ^в 2,6-Диметилпиридин.



Спирты и их производные

Электрохимическое окисление пара-метоксибензилового спирта



Электроокисление алифатических спиртов

Окисление первичных алифатических спиртов
на аноде из гидроксида никеля в различных условиях

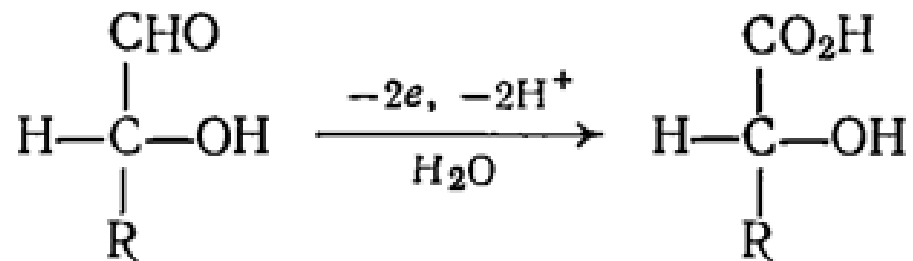
I — 1 M NaOH (водн.), 25 °С, 4 А; II — трет-БуОН—Н₂O (1 : 1),
0,18 M КОН, 25 °С, 0,6 А; III — 1 M NaOH (водн.), 70 °С, 4 А

Исходный спирт	Выход кислоты ^а , %			Исходный спирт	Выход кислоты ^а , %		
	I	II	III		I	II	III
Бутанол	74 (2)	92 (15)	82 (2)	Октадеканол	—	—	77 (8)
Гексанол	64 (5)	91 (15)	—	2-Этилгексанол	31 (5)	—	76 (7)
Октанол	65 (6)	49 (20)	89 (4)	Гексен-3-ол	22 (4)	—	—
Нонанол	26 (5)	13 (22)	89 (7)	Гептен-4-ол	82 (4)	—	—
Деканол	27 (4)	12 (66)	87 (7)	Нонен-4-ол	—	—	68 (8)

^а В скобках приведена продолжительность электролиза, ч.

Окисление альдоз

Альдозы при окислении превращаются в соответствующие альдоновые кислоты с выходами 60—100 %



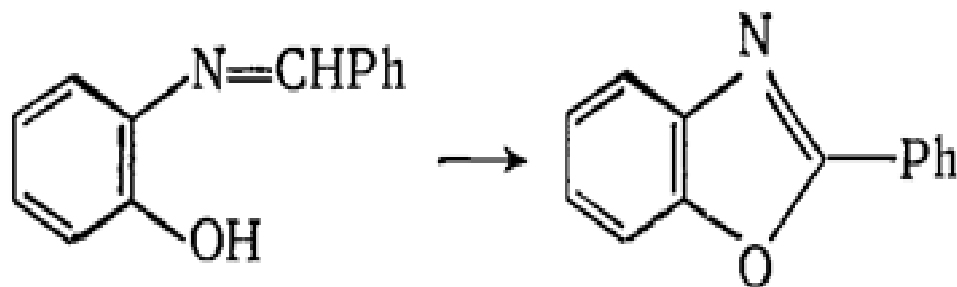
Исследован механизм окисления глюкозы на платине. Окисление происходит в адсорбированном состоянии при 1,0—1,5 В (отн. НВЭ) путем взаимодействия с оксидами платины; первичным продуктом является, вероятно, глюконо-δ-лактон.



Электрохимия гетероциклов

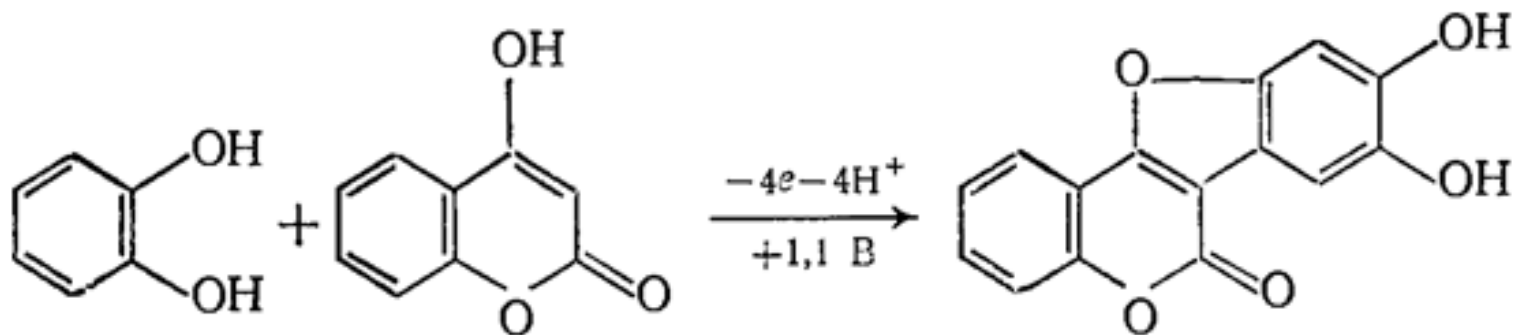
Электролиз гетероциклических систем

Примером атаки азометинового фрагмента кислородсодержащей функциональной группой является реакция окислительной циклизации арилсемикарбазонов до 1,3,4-оксадиазолов в смеси ацетонитрил — уксусная кислота, содержащей серную кислоту, или до триазинонов в абсолютно безводных условиях (в присутствии уксусного ангидрида). Другим примером может служить анодное окисление *N*-бензилиден-2-гидроксианилина в ацетонитриле, содержащем NaClO_4 , до 2-фенил-1,3-бензоксазола



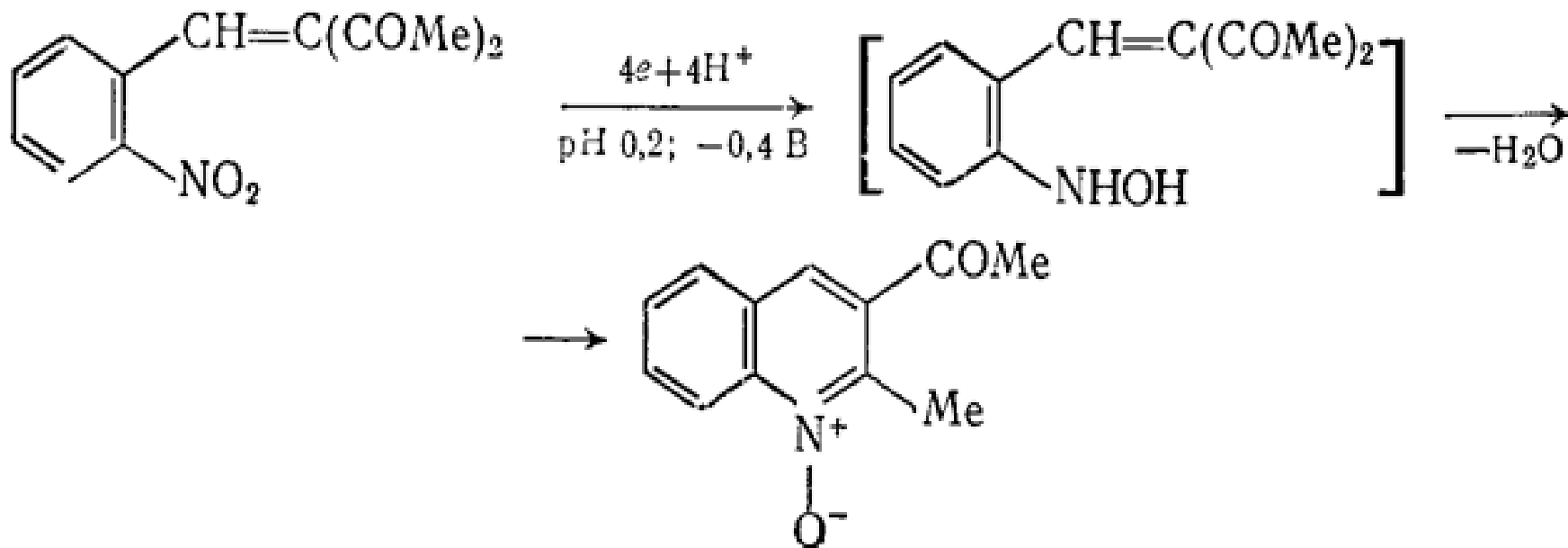
Анодное сочетание пирокатехина с 4-гидроксикумарином

Образование циклической структуры путем сочетания производных фенолов может быть проиллюстрировано на примере реакции анодного сочетания пирокатехина с 4-гидроксикумарином (ячейка без диафрагмы; графитовый анод), приводящая к 11,12-дигидроксикуместану с выходом 95 %.

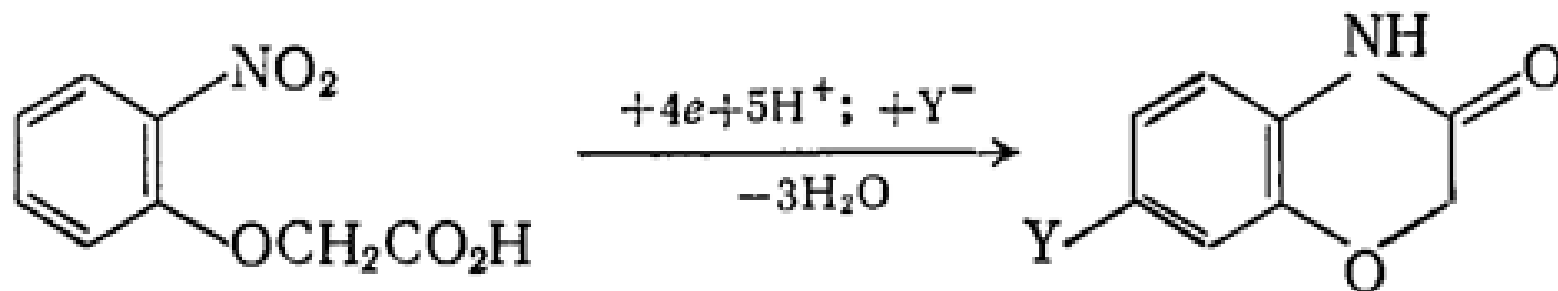


Примеры образования гетероциклов

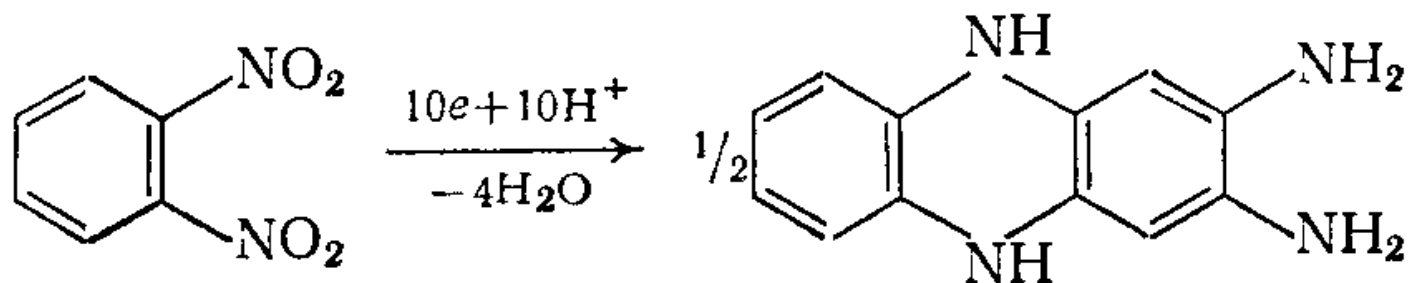
1.



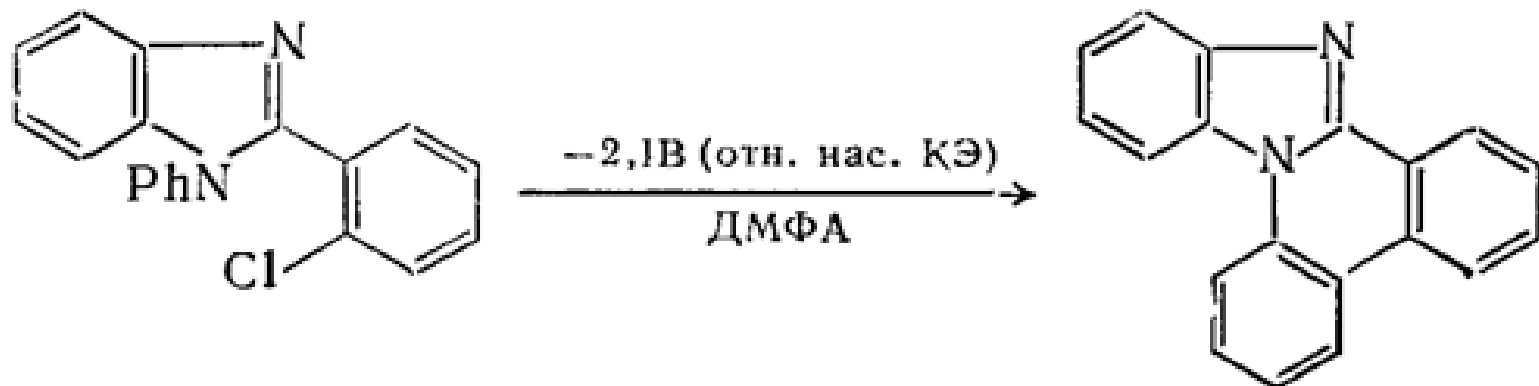
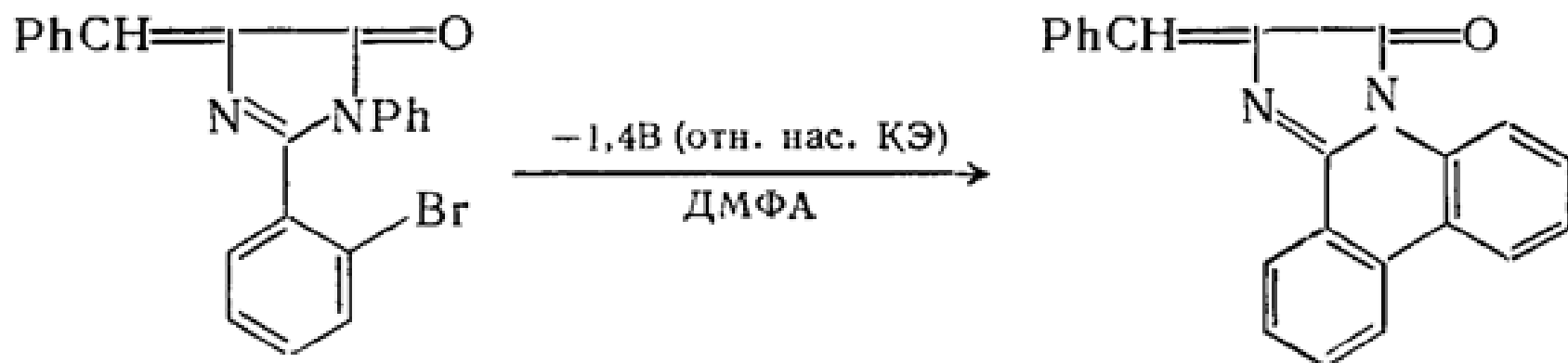
2.



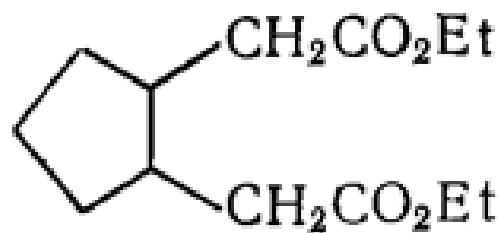
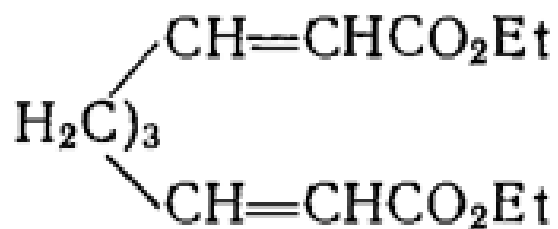
4.



5.

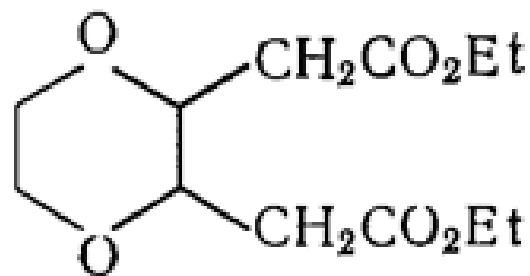
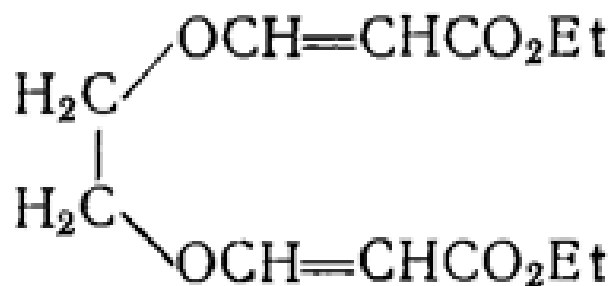


6.



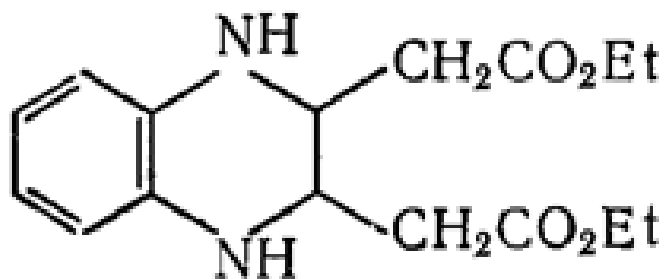
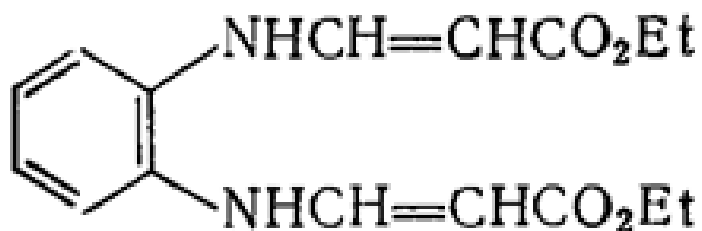
(100 %)

7.



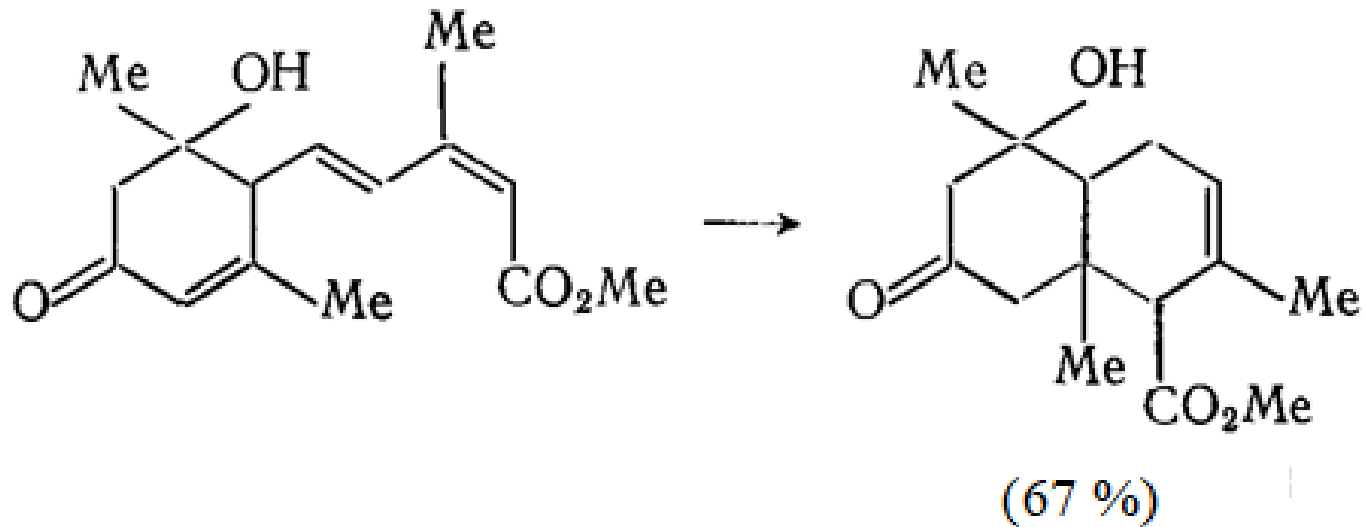
(89 %)

8.

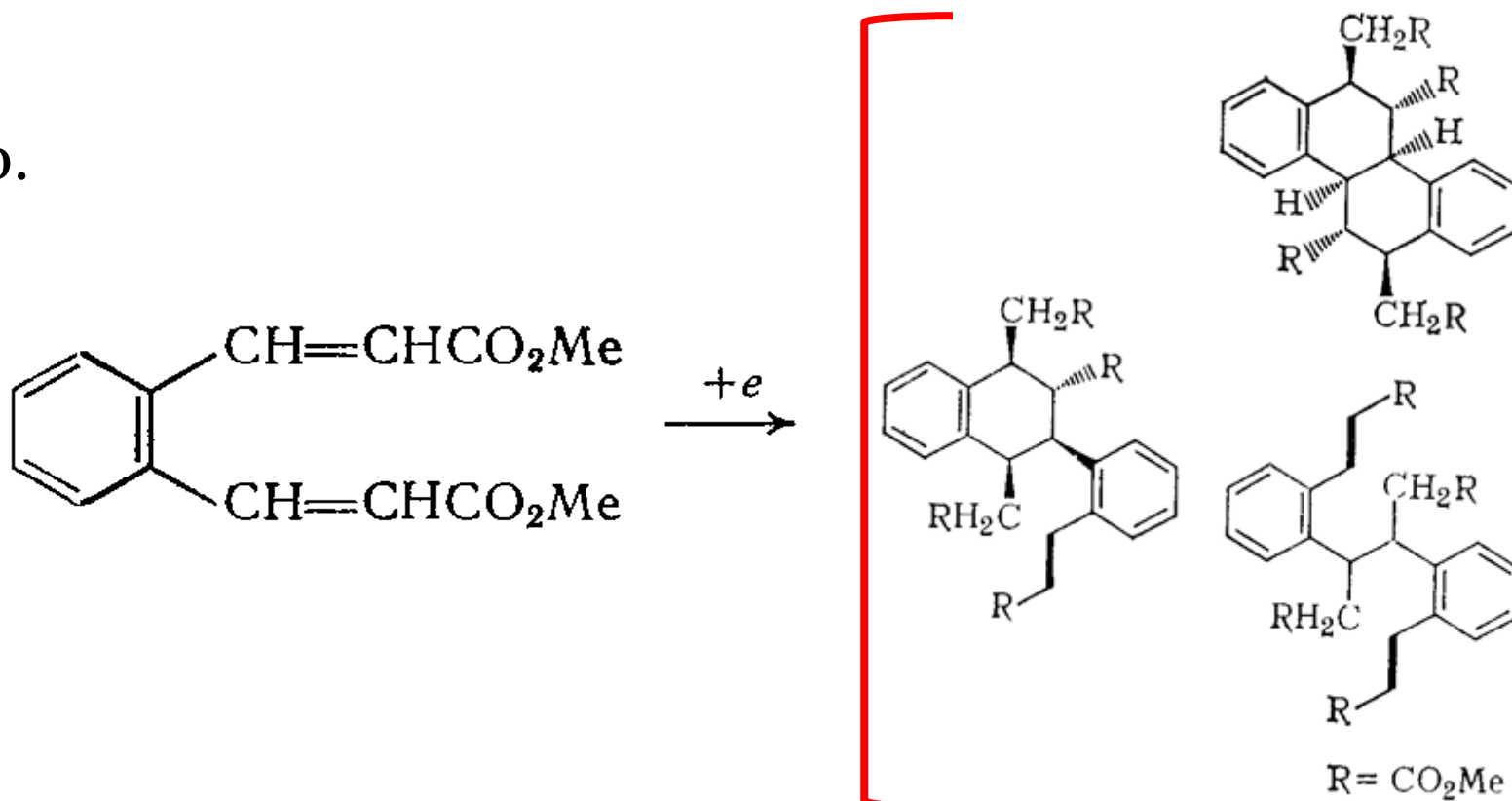


(86 %)

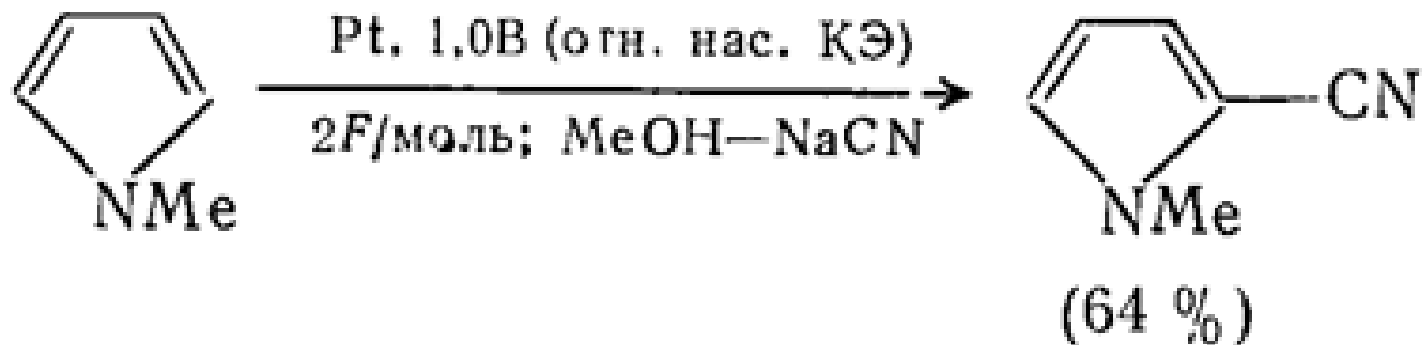
9.



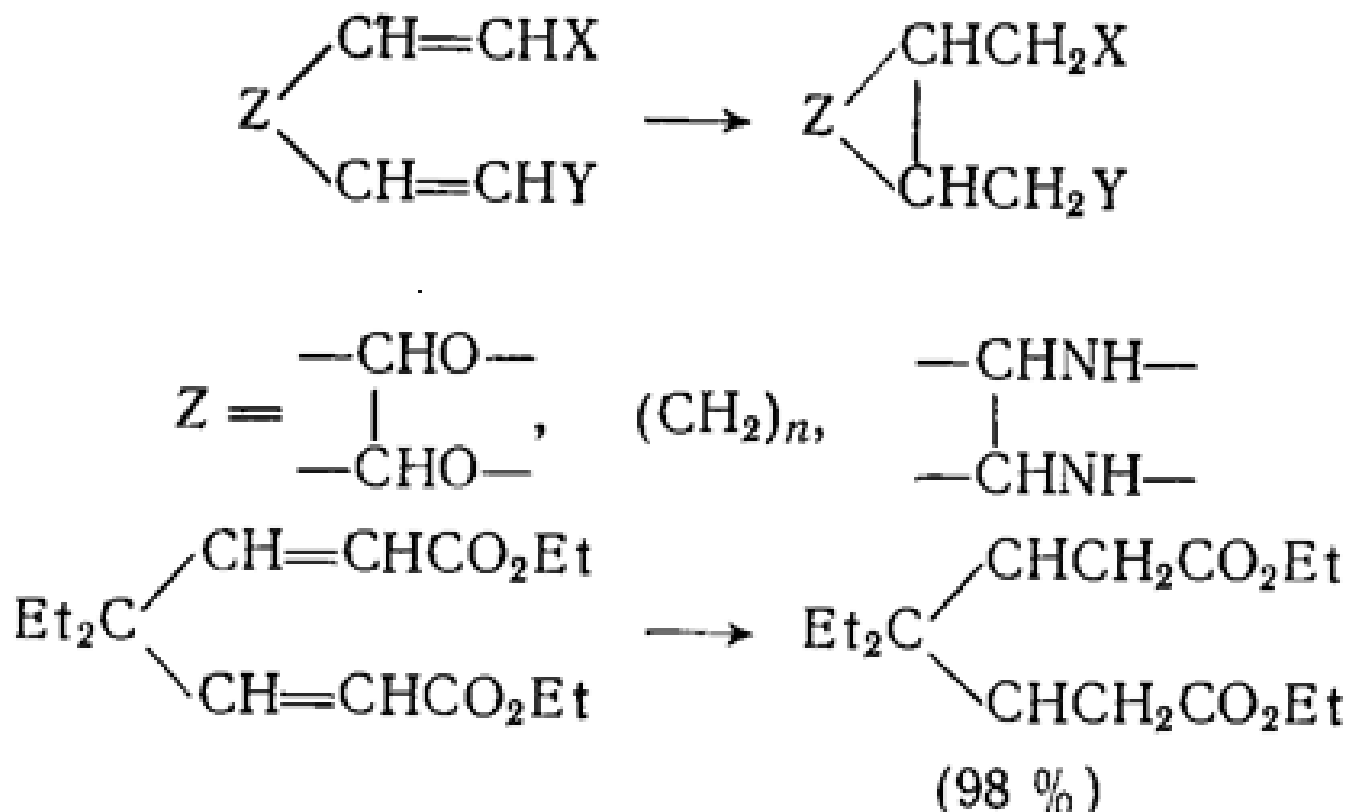
10.



11.

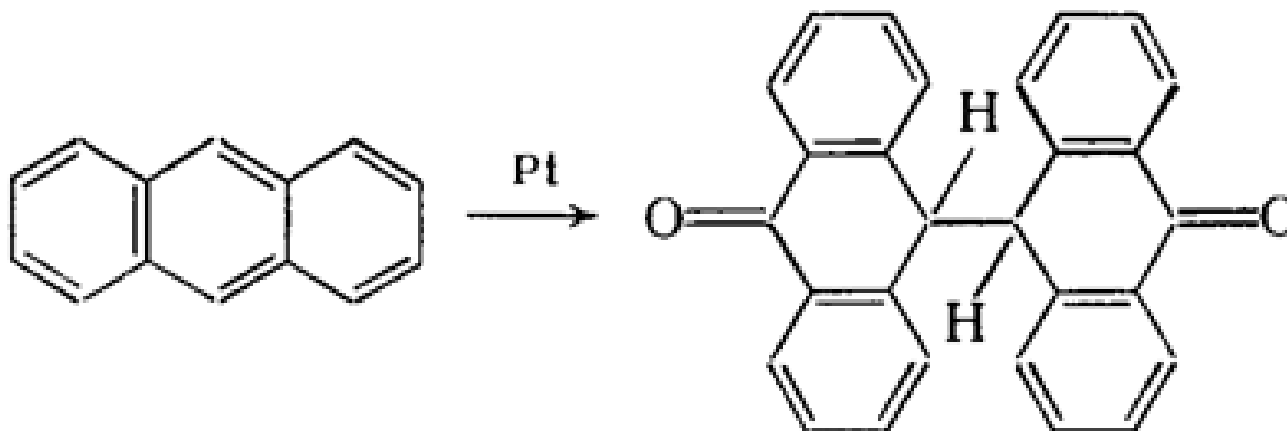


12.

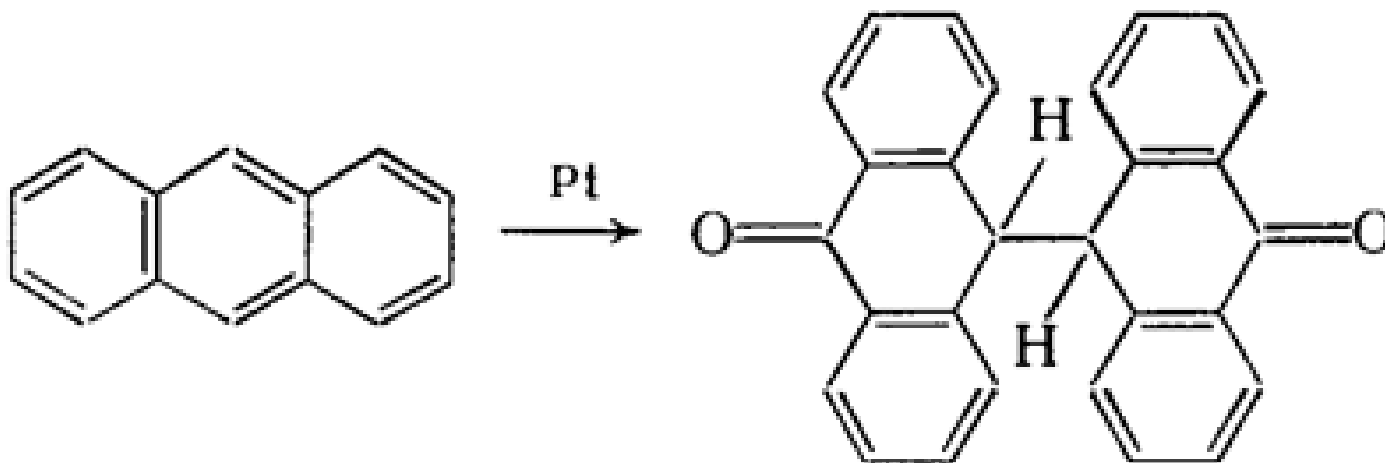


Окислительное сочетание

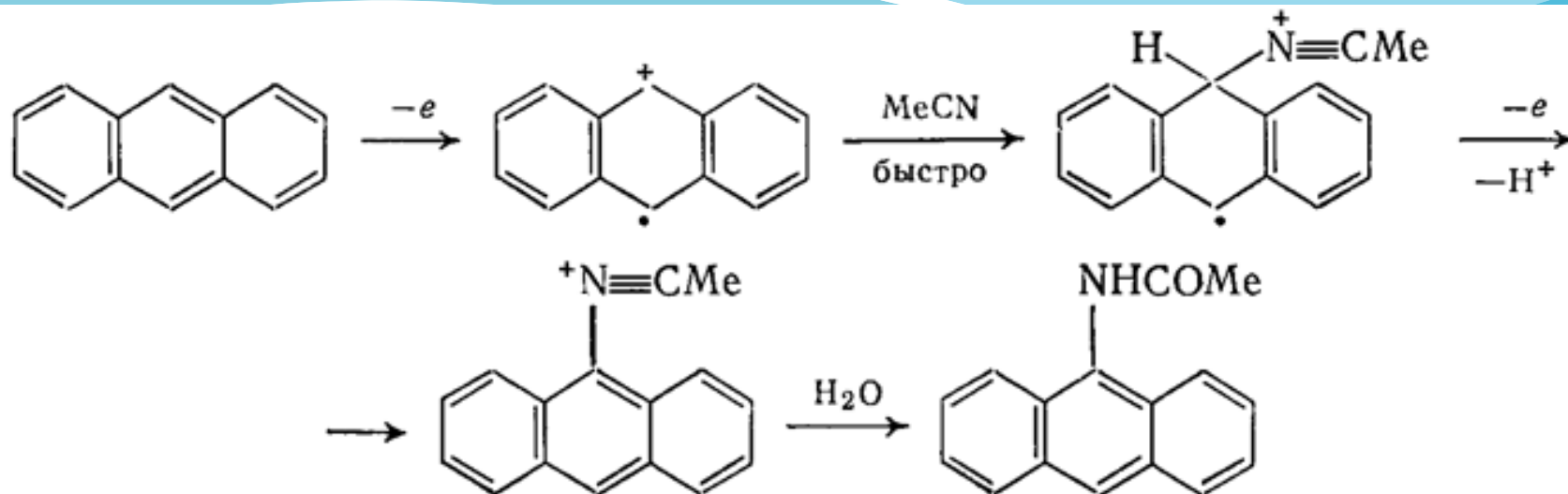
1.



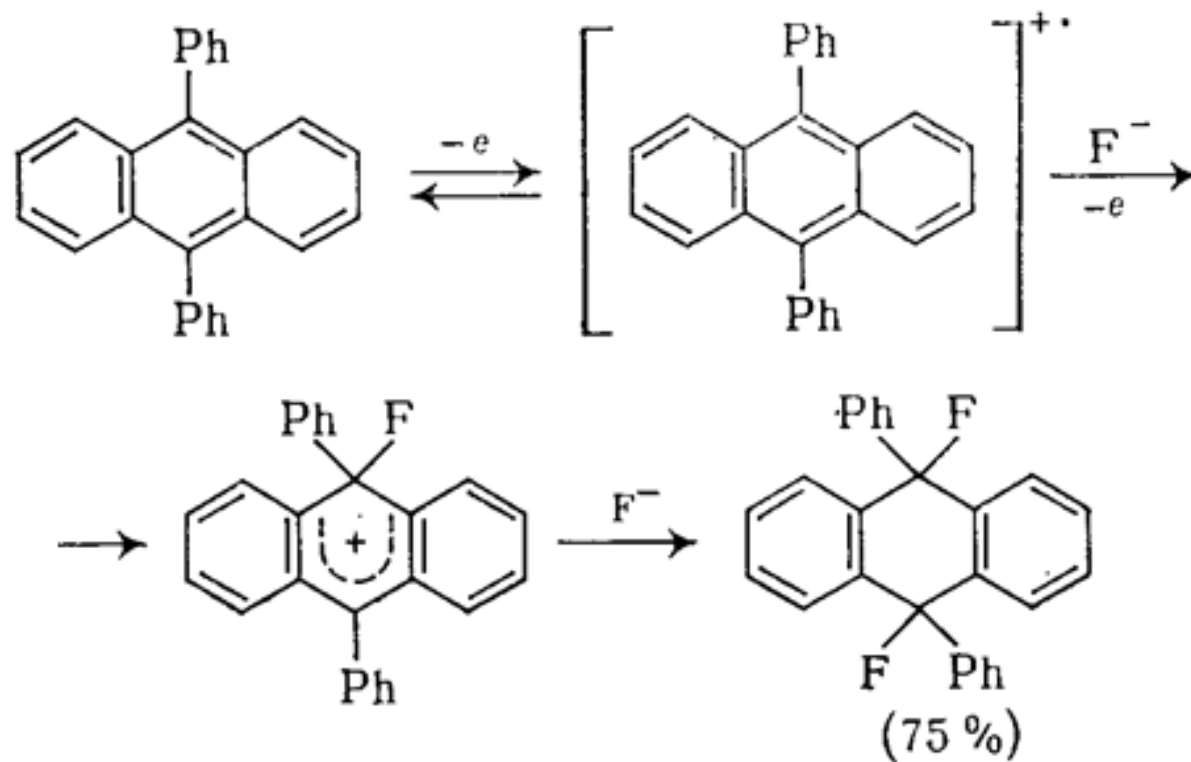
2.



3.



4.



Окончание Ч.2