

Муксумова З.С., Медетбекова Ж.М.

**ИМЕННЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ОТКРЫТОЙ ЦЕПЬЮ**

Z.S. Muksumova, Zh.M. Medetbekova

NAMED REDOX REACTIONS OF OPEN-CHAIN ORGANIC COMPOUNDS

УДК:547 (075)

В работе рассмотрены вопросы составления и уравнения органических окислительно-восстановительных реакций именованием методов электронного баланса и полуреакций, на примере именных реакций органических соединений с открытой цепью.

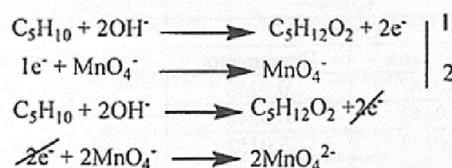
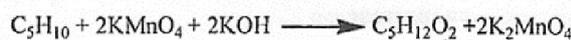
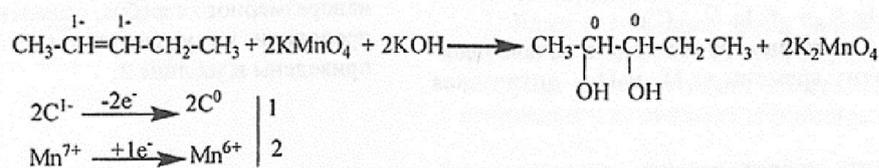
This paper considers the matters of compounding and equation of redox reactions using the electron balance and semi-reaction thod in terms of named redox reactions of open-chain organic compounds.

В данной работе приведены некоторые именные окислительно-восстановительные реакции органических соединений с открытой цепью.

Реакция уравнены методами электронного баланса и полуреакций.

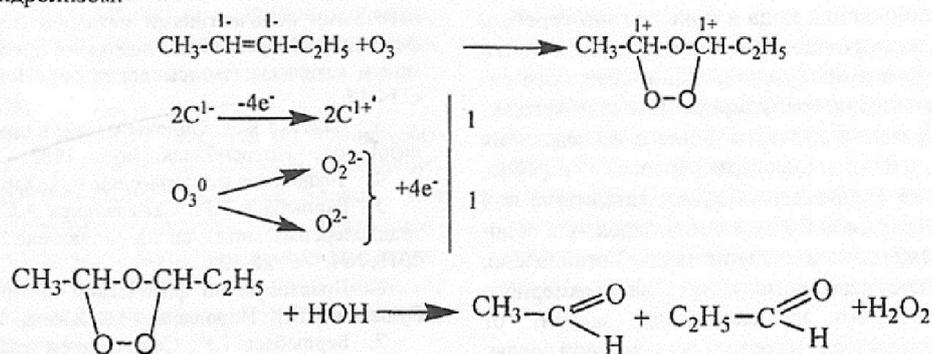
1.Окисление олефинов.

а) Окисление олефинов в *цис*- α -гликоли действием перманганата калия в щелочной среде (гидроксилирования) было предложено Егор Егоровичем Вагнером, профессором Казанского Университета [1].



б) Реакция Харриса [2] (доктор философии, Берлинский Университет).

Окислительное расщепление олефинов на два карбонильных соединения путем озонирования с последующим гидролизом:

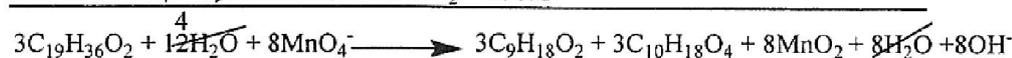
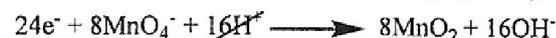
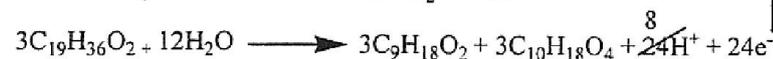
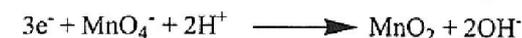
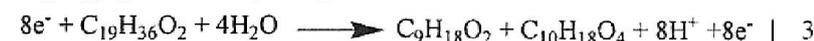
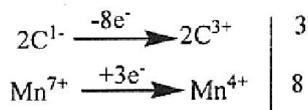
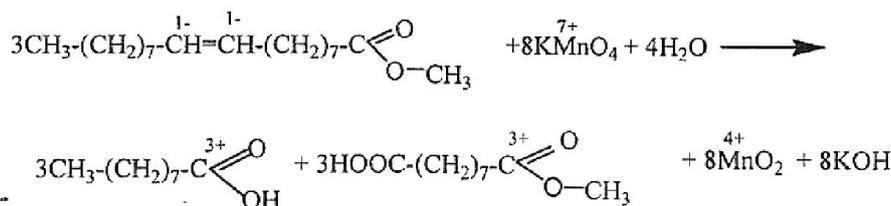


Реакция идет с хорошими выходами.

Стадию гидролиза в некоторых случаях заменяют восстановительным расщеплением под действием Zn в CH_3COOH или каталитическим гидрированием над Pd/CaCO_3 . По структуре образующихся в ходе реакции альдегидов или кетонов можно судить о положении $\text{C}=\text{C}$ -связи в исходной молекуле.

в) Реакция Хилдича [3] (доктор наук, Лондонский университет).

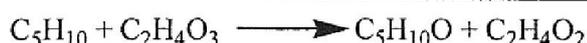
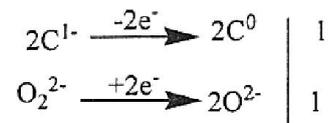
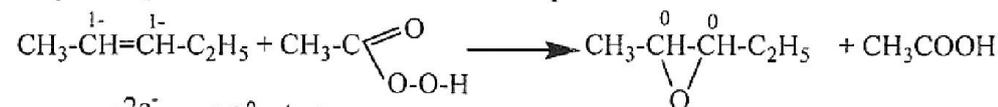
Окислительное расщепление $\text{C}=\text{C}$ связи в эфирах высших непредельных кислот при действии перманганата калия в ацетоне.



Эфирные группы в условиях реакции не изменяются, поэтому метод применяется для количественного определения содержания непредельных глицеридов в жирах.

г) Реакция Прилежаева. [4].

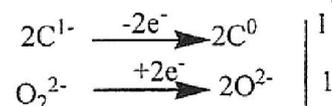
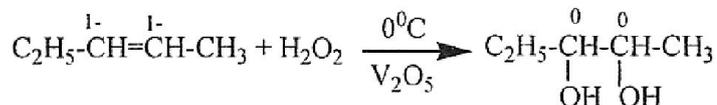
Окисление олефинов органическими надкислотами с образованием α -окисей:



При гидролизе окисей образуются транс- α -гликоли.

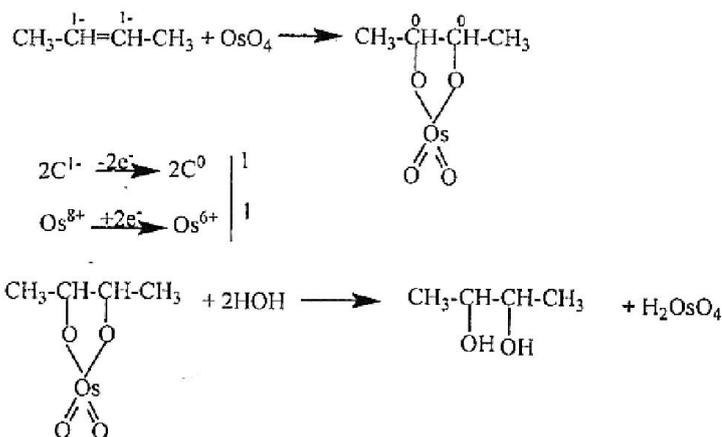
д) Реакция Майласа [5].

Каталитическое гидрокселирование олефинов пероксидом водорода в присутствии оксидов металлов с образованием гликолей.



В качестве катализатора, кроме V_2O_5 , могут быть использованы WO_3 , MoO_3 , CrO_3 , SeO_2 , OsO_4 . В случае OsO_4 происходит цис-гидрокселирование, остальные оксиды способствуют транс-гидрокселированию. Вместо H_2O_2 может быть применена гидроперекись трет-бутила.

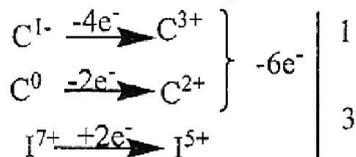
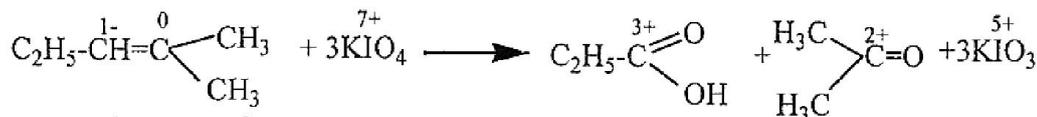
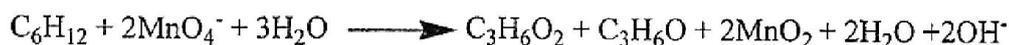
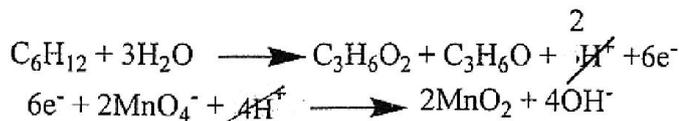
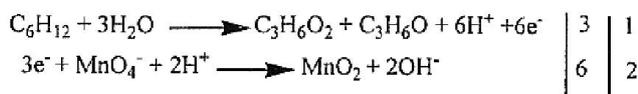
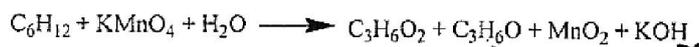
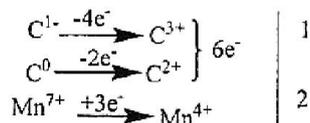
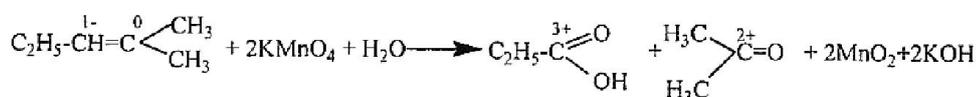
е) Реакция Криге [6]. (доктор философии, Германия).



Получение цис-α-гликолей гидрокселированием олефинов действием четырехокиси осмия с последующим гидролизом эфиров осмиевой кислоты.

ж) Реакция Лемье [7]. (доктор философии университета Мак Гилла, Канада).

Окислительное расщепление олефинов действием водных растворов перманганата и периодата (называют также реакцией Лемье-Рудлоффа).

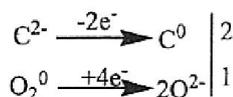
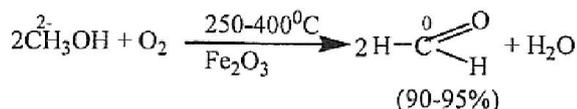


В реакции используют каталитические количества KMnO_4 и KIO_4 . Олефины с концевой $\text{C}=\text{C}$ -связью образуют формальдегид с высоким выходом.

2) Реакция окисления спиртов.

а) Реакция Адкинса-Питерсона [8].

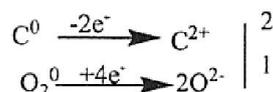
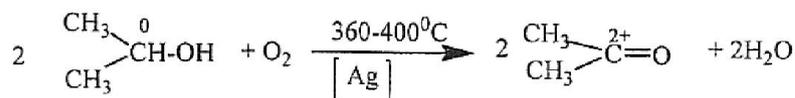
Окисление метанола в формальдегид кислородом воздуха в присутствии окисных катализаторов:



Формальдегид получается практически без примеси метанола.

б) Реакция Мура-Миньонака [9].

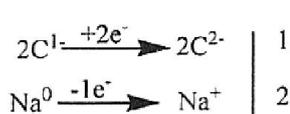
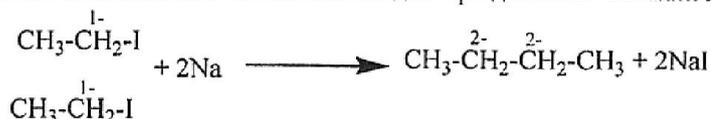
Каталитическое окисление алифатических спиртов в альдегиды (или кетоны) нагреванием их в кислороде в присутствии порошкообразного серебра:



В реакцию вступают различные первичные и вторичные спирты. В некоторых случаях для повышения выхода реакцию проводят в вакууме.

3) Реакция Вюрца [10].

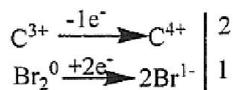
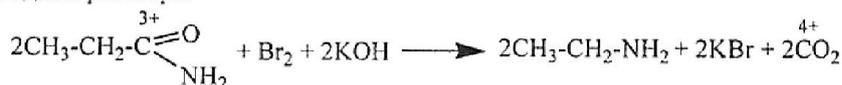
Получение углеводородов конденсацией алкилгалогенидов при действии металлического натрия:



Реакция особенно хорошо идет с высшими первичными алкилгалогенидами. Алкилиодиды реагируют лучше, чем алкилхлориды.

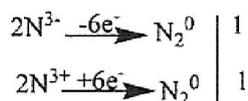
4) Реакция Гофмана [11].

Перегруппировка амидов кислот в первичные амины с потерей одного атома углерода под действием гипогалогенидов в водном растворе:



5) Реакция Ван-Слайка [12].

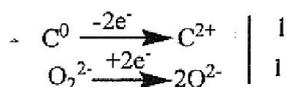
Определение аминогруппы в алифатических аминах взаимодействием их с азотистой кислотой:



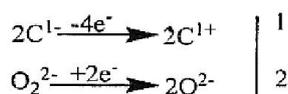
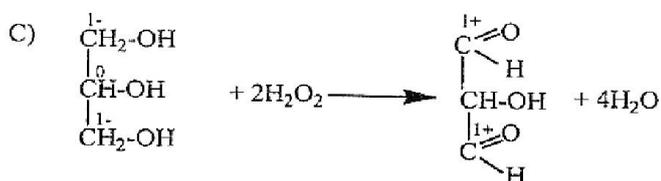
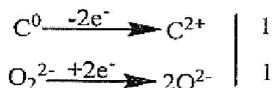
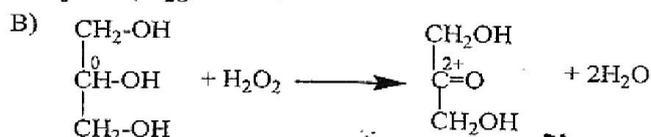
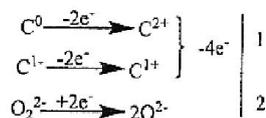
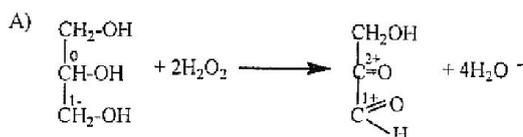
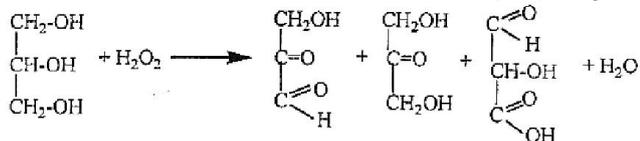
Метод используется для количественного определения аминогруппы (по объему выделившегося азота) в алифатических первичных аминах, аминокислотах, пептидах, белках. Вторичные амины в условиях реакции превращаются в нитрозамины, третичные в соли.

6) Реакция Фентона [13].

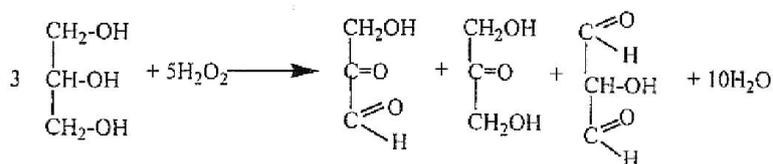
Окисление гидроксильной группы α -оксикислот или α -гликолей в карбонильную группу действием пероксида водорода в присутствии солей Fe(II) (реактив Фентона):



В реакцию вступают различные α -оксикислоты, α -гликоли и полиспирты, например:

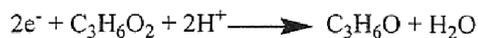
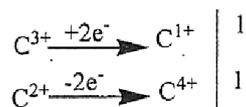


Просуммируем реакции (А-С):



7) Реакция Сабатье-Мэля [14].(доктор философии, Париж).

Восстановление алифатических кислот в альдегиды действием муравьиной кислоты в присутствии окисных катализаторов:



Именных окислительно-восстановительных реакций органических соединений много. Мы привели только наиболее часто встречающиеся реакции.

Литература:

1. Вагнер Е.Е., ЖРФХО, 1888, т. 20, с. 72.
2. Harries G., Ann., 1905, Bd. 343, S. 311.
3. Hilditch T.P., Lea C.K., L Chem. Soc, 1927, p.3106,
4. Прилежаев Н., ЖРФХО, 1910, т.42, с. 1387.
5. Milas N.A., I. Ann., Chem. Soc, 1936, v. 58, p. 1302.
6. CrilgeeR., Am. 1936, Bd. 522, S. 75.
7. Lemieux R.U., Rudloff E., Can. I. Chem.,1955, v.33, p.1701.
8. Alkins H., Peterson W.R., I. Am. Chem. Soc, 1931, v.53, p. 1512,
9. Moureau Ch., Mignonac G., Bull. Soc Chem. France, 1921, v. 29, p. 88.
10. Wurtz A., Ann. Chem. Phys., 1855, v. 44, p.275,
11. Hofmann A.W., Ber., 1881, Bd. 14, S. 2725. v
12. Van Slyke D.D., Ber., 1910, Bd. 43, S. 3170.
13. Fentan H.I.H., I., Chem. Soc, 1894, v.65, p.899,
14. Sabatier P., Mailhe A., C. Z., 1912, v. 154, p. 561/

Рецензент: к.х.н., профессор Молдобаев С.М.