

НОВЫЕ КНИГИ. РЕЦЕНЗИИ

Полезное руководство по электросинтезу для химиков-органиков

J. Volke, F. Liška. Electrochemistry in Organic Synthesis. With 18 Figures and 12 Tables. — Springer-Verlag. Berlin; Heidelberg; New York; London; Paris; Tokyo; Hongkong; Barselona; Budapest, 1994. — 153 p.

Электролиз органических соединений за последние два десятилетия «обрел новое дыхание», становясь постепенно частью, правда, весьма специфической, рутинной работы химиков-органиков. Промышленность уже освоила некоторые методы электрохимического синтеза, в частности промышленный электролиз адипонитрила — исходного мономера для получения нейлона, синтез себациновой кислоты и гербицида параквата, однако применение электроорганической химии в тяжелой органической промышленности является скорее исключением, нежели правилом. Электролиз все чаще применяется для получения относительно малых количеств сложных химических веществ — полупродуктов, реактивов, лекарственных средств, в том числе и гетероциклических соединений. В простейшем виде препаративная электроорганическая реакция может быть уподоблена химической реакции с выделением искомого продукта. На практике же, как и в химическом синтезе, процесс часто осложняется побочными химическими или иными электрохимическими реакциями, появлением изомеров, полимеров, требует сложных процедур выделения и очистки продукта. К тому же в зависимости от налагаемого электродного потенциала могут образоваться совершенно различные продукты (для поддержания постоянного электродного потенциала применяется потенциостат, изобретенный Хиклингом в 1942 году). Однако для понимания хода реакции и ее осуществления в желаемом направлении следует знать основные законы и правила электрохимии, эмпирические закономерности органической электрохимии.

К сожалению, в обучении органической химии, как правило, отсутствуют специальные курсы электроорганической химии и даже в спецкурсы по физическим методам в органической химии электроаналитические аспекты вводятся не часто. Поэтому химикам-органикам приходится довольствоваться смутными воспоминаниями, сохранившимися от курсов аналитической, и физической химии, и методы электролиза не всегда применяются квалифицированно. Крупные же руководства по электрохимии органических соединений, например книга М. Байзера (имеется русский перевод) или ставшие уже библиографической редкостью книги А. П. Томилова и С. Г. Майрановского и соавторов часто отпугивают химиков-органиков своим объемом и специфичностью изложения.

В этом отношении, несомненно, полезной окажется небольшая книга чешских авторов И. Фольке и Ф. Лишки, которая в доходчивой для химиков-органиков и гетероциклистов форме излагает как теоретические и методологические принципы (в весьма сжатом и иногда примитивном виде), так и экспериментальные приемы (выбор рабочих электродов и электродов сравнения, конструкции электрохимических ячеек, подбор протогенных и апротонных сред, индифферентных электролитов и метода выделения продуктов). Соответствующие принципы приводятся в первой части книги (гл. 1—2); во второй (гл. 3—4) дается систематическое описание различных препаративных процессов органического электролиза, прописи для осуществления характерных реакций введения, удаления или превращения функциональных групп. В ряде случаев приводятся соображения о возможном механизме протекания реакции.

В первой части книги дается представление об информации, извлекаемой из электрохимических методов, характеризуются возможности неэлектрохимических методов (в основном спектроскопических, УФ, ИК, ЭПР и ЯМР) для идентификации продуктов, приводятся основные

формулы, позволяющие установить механизм той или иной электрохимической реакции. Правда, в основном это касается реакций, протекающих на ртутном электроде, причем не приводятся основополагающие формулы полярографии. Это заставляет пользователя после чтения книги прибегать к руководствам по полярографии, циклической вольтамперометрии или вольтамперометрии на твердых электродах (правда, такие руководства не всегда даже имеются в частности по практике важнейшего аналитического метода — циклической вольтамперометрии). Этот раздел, по нашему мнению, слишком конспективен; и список литературы (всего 21 наименование к двум первым главам), вероятно, можно было бы дополнить другими полезными источниками, однако для первого беглого знакомства он достаточно удачен и в целом дает представление о предмете.

Во второй части книги излагаются реакции органических соединений на электродах: прямое анодное окисление, окисление насыщенных углеводородов, ненасыщенных соединений, спиртов и сложных эфиров, органических соединений серы и селена, галогенсодержащих производных и аминов. Приводятся также примеры реакции электроокисления ионов (различных разновидностей реакции Кольбе) и окисления ароматических систем. Далее рассматриваются примеры прямого катодного восстановления, реакций функциональных групп, восстановления генерированных на катоде частиц, присоединения, замещения (ацилирование, алкилирование), гидродимеризации и пинаколизации, элиминирования, а также удаления защитных групп. Описаны и непрямые анодные окисления и непрямые катодные восстановления, т. е. реакции, осуществляемые посредством медиаторов — электрохимически регенерируемых редокс-систем. Отдельный раздел посвящен кислотам и основаниям, генерированным в приэлектродном пространстве — функционализации, катализируемой электрохимически генерированными кислотами и основаниями. Этот систематический раздел занимает 2/3 объема небольшой книги (183 литературных наименования) и дает четкое представление о возможностях электрохимических методов для органического синтеза. Правда, приводимые литературные ссылки относятся в основном к 70—80-м годам, отсутствуют некоторые более свежие примеры, в частности касающиеся непрямого органического электросинтеза при помощи медиаторов.

Представляется, что замысел авторов в полной мере осуществлен — это конспективное, концентрированное введение в электросинтез органических соединений. Книга может быть использована и как справочное пособие, однако в этом случае желательно было бы расширить таблицы, ввести диаграммы, чтобы книга была полезной и тем специалистам, которые более или менее уже знакомы с основами органического электросинтеза. Монографию И. Фольке и Ф. Лишки можно использовать и как хороший учебник, ибо лаконично, но удачно изложены главные принципы рассматриваемой отрасли.

Ряд методологических положений книги иллюстрируется примерами из химии гетероциклических соединений, например одноэлектронное электровосстановление дикатионов дипиридила, реакция нитронов с производными 1,4-дигидропиридинов, электрохимическое метоксилирование 1-(2-фурил)этилацетата, электролиз 9-(2-йодфенил)акридина при различных потенциалах. В описательной же части книги приводятся, например, реакции окисления тетрагидрофурана в 4-бутанолид, окисление дигианов ртутными солями, электросинтез тетрагидрохинолинов, превращение 1-карбметоксипиперидина в 3-пиридинальдегид. Среди анодных окислений гетероциклов особое внимание уделяется метоксилированию, ацетоксилированию и гидроксильрованию фурана и его замещенных, равно как и соответствующим реакциям родственных пятичленных гетероциклов (пиррола, тиофена). Рассматриваются процессы восстановительного отщепления хлора от галогенированных тиофенов и пиридинов, а также отщепление цианогруппы от гетероциклических нитрилов, получение 1,4-дигидро-1,4-дигидропиразина при катодном восстановлении пиразина в присутствии уксусного ангидрида и др. В разделе непрямых анодных окислений рассматривается пример окисления восстановленной формы NAD в NADH^+ , действующей как коэнзим в ряде окислений, катализируемых ферментами, например при восстановлении гидроксиацетона, которое в присутствии дрожжей протекает в виде «электромикробного» процесса стереоспецифически с образованием (R)-1,2-пропандиола. Эти и другие примеры говорят о том, что авторы пытались «соорудить мост» между двумя дисциплинами — электрохимией и органическим синтезом, мост, возможно, узкий, но, несомненно, полезный для пользующихся им. Книгу можно рекомендовать химикам-гетероциклистам.

Ян Страднь