

Redukční činidla v organické chemii.

K běžně používaným redukčním činidlům patří vodík, uhlík, oxid uhelnatý, SnCl_2^{*6} a některé kovy (kovy alkalické a kovy alkalických zemin, dále zinek, hliník, někdy železo, cín). Tyto látky se používají zejména v oblasti anorganických reakcí.

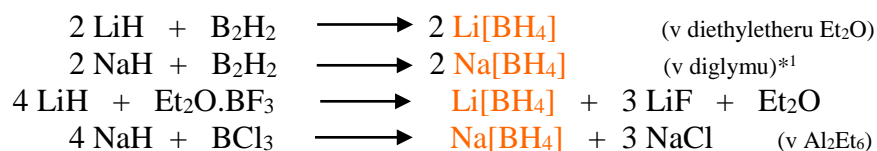
Mezi novější účinná redukční i hydrogenační činidla dnes patří jednak *organokovová činidla* (alkyllithná činidla, RLi , a Grignarova činidla, RMgX) a *komplexní hybridy kovů*. Níže jsou blíže popsány komplexní hybridy kovů a Grignarova činidla.

Komplexní hybridy kovů.

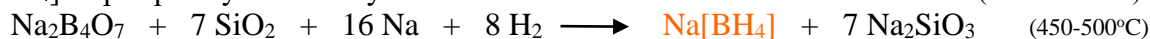
Ze skupiny komplexních hydridů kovů se jako redukční činidla používají hlavně *hydridoboritany* (též hydroboráty) a *hydridohlinitany*. K nejdůležitějším konkrétním činidlům patří *tetrahydridoboritan lithný* $\text{Li}[\text{BH}_4]$ a *sodný* $\text{Na}[\text{BH}_4]$ a dále *tetrahydridohlinitan lithný* $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ a *sodný* $\text{Na}[\text{AlH}_4]$.

Tetrahydridoboritan lithný $\text{Li}[\text{BH}_4]$ a sodný $\text{Na}[\text{BH}_4]$

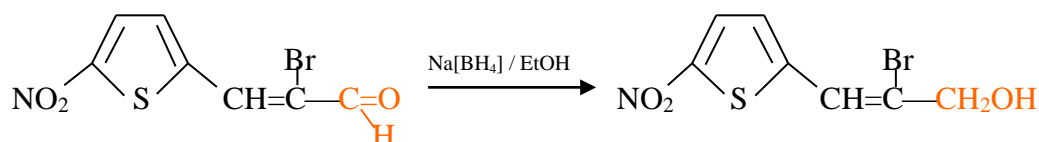
Obě sloučeniny se dají připravit přímou reakcí hybridu kovu MH s diboranem B_2H_2 nebo s halogenidem boru BX_3 v přítomnosti vhodného rozpouštědla, jehož volba ovlivňuje výtěžek reakce



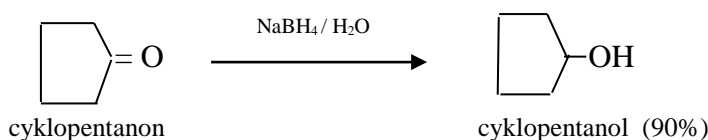
$\text{Na}[\text{BH}_4]$ se pro průmyslové účely získává hlavně tzv. *borosilikátovou metodou* (98% účinnost)



Tato nukleofilní činidla se vyznačují některými vlastnostmi – jedná se pevné bezbarvé sloučeniny, které se při vyšších teplotách se rozkládají ($\text{Li}[\text{BH}_4]$ nad 380°C , $\text{Na}[\text{BH}_4]$ nad 600°C). Jsou rozpustné ve vodě, kapalném amoniaku NH_3 , v aminech, etherech ($\text{Li}[\text{BH}_4]$) a polyetherech, např. *1 ($\text{Na}[\text{BH}_4]$). Jsou značně reaktivní, mají značné použití v preparativní i průmyslové praxi. Obě činidla se používají v organické syntéze k redukčním organických sloučenin, dále při zpracování dřeva na bělení dřevité kaše a od 60. let 20. stol. k bezproudovému pokovování kovových i nekovových předmětů, např. plastů. Vyznačují se rozdílnou *silou redukčních schopností* a tudíž i selektivitou redukovat různé, zejména organické funkční skupiny. Tetrahydridoboritan lithný $\text{Li}[\text{BH}_4]$ je silnější red. činidlo, redukuje estery karboxylových kyselin nebo aldehydy až na primární alkoholy. Tetrahydridoboritan sodný $\text{Na}[\text{BH}_4]$ je slabší redukční činidlo, redukuje aldehydy, anhydridy a chloridy karb. kys. na prim. alkoholy, příp. ketony na alkoholy sek. Neredukuje skupiny $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, estery. Např. ve sloučenině obsahující skupinu $-\text{NO}_2$ a skupinu aldehydickou $-\text{C}=\text{O}$ se redukuje pouze skupina aldehydická, nitroskupina redukci nepodléhá. (není napadena ani skupina $-\text{Br}$, ani olefinická vazba ani thiofenový kruh).



Redukcí cyklopentanonu vzniká sekundární alkohol – cyklopentanol



Tetrahydridohlinitan lithný a sodný Li[AlH₄], příp. Na[AlH₄]

se připravují reakcí



Na[AlH₄] vzniká reakcí

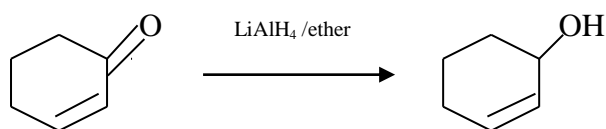
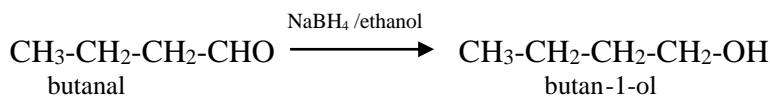


a podvojnou záměnou s LiCl se přeměňuje na lithnou sůl (viz výše).

Obě sloučeniny mají redukční schopnosti. Z hlediska využití jednoznačně převládá **Li[AlH₄]**. Je to našedivělá, práškovitá, na suchém vzduchu stálá krystalická látka. Je mnohem reaktivnější než NaBH₄. Prudce reaguje s vodou a při zahřívání nad 120°C se explozivně rozkládá. Práce s ním vyžaduje značnou opatrnost. Je dobře rozpustná v etheru a THF, a obvykle se v tomto roztoku používá. Je všestranně používaným redukčním a hydrogenačním činidlem jak anorganických, tak i organických sloučenin.

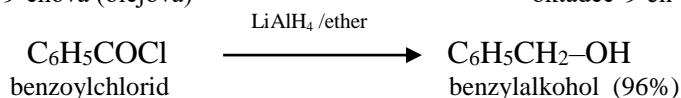
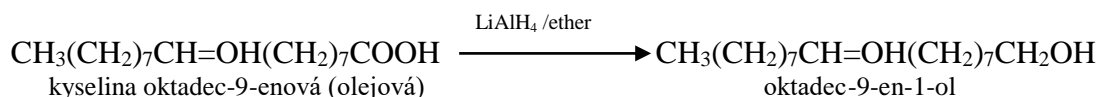
Velký význam má **Li[AlH₄]** v organické syntéze. Bylo zjištěno, že reaguje s více než 60 funkčními skupinami. Redukuje např. alkyne na alkeny, R-X na R-H (ne aryl), *aldehydy, karboxylové kyseliny, acylchloridy a estery kyselin na prim alkoholy, ketony na sekundární alkoholy*, chinon na hydrochinon, sulfochloridy R-SO₂X na thioly R-SH, nitrosloučeniny R-NO₂ a N-alkyl(aryl)hydroxylaminy na prim. aminy R-NH₂, *nitrily na prim. aminy, amidy karb. kys. RCONH₂ na prim., sek., příp. terc. aminy*, aromatické nitrosloučeniny Ar-NO₂ na azosloučeniny Ar-N=N-Ar. Vznikající adiční meziprodukty je vždy nutné hydrolyzovat v kyselém prostředí. Např.

- redukcí butanalů vzniká butan-1-ol (88%), redukcí cyklohex-2-enonu vzniká cyklohex-2-en-1-ol (94%), redukcí kyseliny oktadec-9-enové (olejové) vzniká prim. alkohol oktadec-9-en-1-ol (87%) nebo redukcí benzoylchloridu vzniká benzylalkohol

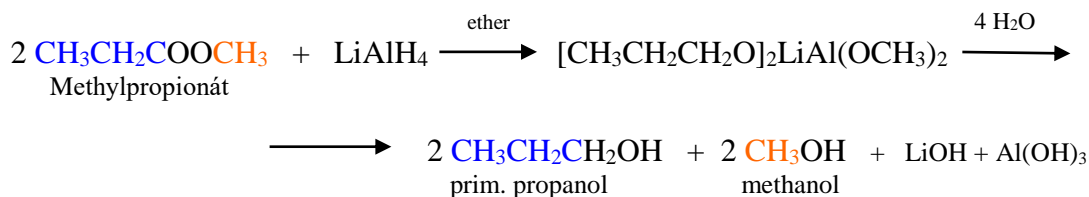


cyklohex-2-enon

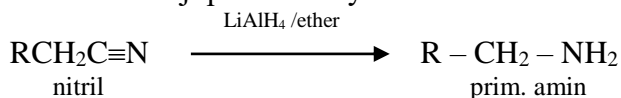
cyklohex-2-en-1-ol



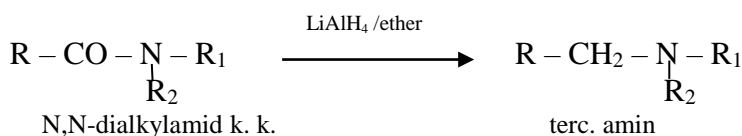
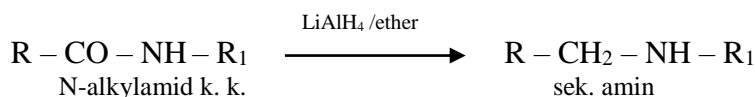
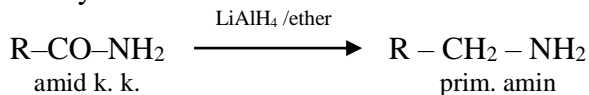
- redukcí methylesteru kyseliny propionové vzniká po hydrolyze primární propanol a methanol, dále LiOH a Al(OH)₃



- redukcí nitrilů vznikají prim. aminy



- redukcí amidů karboxylových kys. RCONH₂ vznikají (podle povahy amidu) prim., sek., příp. terc. aminy

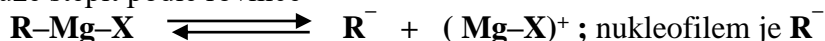


V současné době je $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ často nahrazován selektivnějšími hydridoboritany $[\text{BH}_4]^-$ a od 70. let 20. stol. lacinějšími a bezpečnějšími organokovovými hydridy. Jsou to zejména organohlinitá činidla $\text{Bu}'_2\text{AlH}$, $\text{Na}[\text{AlEt}_2\text{H}_2]$ a $\text{Na}[\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2\text{H}_2]$, kde $\text{Et} \equiv \text{ethyl} - \text{CH}_2-\text{CH}_3$, $\text{Bu}' \equiv \text{izobutyl} - \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Me} \equiv \text{methyl} - \text{CH}_3$. Tyto sloučeniny mají kromě toho velké použití při katalytické polymeraci, proto se vyrábějí ve velkém měřítku (až 200 tun ročně).

Grignardovy sloučeniny.

Grignardovo^{*3} činidlo – pojem

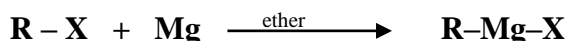
Pod pojmem **Grignardovo^{*3} činidlo** rozumíme každou sloučeninu obecného složení $\text{R}-\text{Mg}-\text{X}$ nebo $\text{R}'-\text{Mg}-\text{X}$, tj. alkyl(aryl)magnesiumhalogenid, kde R je alifatický nebo R' aromatický radikál a X je halogen. Jsou to organické sloučeniny hořčíku a patří do skupiny organokovových látek. Organokovové sloučeniny, a organické sloučeniny hořčíku zvláště, jsou silná nukleofilní činidla. Uhlíkový atom radikálu R je vázán na hořčík polární vazbou, která se může štěpit podle rovnice



Tyto sloučeniny, jedny z mnoha organokovových sloučenin, byly podrobně prozkoumány a jako redukční činidla mají značné použití při přípravě rozličných organických sloučenin zejména v preparativní organické chemii.

Grignardovo činidlo – příprava

Grignardovy sloučeniny (činidla) se mohou připravovat několika způsoby. Nejběžnější a nejvíce používaný způsob je založen na přímé reakci kovového hořčíku a alkyl- či arylhalogenidu $\text{R}-\text{X}$, které ve vhodném bezvodém rozpouštědle (zpravidla vysušený diethylether, někdy tetrahydrofuran (THF^{*1}), dimethylanilin nebo pyridin) reagují podle rovnice



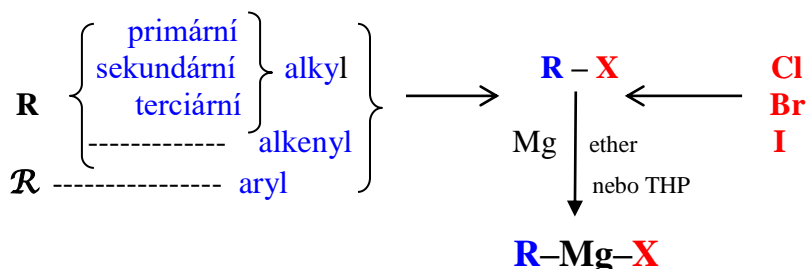
To, jak snadno lze G. č. připravit závisí na

- a) povaze halogenu,
- b) na struktuře uhlovodíkového zbytku, a
- c) na kvalitě hořčíku a rozpouštědla.

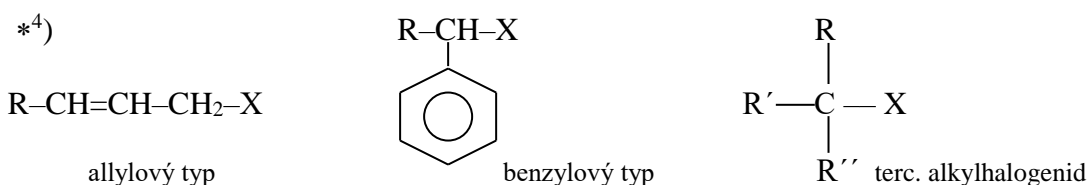
ad a) Halogenem může být Cl, Br i I. Nejsnáze reagují bromidy a jodidy, méně snadno chloridy. **Bromidy** se nejčastěji používají při přípravě G. č. z primárních halogenidů, **chloridy** se používají pro přípravu G. činidel allylového typu* $R-CH=CH-CH_2-X$, benzylového typu* $C_6H_5-CHX-R$ a také při získávání G. č. ze sekundárních a terciárních halogenidů.

ad b) Z hlediska povahy uhlovodíkového zbytku reagují alkylhalogenidy snadněji než arylhalogenidy. Velmi snadno reagují halogenidy allylového typu, benzylového typu a halogenidy s halogenem vázaným na terciárním uhlíku. Aromatické halogenidy vinylového typu* $R-CH=CH-X$ jsou reaktivnější než alifatické halogenderiváty stejného typu.

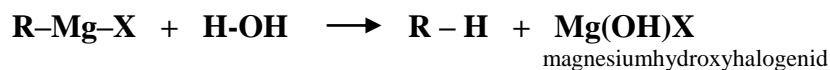
ad c) Primární, sekundární i terciární alkylhalogenidy reagují snadno už v prostředí vysušeného diethyletheru, pomaleji reagují v prostředí etheru, avšak lépe v prostředí THF reagují alkenyl- a arylhalogenidy. Za stejných podmínek je možné připravit G. č. z aromatických halogenidů vinylového typu, které jsou reaktivnější než alifatické. Kvalitu připraveného činidla i výtěžek při přípravě ovlivňuje do značné míry také čistota a úprava použitého hořčíku.



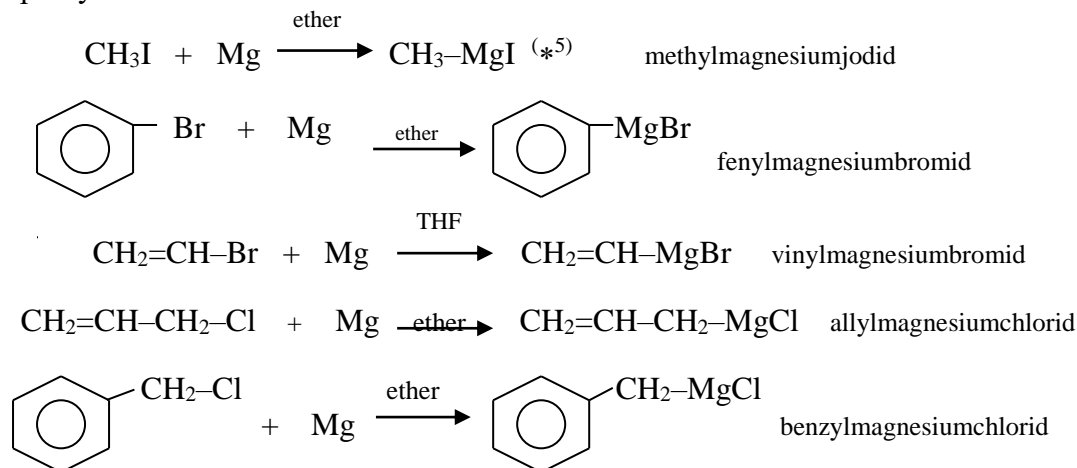
Schematický zápis vzniku Grignardova činidla



Grignardovy sloučeniny $R-Mg-X$ se vůbec z bezvodého roztoku neizolují a zpracovávají se ihned dále. Bezvodé prostředí je nutné, neboť jinak dochází k hydrolyze



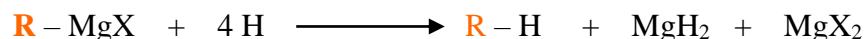
Příklady přípravy:



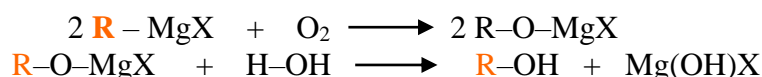
Grignardovo činidlo – reakce

Mezi nejznámější a časté reakce G. č. patří:

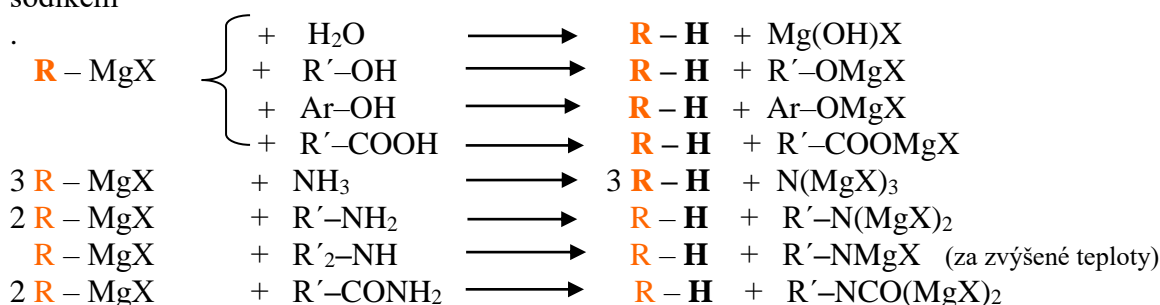
a) *reakce s vodíkem* – vzniká příslušný **uhlovodík R-H**, hydrid hořčíku a halogenid hořečnatý



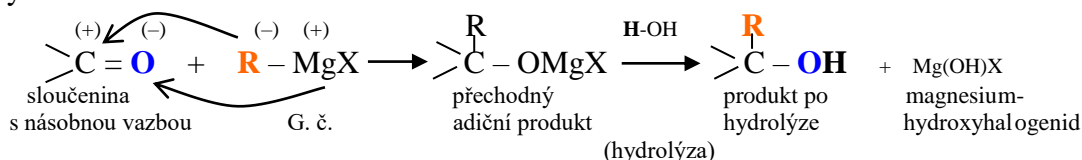
b) *reakce s kyslíkem* – vznikají přechodně alkoxymagnesiumhalogenidy, které dále s vodou hydrolyzují na *alkohol*, příp. fenol **R-OH** a na magnesiumhydroxyhalogenid.



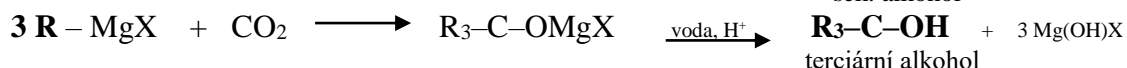
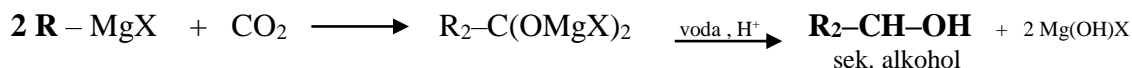
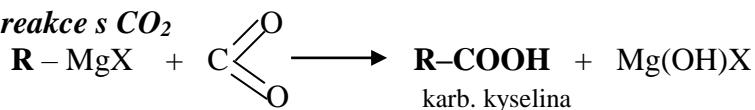
c) *štěpení vazby O-H nebo N-H* – vzniká **uhlovodík R-H**, kde R je z G.č. Tento typ reakce probíhá ve všech sloučeninách, nichž je aktivní vodík, tj. uvolňuje se při reakci s kovovým sodíkem



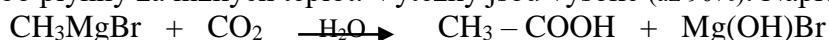
d) *adice na nesymetrické násobné vazby* typu C=O, C=N, C≡N a N=O, které jsou velmi reaktivní. Princip těchto reakcí spočívá nejdříve na adici G. č. na násobnou vazbu a poté na hydrolyze vzniklého produktu. Při adici se radikál G. č. (jako anion) aduje na uhlík násobné vazby, zbytek G. č. tj. skupina MgX (jako kation) se váže na druhý atom násobné vazby (O nebo N). Vzniklý komplex není ve vodném prostředí stálý a proto se hydrolyzou rozkládá na produkty



• *reakce s CO₂*



Praktický význam má hlavně první reakce (zv. karboxylace G. č.), avšak pouze tehdy, je-li CO₂ tuhý nebo plynný za nízkých teplot. Výtěžky jsou vysoké (až 90%). Např.



Za normálních podmínek reakce probíhá s nižším výsledkem a reakcí s dalšími (dvěma) molekulami G. č. vzniká až terciární alkohol.

Literatura:

1. N.N.Greenwood, A. Earnshaw: CHEMIE PRVKŮ, svazek 1, str. 207 a další a str.277 a další.
2. Červinka, Dědek, Ferles: Organická chemie, vydalo SNTL, Bratislava a Praha 1969.
3. O. Červinka a kol.: Chemie organických sloučenin (díl první), SNTL, Praha 1985.
4. J.Řehoř a kol.: Organická chemie, 2. upravené vydání, Státní zemědělské nakl., Praha, 1973
5. John McMurry: Organická chemie, 6. edice 2004, český překlad vydalo nakladatelství VITIUM, 2007
6. V. Šrámek, L.Kosina: Chemické výpočty a reakce, vydalo nakladatelství ALBRA, Úvaly u Prahy, 1996
7. M. Ledvina, A. Stoklasová: Kompendium středoškolské chemie, vydalo nakladatelství VOTOBIA, Olomouc, 1997