

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра органической, биоорганической и медицинской химии

А. А. Данилин, П. П. Пурыгин

ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Утверждено редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия*

Самара
Издательство «Самарский университет»
2015

УДК 547
ББК 24.2
Д18

Рецензенты : д-р хим. наук, доц. Д. В. Пушкин,
д-р хим. наук, проф. И. К. Моисеев

Данилин, А. А.

Д18 Окисление органических соединений : учебное пособие / А. А. Данилин,
П. П. Пурьгин. – Самара : Изд-во «Самарский университет», 2015. – 32 с.

Тема «Окисление органических соединений» является обязательной составной частью общего лабораторного практикума у студентов-химиков, изучающих дисциплину «Органическая химия». В данном учебном пособии собраны из различных литературных источников и систематизированы сведения, связанные со спецификой окислительных процессов с участием органических субстратов. Представленный материал изложен в лаконичной форме, но с освещением всех необходимых для понимания темы вопросов, что, на наш взгляд, позволит студентам существенно сэкономить время при самостоятельной подготовке к сдаче допусков к лабораторным работам и оформлению отчета.

Предназначено студентам 3 курса химического факультета университетов, а также магистрантам.

УДК 547
ББК 24.2

© Данилин А. А., Пурьгин П. П.,
2015
© ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет», 2015

Публикуется в авторской редакции
Титульное редактирование *Л. А. Кнохиновой*
Компьютерная верстка, макет *Н. П. Бариновой*

Подписано в печать 10.11.2015. Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.
Усл.-печ. л. 1,86; уч.-изд. л. 2,0. Гарнитура Times. Тираж 100 экз. Заказ № 2684.
Издательство «Самарский университет» 443011, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

Тел. 8 (846) 334-54-23.

Отпечатано на УОП СамГУ.

СОДЕРЖАНИЕ

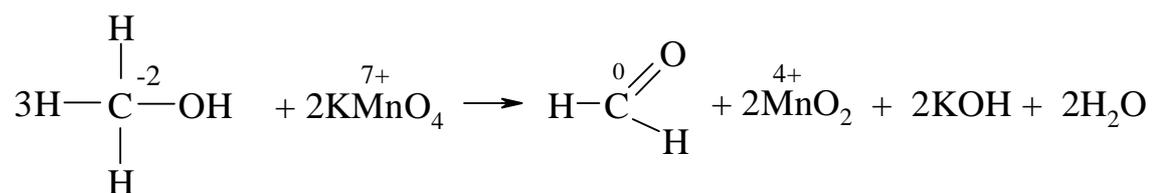
Общие представления об окислении органических соединений.....	4
Окисление кислородом воздуха.....	7
Окисление перманганатом калия.....	12
Окисление соединениями шестивалентного хрома.....	14
Окисление азотной кислотой.....	16
Окисление двуокисью селена.....	17
Окисление иодной кислотой.....	18
Окисление тетраацетатом свинца.....	19
Окисление озоном.....	19
Особенности окисление моно- и полиядерных аренов.....	26
Идентификация.....	31
Библиографический список.....	32

ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ОКИСЛЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Реакции окисления широко используются в органической химии как для получения различных кислородсодержащих соединений, так и для определения строения органических веществ.

Процессы, сопровождающиеся отнятием от субстрата электронов, называют окислением. В этих реакциях окислителями являются соединения, обладающие большим сродством к электрону (электрофильностью), а субстратами – соединения, имеющие склонность к отдаче электронов (нуклеофильность).

При окислении органических соединений полной передачи электронов и соответственно изменения валентности атомов углерода не происходит. Это кажущееся противоречие объясняется тем, что меняется степень окисления этого элемента благодаря смещению электронной плотности от атома углерода к окислителю, что и учитывается при составлении электронного баланса:

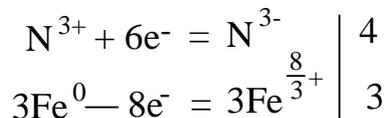
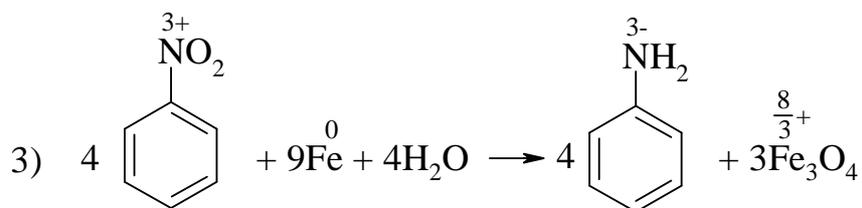


Таким образом, **окислением в органической химии называют процессы, сопровождающиеся введением в молекулу атома(ов) с большей электроотрицательностью, по сравнению с углеродом, в результате замещения или присоединения, или же удалением одной или нескольких молекул водорода.**

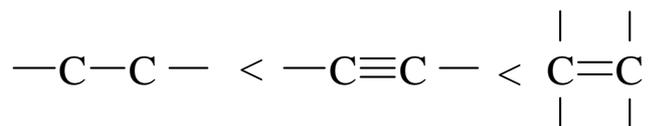
При определении коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций удобно пользоваться расчетной схемой, основанной на формальном представлении о степени окисления атомов, входящих в состав соединения.

Под степенью окисления атома подразумевают заряд, которым обладал бы атом, если бы электронная пара ковалентной связи была бы полностью смещена к наиболее электроотрицательному атому, участвующему в образовании этой связи, то есть если рассматривать все ковалентные полярные связи как ионные.

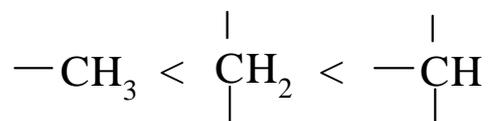
При определении степени окисления связи между атомами одного и того же элемента в расчет не принимаются. Поэтому численно степень окисления может быть не равна валентности элемента.



Склонность к окислению органических соединений в значительной степени зависит от строения субстрата. Имеющиеся экспериментальные данные позволили сделать выводы об относительной легкости протекания реакции для различных классов соединений:



а также в ряду одного класса:



Специфичность окисления различных органических соединений настолько зависит от строения, что другие факторы (температура, перемешивание, растворитель и т. д.) не являются определяющими. Поэтому для данного метода органического синтеза практически невозможно подобрать общие условия получения одних и тех же продуктов из разных субстратов. Однако направление и интенсивность действия окислителя на органические соединения зависят от характера окисляемого вещества, природы окислителя, температуры, pH среды и т. д. Так, например, при окислении анилина хромовой кислотой образуется хинон, перманганатом калия в кислой среде – анилиновый черный, перманганатом калия в нейтральной или щелочной среде – азобензол и нитробензол. Окисление проводится в большинстве случаев в водной или уксуснокислой среде.

Наиболее распространенными окислителями являются вещества с сильно выраженными электрофильными свойствами: азотная кислота, кислород, озон и пероксидные соединения (пероксид водорода, пероксиды металлов, неорганиче-

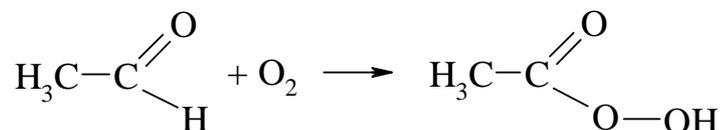
ские и органические надкислоты), сера, диоксид селена, хлор, бром, кислородные кислоты галогенов и их соли (гипохлориты и гипобромиты, хлорная кислота, иодная кислота и т. д.). К эффективным окислителям относятся соединения металлов в высших степенях окисления: соединения железа (III), перманганат калия, диоксид марганца, хромовая кислота и ее ангидрид, диоксид и тетраацетат свинца, ионы Ag^+ и Cu^{2+} и др.

ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

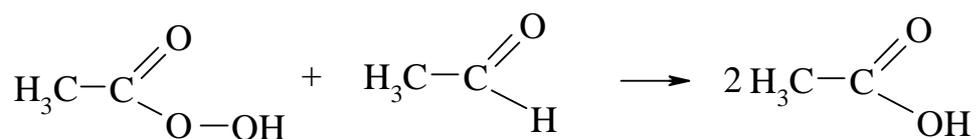
Этот метод нашел широкое применение при окислении углеводородов. Кислород воздуха является наиболее доступным и дешевым окислителем.

Предельные углеводороды очень устойчивы к действию таких сильных окислителей, как перманганат калия и хромовая смесь. Окисление их проводят кислородом воздуха при повышенной температуре. Низшие парафины окисляются в газовой фазе ($350\text{--}400^\circ\text{C}$), образуя смесь низших спиртов, альдегидов, кетонов и кислот. Этот метод применяется в технике для получения формальдегида.

Многие жирные и ароматические альдегиды окисляются при стоянии на воздухе, причем в качестве промежуточных продуктов образуются соединения перекисного характера (надкислоты):



Надкислоты, вступая в реакцию с исходным альдегидом, образуют кислоты:

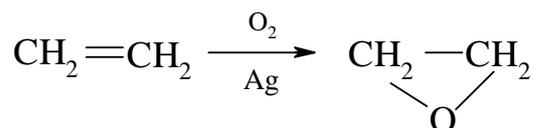


Этот метод применяется в технике для окисления уксусного альдегида в уксусную кислоту.

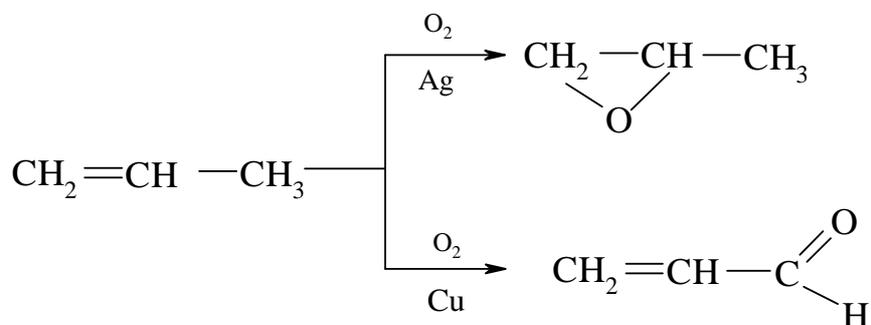
За последнее время все большее значение приобретает окисление органических соединений кислородом воздуха в присутствии катализаторов. На нем основаны многие крупные производства основного органического синтеза. Катализаторами процесса являются окислы металлов и их соли, наиболее активны в этом отношении соли жирных и нафтеновых кислот с металлами с переменной валентностью (Pb, Mn, Cu). Иногда окисление проводят в газовой фазе при атмосферном или повышенном давлении.

При окислении высших парафинов в присутствии двуокиси марганца при 100–160°С образуется сложная смесь, в которой преобладают высшие жирные кислоты. Эти окислительные процессы применяются в промышленности. Из образующейся смеси кислот выделяют кислоты $C_{16}H_{32}O_2$ — $C_{18}H_{36}O_2$ и из них далее получают мыла.

Каталитическое окисление непредельных углеводородов применяется для получения α -окисей. Окисление этилена кислородом воздуха над мелкодробленым серебром при 270–290°С приводит к образованию окиси этилена:

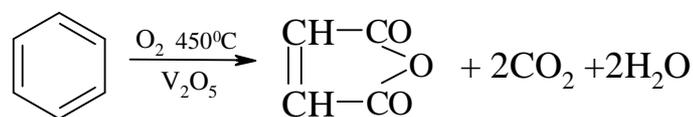


Направление реакции зависит от природы катализатора:

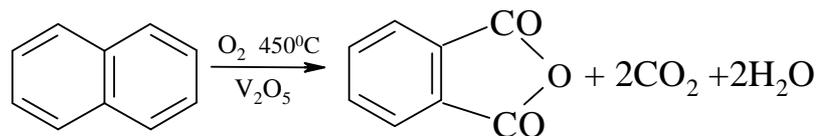


Алициклические углеводороды окисляются воздухом в жидкой фазе (140–150°С) в присутствии солей кобальта или марганца. Из циклогексана получается циклогексанол и циклогексанон в почти равных количествах.

Ароматические углеводороды очень стойки по отношению к различным окислителям, но кислород воздуха в присутствии V_2O_5 окисляет бензол в малеиновый ангидрид с хорошим выходом:

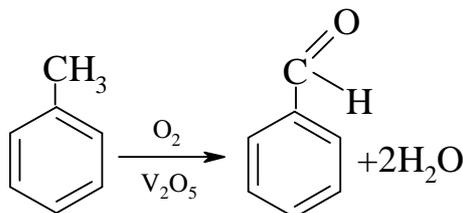


а нафталин — во фталевый ангидрид:



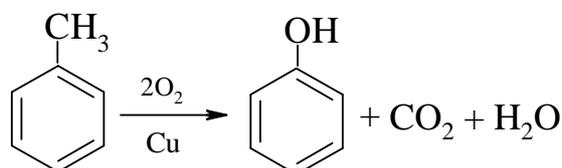
Большое практическое значение имеет каталитическое окисление ароматических углеводородов с боковой цепью. При пропускании паров толуола и

других гомологов бензола в смеси с кислородом над V_2O_5 при $400-500^\circ C$ образуются соответствующие альдегиды:

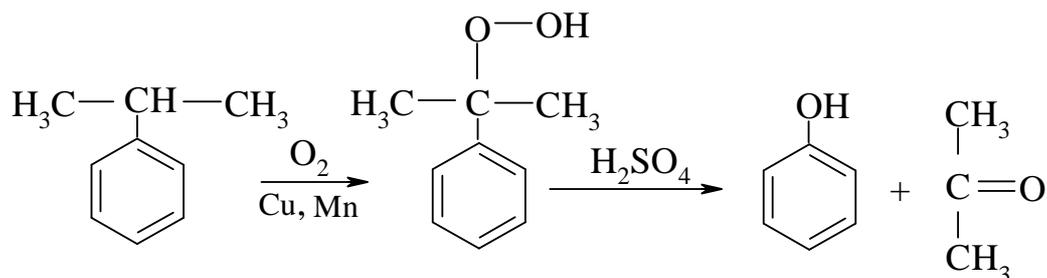


Если реакцию окисления проводить в присутствии щелочей при $210^\circ C$ и повышенном давлении, толуол и этилбензол окисляются в бензойную кислоту.

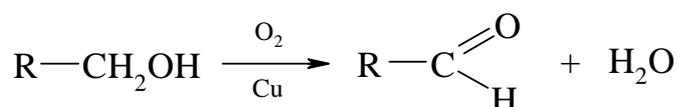
Перспективным методом получения фенола является окисление толуола кислородом воздуха при $220-250^\circ C$ в присутствии медного катализатора:

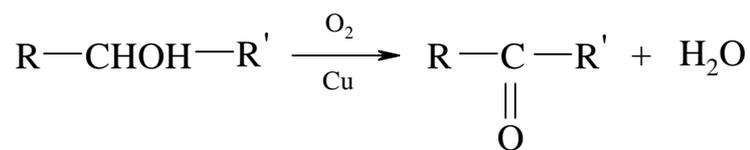


В настоящее время для получения фенола используется жидкофазное окисление кумола кислородом воздуха в присутствии медных или марганцевых катализаторов. Образующуюся гидроперекись кумола разлагают серной кислотой на фенол и ацетон (*реакция Удриса-Сергеева-Кружалова*):

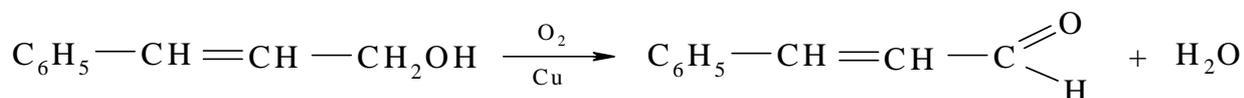


При пропускании паров спирта в смеси с воздухом над металлическими катализаторами (Cu, Zn) при высокой температуре ($450-600^\circ C$) происходит образование альдегидов и кетонов:

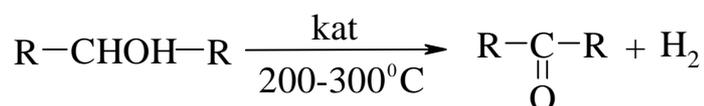
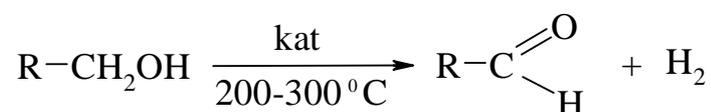




При этом двойная связь может не затрагиваться:

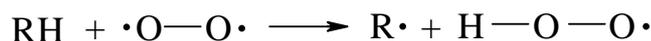


В настоящее время наряду с окислением широко применяется каталитическое дегидрирование спиртов:



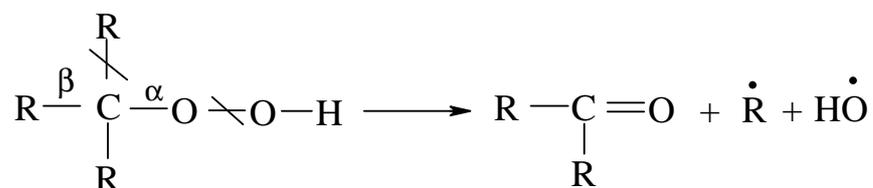
В качестве катализаторов используются свежевостановленные металлы в мелкораздробленном состоянии (Ni, Cu, Ag, Pt, Pd) при более низкой температуре (200–330 °C).

Окисление представляет собой радикальную цепную реакцию, в процессе которой образуются гидроперекиси:

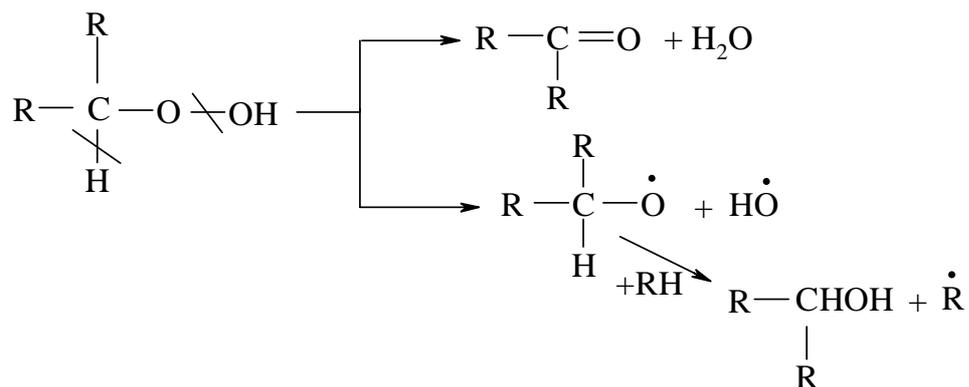


Действие кислорода направляется преимущественно на третичный атом углерода, затем на вторичный и, наконец, на первичный. Гидроперекиси, в зависимости от строения углеводородного радикала и условий проведения окисления, разлагаются различно. Распад гидроперекисей сопровождается разрывом связи между кислородными атомами и образованием спиртов, альдегидов и кетонов.

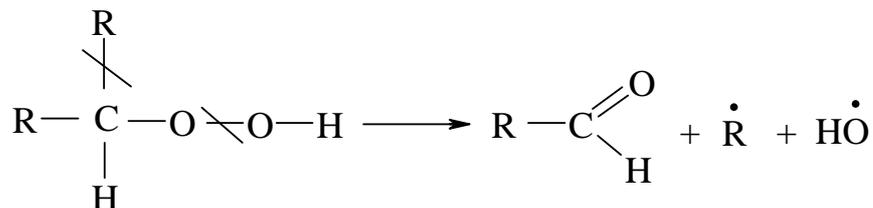
При разложении гидроперекисей третичных алкилов отщепляется один из радикалов при третичном углеродном атоме и образуется кетон:



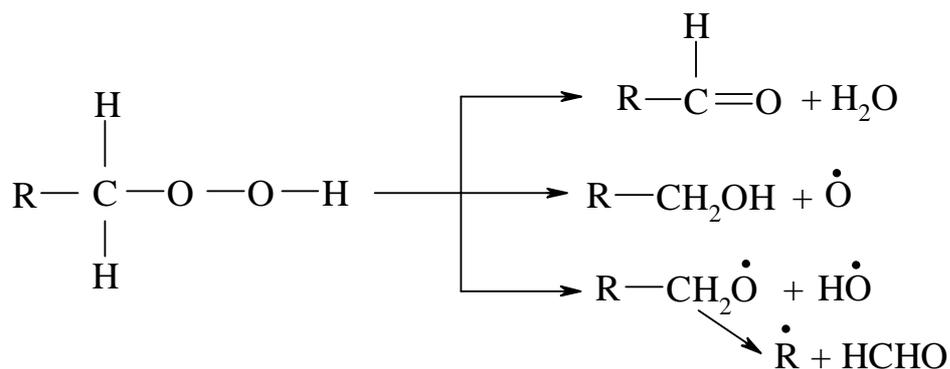
Разложение гидроперекисей вторичных алкилов может протекать различно, в зависимости от условий. При низкой температуре они дают кетоны или спирты:



При высокой температуре образуются преимущественно альдегиды:

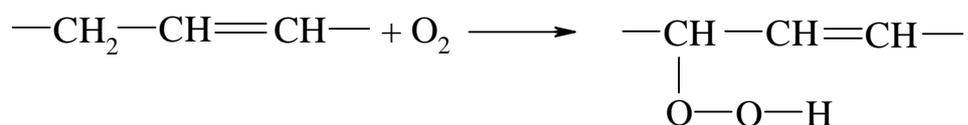


Гидроперекиси первичных алкилов разлагаются подобным же образом:



Первичные продукты окисления могут претерпевать дальнейшее окисление и превращаться в карбоновые кислоты.

В алкенах группа $-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ возникает у углеродного атома, связанного с этиленовой группировкой:



В ароматических углеводородах, содержащих боковую цепь, группа $-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ образуется у α -углеродного атома боковой цепи. Причиной этому является большая скорость образования промежуточно образующегося радикала бензильного типа вследствие его резонансной стабилизации.

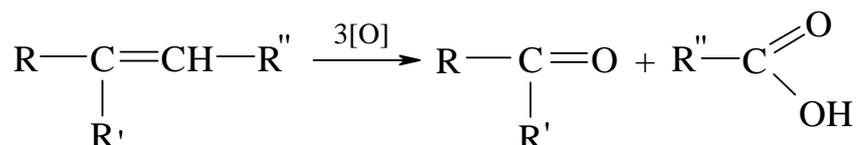
ОКИСЛЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ

Наиболее часто применяемым окислителем органических соединений является перманганат калия, окислительная способность которого зависит от среды. Для окисления применяют водные растворы перманганата калия различной концентрации в нейтральной, кислой или щелочной средах.

Окисление в кислой среде. Наиболее сильно окислительные свойства перманганата калия выражены в кислой среде. Чаще всего реакцию ведут в присутствии серной кислоты. Для подсчета количества окислителя можно использовать следующее расчетное уравнение:



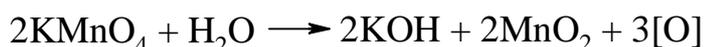
При проведении реакции в кислом растворе происходит окислительное расщепление непредельных соединений и в зависимости от их строения получаются кетоны, кислоты или углекислый газ:



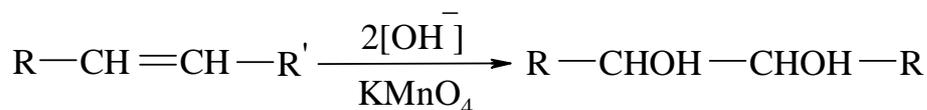
Этот метод дает возможность получать кетоны и карбоновые кислоты из непредельных углеводородов, а также устанавливать их строение.

Окисление в нейтральной или щелочной среде. Один из наиболее общепринятых методов окисления органических соединений – окисление в щелочной среде. Щелочную среду создает образующееся во время реакции едкое кали, а в некоторых случаях специально добавленная щелочь. Нейтральная реакция среды достигается нейтрализацией едкого кали.

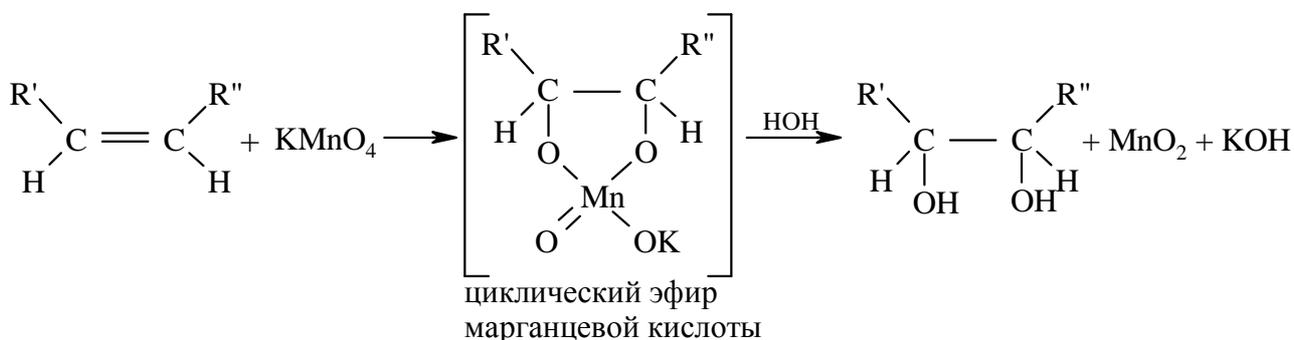
Для подсчета количества окислителя можно использовать следующее расчетное уравнение:



При действии марганцевокислого калия в нейтральном или щелочном разбавленном водном растворе на этиленовые углеводороды получаются α -гликоли:



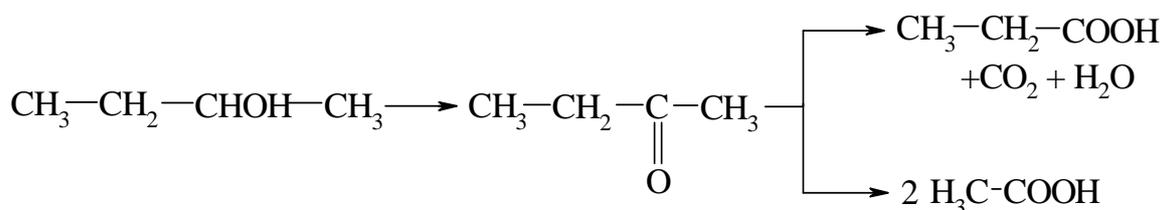
Эта реакция была открыта Е. Е. Вагнером и используется в аналитической химии как одна из качественных реакций на кратную связь. Первоначально при окислении алкенов перманганатом калия образуется циклический эфир марганцевой кислоты, который немедленно гидролизуется до вицинального диола:



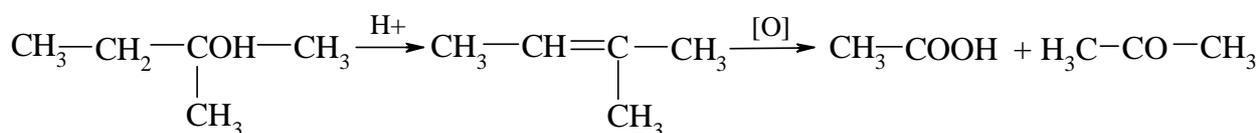
Циклический эфир марганцевой кислоты как интермедиат никогда не был выделен, однако его образование следует из экспериментов с меченым ^{18}O перманганатом калия. К. Вайберг с сотрудниками (1957 г.) показали, что оба атома кислорода в гликоле оказываются мечеными при окислении алкена $\text{KMn}^{18}\text{O}_4$. Это означает, что оба атома кислорода переходят от окислителя, а не из растворителя – воды, что находится в хорошем соответствии с предлагаемым механизмом.

Марганцевокислый калий применяют для окисления боковых цепей в ароматических и гетероциклических соединениях до карбоксильной группы. В большинстве случаев карбоновые кислоты менее растворимы в воде, чем их щелочные соли. Поэтому их можно выделить, подкисляя щелочной раствор, образующийся после окисления. В лаборатории реакции окисления используются главным образом для получения альдегидов, кетонов и кислот из соответствующих спиртов.

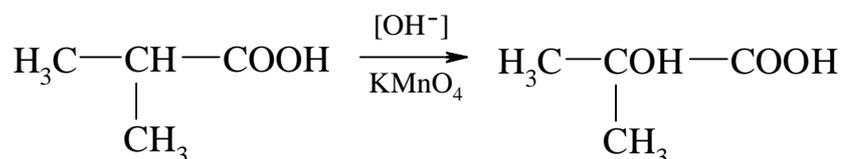
Перманганат калия окисляет до кислот первичные спирты, а также кетоны, образующиеся из вторичных спиртов:



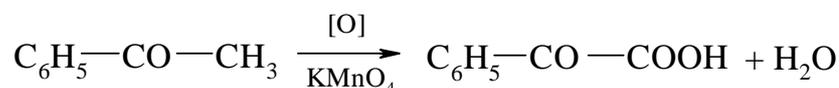
Третичные спирты устойчивы к окислению в нейтральном или щелочном растворе марганцевокислого калия. Их окисление производят в кислой среде. В этих условиях происходит дегидратация спирта и образующийся при этом этиленовый углеводород подвергается действию окислителя. Окисление сопровождается разрывом углеродной цепи и образованием кислот и кетонов, содержащих меньшее число атомов углерода, чем исходный спирт.



Окисление жирных кислот в α -оксикислоты удается только в том случае, если кислота содержит третичный атом углерода. При действии на эти соединения перманганатом калия в щелочной среде главным продуктом реакции являются α -оксикислоты. Так, например, из изомасляной кислоты можно получить α -оксиизомасляную кислоту:



Разбавленным раствором перманганата калия при низкой температуре можно окислить метильную группу в ароматических метилкетонах:



ОКИСЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЯМИ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА

В лаборатории часто применяют для окисления хромовый ангидрид и хромовую смесь.

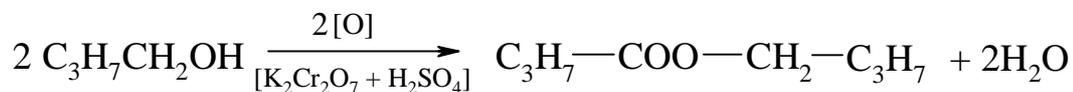
Хромовый ангидрид обычно растворяют в уксусной кислоте, бихроматы – в разбавленной серной кислоте. В качестве растворителя для органических соединений рекомендуется ледяная уксусная кислота. Окисление проводят как на

холоду, так и при нагревании. Окрашивание реакционной смеси в зеленый цвет указывает на окончание реакции. Для подсчета количества окислителя можно использовать следующие расчетные уравнения:

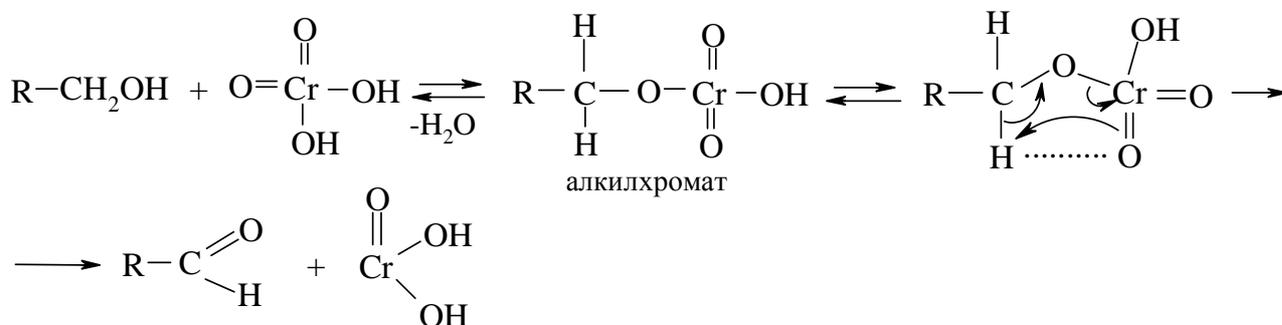


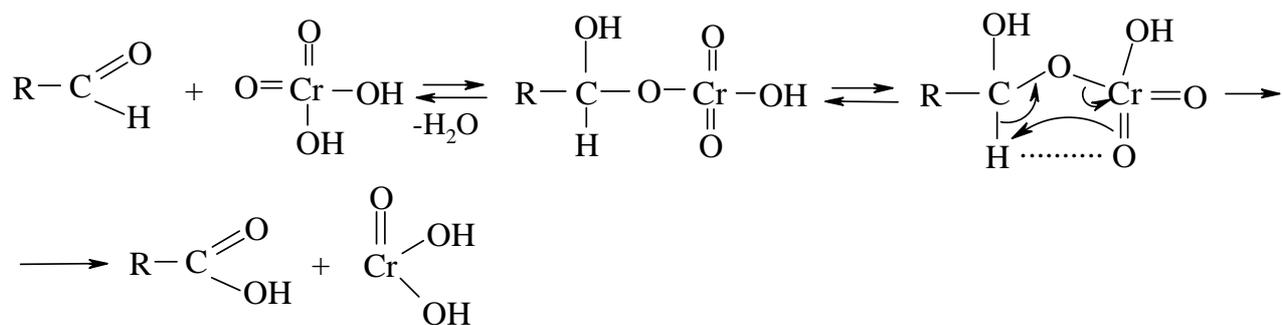
Хромовый ангидрид применяют, например, для окисления антрацена в антрахинон, трифенилметана в трифенилкарбинол.

Бихромат натрия или калия в растворе, подкисленном серной кислотой, широко используется для окисления первичных и вторичных спиртов. В результате окисления первичные спирты превращаются в альдегиды, вторичные в кетоны. Чтобы предотвратить превращение альдегидов во время синтеза в кислоты, необходимо удалять альдегиды по мере образования из сферы реакции. При действии на первичные спирты избыточного количества бихромата и серной кислоты, наряду с кислотами, образуются и сложные эфиры. Это объясняется этерификацией исходного спирта кислотой, образующегося при его окислении. Например, из бутилового спирта, наряду с масляной кислотой, получается бутиловой эфир масляной кислоты:



Для окисления первичных спиртов до альдегидов и альдегидов до соответствующих карбоновых кислот пригодны все окислители, которые способны превращать спирты в альдегиды. При окислении спирта и альдегида хромовой кислотой происходят следующие превращения:





Первичные спирты лучше окислять перманганатом калия в щелочной среде, так как в кислой среде промежуточно образующийся альдегид легко переходит в ацеталь, что сказывается на выходе. Если соединение содержит спиртовую и альдегидную группы (альдозы), то альдегидную группу можно избирательно окислить аммиачным раствором оксида серебра. Для одновременного окисления альдегидной и кетонной групп применяют разбавленную азотную кислоту ($\rho = 1,15 \text{ г/см}^3$).

Для ароматических альдегидов удобнее исходить из доступных галогенопроизводных. Хлористый бензил и его производные можно окислить в альдегиды действием двуххромовокислых солей в щелочной среде:



Как было указано выше, боковые цепи ароматических соединений при действии окислителей превращаются в карбоксильные группы. При наличии нескольких боковых цепей легкость окисления зависит от их взаимного расположения. Так, например, *n*-изомер окисляется легче *m*-изомера. Окисление боковой цепи зависит также и от характера заместителей в ядре. Так, *n*-нитротолуол легче окисляется в *n*-нитробензойную кислоту, чем толуол в бензойную кислоту.

Следует иметь в виду, что $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ значительно легче растворим в воде и в ледяной уксусной кислоте, чем $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

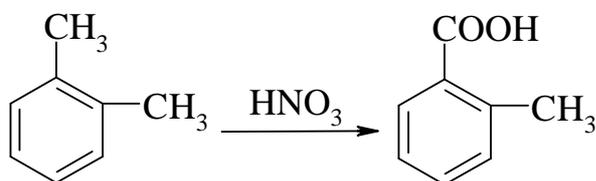
ОКИСЛЕНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Для окисления применяют азотную кислоту различной концентрации (10–65%). Жидкие органические соединения окисляют без растворителей, твердые – в растворителях, устойчивых к действию азотной кислоты (уксусная кислота, хлорбензол).

Для подсчета количества окислителя в ряде случаев можно принять, что азотная кислота разлагается по следующему уравнению



Азотная кислота обладает сильными окислительными свойствами и применяется главным образом для получения карбоновых кислот. Боковая цепь у гомологов бензола легко окисляется при кипячении с разбавленной HNO_3 (1 объем концентрированной HNO_3 ($\rho=1,4$) на 2-3 объема воды). При наличии нескольких боковых цепей азотная кислота большей частью окисляет только одну алкильную группу, например из *o*-ксилола получают *o*-толуиловую кислоту:

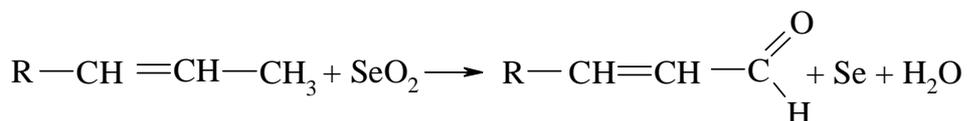
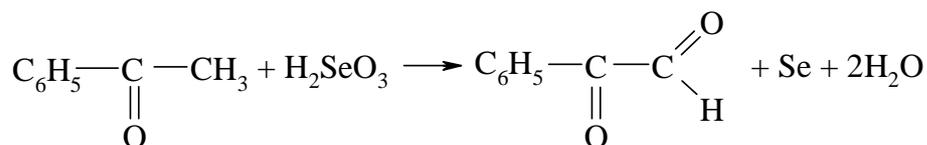
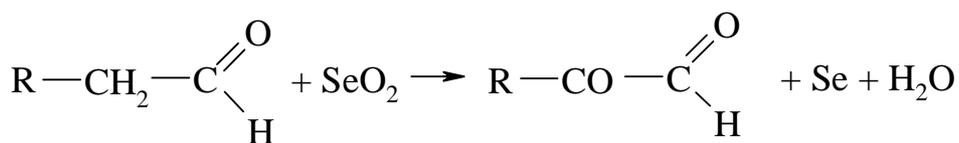


Ароматические альдегиды окисляются разбавленной HNO_3 до карбоновых кислот. Алкилзамещенные бензальдегиды при кипячении с разбавленной HNO_3 окисляются только до монокарбоновых кислот. Некоторые альдегиды, как, например, *n*-нитробензальдегид, не окисляются в карбоновые кислоты концентрированной HNO_3 . В этом случае окисление проводят раствором бихромата калия в серной кислоте.

ОКИСЛЕНИЕ ДВУОКИСЬЮ СЕЛЕНА

Двуокись селена применяется для окисления метильных и метиленовых групп. Окисление обычно проводят в спирте, уксусной кислоте или смеси уксусной кислоты с бензолом. Окислитель растворяют в органическом растворителе или в небольшом количестве горячей воды, в последнем случае окислителем является селенистая кислота. В процессе реакции образуется красноватый осадок селена.

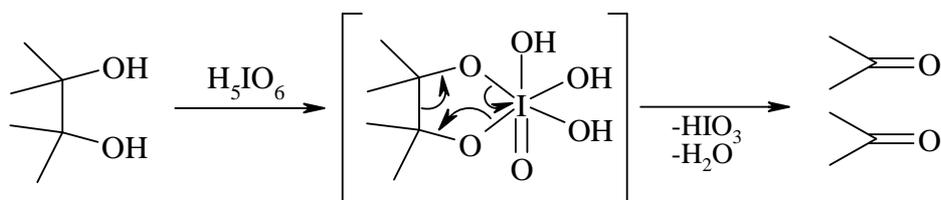
Двуокись селена является избирательным окислителем. Особенно легко окисляются соединения, содержащие метиленовые или метильные группы, связанные с карбонильными группами или этиленовой группировкой:



ОКИСЛЕНИЕ ИОДНОЙ КИСЛОТОЙ

(РЕАКЦИЯ МАЛАПРАДА)

Данная реакция заключается в селективном окислении иодной кислотой (используют ее дигидрат H_5IO_6 или периодаты KIO_4 и $\text{K}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ в кислой среде) органических соединений с вицинальными OH -группами и протекает с разрывом связи между соседними гидроксилсодержащими атомами углерода с образованием альдегидов и карбоновых кислот. Аналогично окисляются α -гидроксикетоны, α -дикетоны, α -аминоспирты, α -диамины и другие соединения с вицинальными функциональными группами. Одноатомные спирты, кетоны и альдегиды в условиях реакции Малапрада не окисляются.



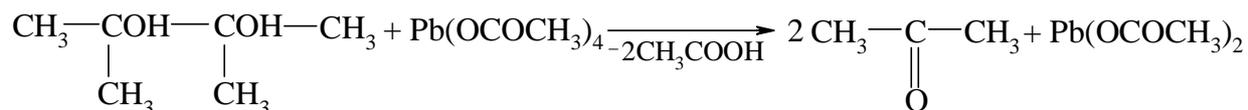
Реакцию Малапрада используют для количественного определения многоатомных спиртов, в том числе диолов и полиолов при их совместном присутствии (т. к. при окислении диолов в отличие от полиолов образуются только альдегиды), но и для установления строения углеводов, многоатомных спиртов, стероидов и их производных.

ОКИСЛЕНИЕ ТЕТРААЦЕТАТОМ СВИНЦА

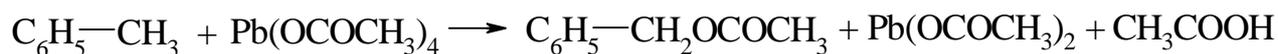
Тетраацетат свинца также применяют для окисления гликолей (*окисление по Криге*). Его получают нагреванием сурика с уксусной кислотой:



Окисление проводят в растворе ледяной уксусной кислоты в мягких условиях:

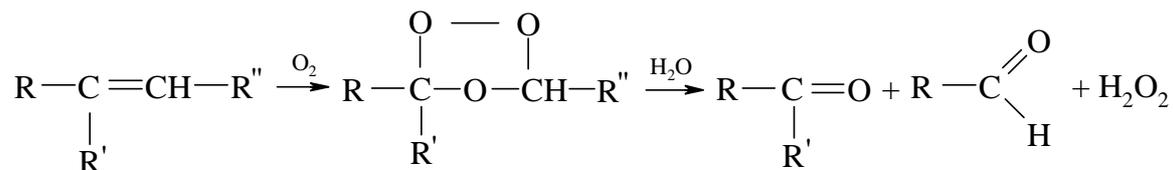


Тетраацетат свинца применяют также для получения из толуола бензильного спирта. В процессе реакции образуется ацетат бензильного спирта, который не подвергается дальнейшему окислению:



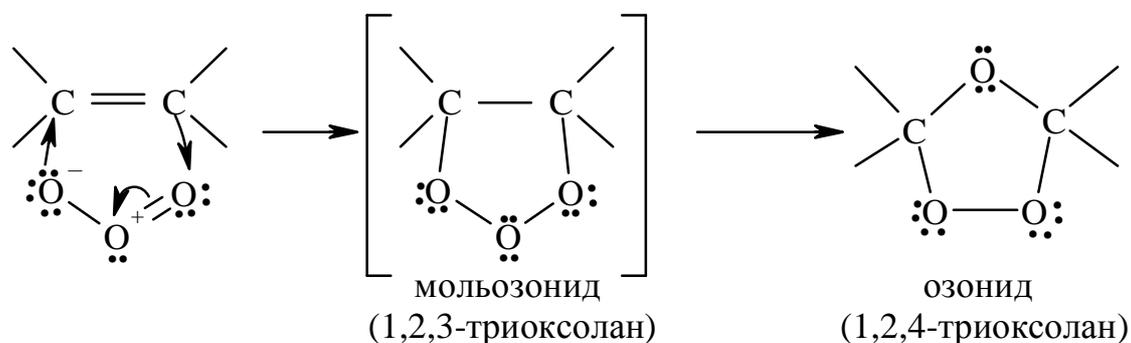
ОКИСЛЕНИЕ ОЗОНОМ

Для окислительного расщепления этиленовых углеводородов применяется реакция озонлиза. Озон присоединяется по двойной связи, образуя неустойчивые, взрывчатые озониды, которые под действием воды легко разлагаются на альдегиды и кетоны:

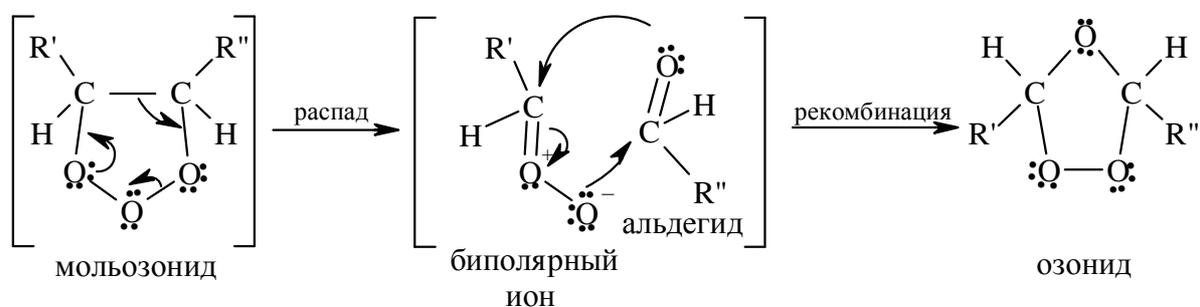


Озонолиз применяется для установления положения двойных связей в непредельных соединениях (*метод Гарьеса*). В течение многих десятилетий эта реакция служила основным методом определения строения исходного углеводорода, а также находила применение в синтезе разнообразных карбонильных соединений. Реакция алкена с озоном проводится пропусканием тока 5–10 %-го раствора озона в кислороде в раствор алкена обычно в хлористом метиле или этилацетате при -80 – (-100) °С. Окончание реакции контролируется пробой на свободный озон с иодидом калия. Механизм этой своеобразной и сложной реакции установлен главным образом благодаря ра-

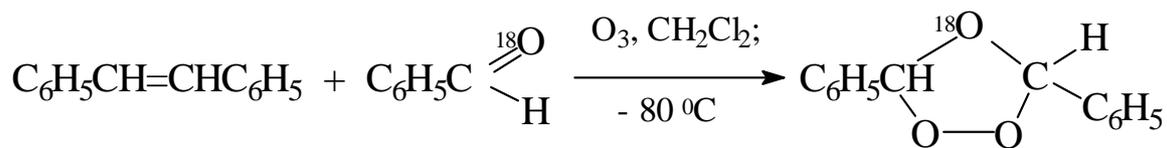
ботам Р. Криге в 1950–1956 гг. Первым продуктом 1,3-диполярного циклоприсоединения к двойной связи является так называемый мольозонид (1,2,3-триоксолан). Этот аддукт нестабилен и далее разлагается с раскрытием цикла и образованием в качестве конечного продукта нормального озонида (1,2,4-триоксолана):



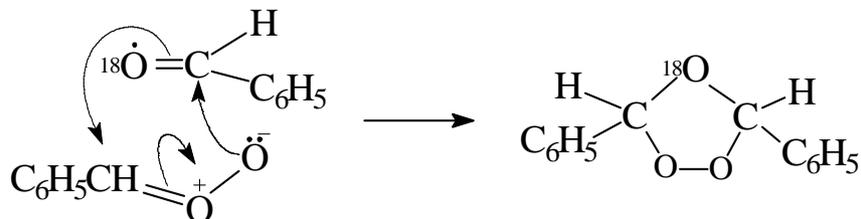
В настоящее время общепризнано, что превращение мольозонида в обычный озонид происходит по механизму расщепления – рекомбинации. Мольозонид претерпевает самопроизвольное раскрытие 1,2,3-триоксоланового цикла с образованием карбонильного соединения и биполярного иона (карбонилоксида), которые далее реагируют между собой также по схеме 1,3-диполярного циклоприсоединения:



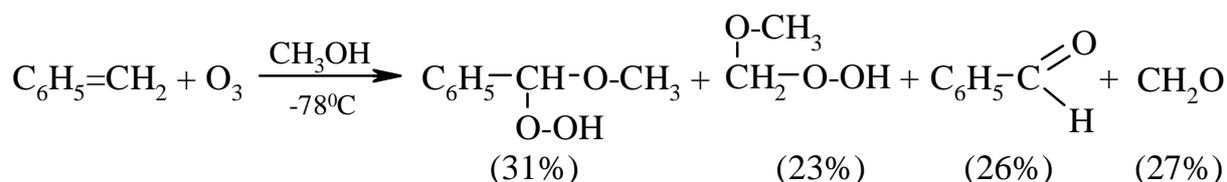
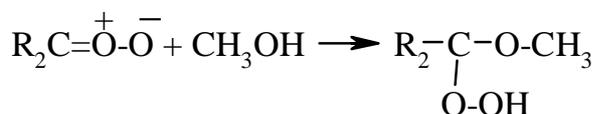
Приведенная схема перегруппировки мольозонида в нормальный озонид подтверждается тем, что если до полного образования озонида в реакционной смеси присутствует в качестве «перехватчика» биполярного иона другое карбонильное соединение, то образуются так называемые «смешанные озониды». Так, например, при озоноллизе *цис*-стильбена в присутствии бензальдегида, меченного изотопом ^{18}O , метка входит в состав эфирного, а не перекисного мостика озонида:



Этот результат хорошо согласуется с образованием смешанного озонида при рекомбинации биполярного иона с меченым бензальдегидом:



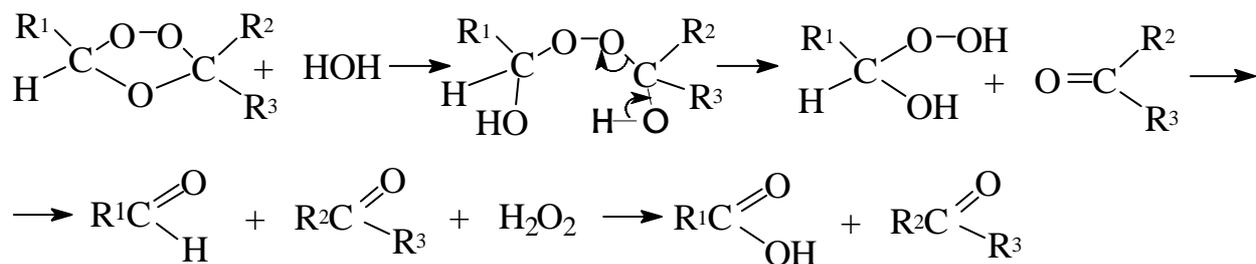
Если при озонлизе в качестве растворителей используют спирты, например, метанол, то биполярный ион, образующийся при расщеплении мольозонида, улавливается в форме α -гидроксипероксидного простого эфира. Это предотвращает дальнейшую рекомбинацию биполярного иона с карбонильным соединением, что позволяет выделить карбонильные соединения, образующиеся на стадии расщепления мольозонида:



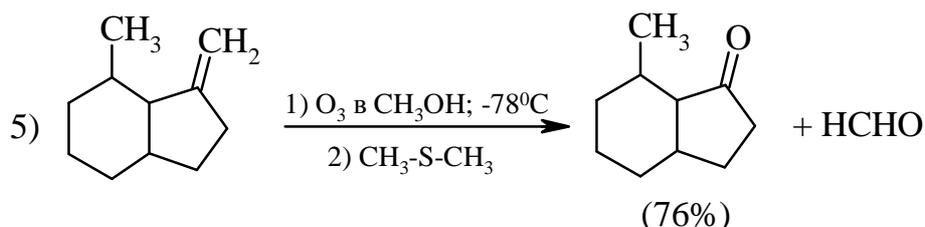
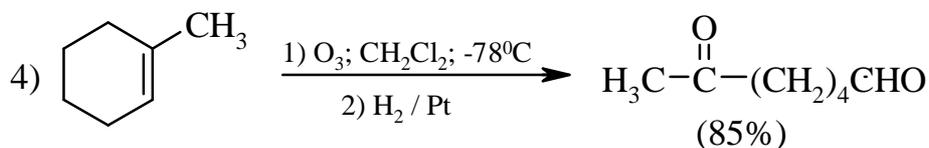
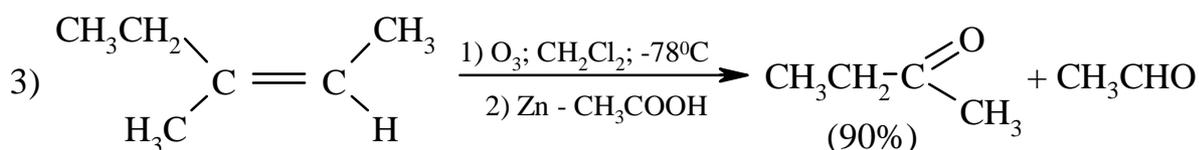
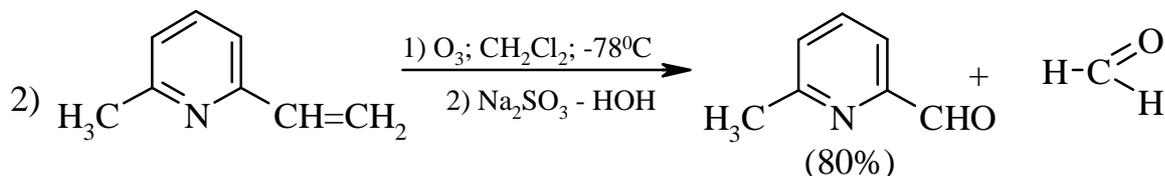
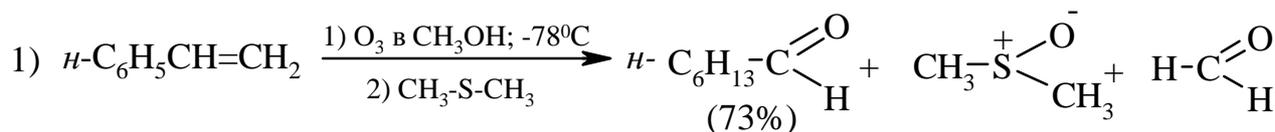
Несмотря на сложный механизм ознолиза, эта реакция до сих пор является главным методом расщепления двойных углерод-углеродных связей как с целью доказательства структуры алкена, так и для синтеза различных карбонильных соединений.

Озониды представляют собой очень нестабильные соединения, разлагающиеся со взрывом. Как правило, их не выделяют индивидуально, а расщепляют при действии разнообразных реагентов. Следует различать *восстановительное и окислительное разложение озонидов*. При гидролизе озонида расщепляются на карбонильные соединения и перекись водорода. Перекись

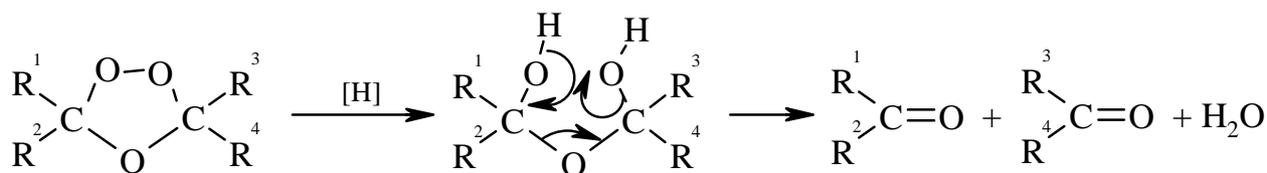
водорода окисляет альдегиды до карбоновых кислот – это так называемое окислительное разложение озонидов:



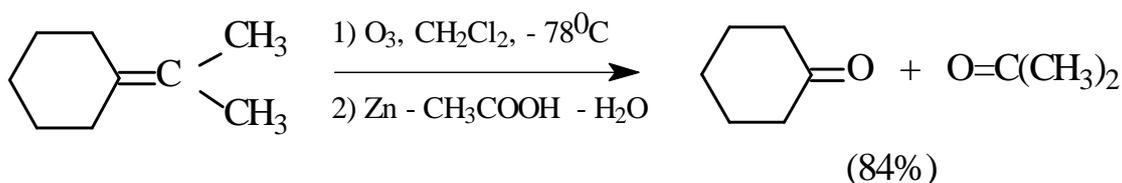
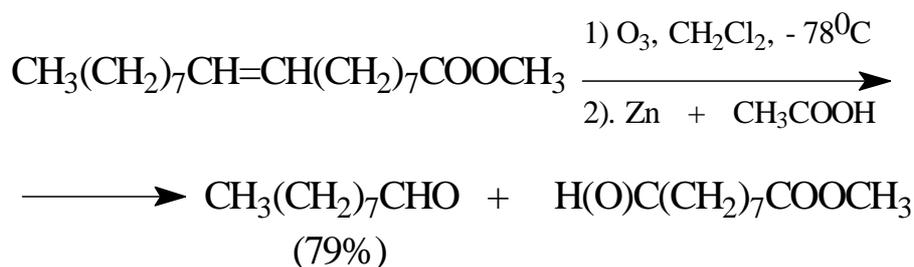
Гораздо более важное значение имеет восстановительное расщепление озонидов. В качестве восстановителей используются цинк и уксусная кислота, трифенилфосфин или диметилсульфид. В этом случае конечными продуктами озонлиза оказываются альдегиды или кетоны в зависимости от строения исходного алкена:



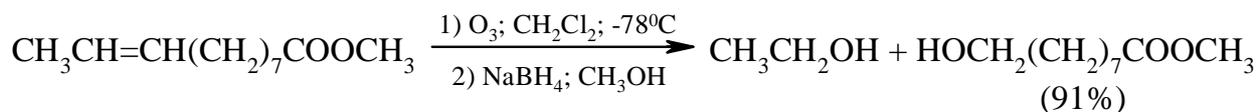
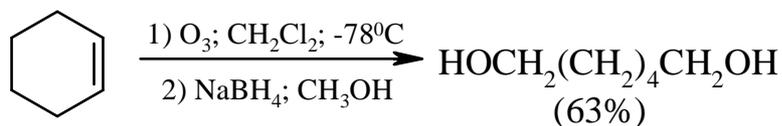
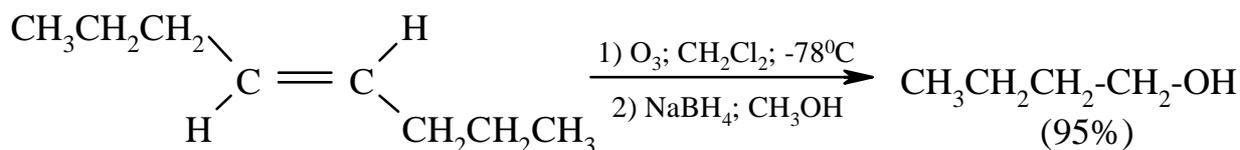
Механизм происходящих при этом превращений может быть представлен следующим образом:



Таким образом, тетразамещенный при двойной связи алкен при озоноллизе и последующем восстановительном разложении образует два кетона, тогда как тризамещенный алкен дает кетон и альдегид. Дизамещенный симметричный алкен при озоноллизе образует два альдегида, а алкены с концевой двойной связью – формальдегид:



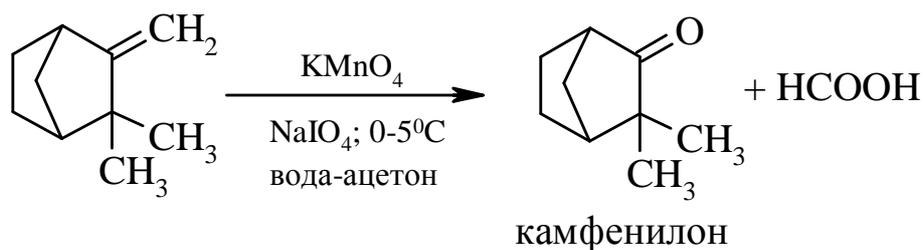
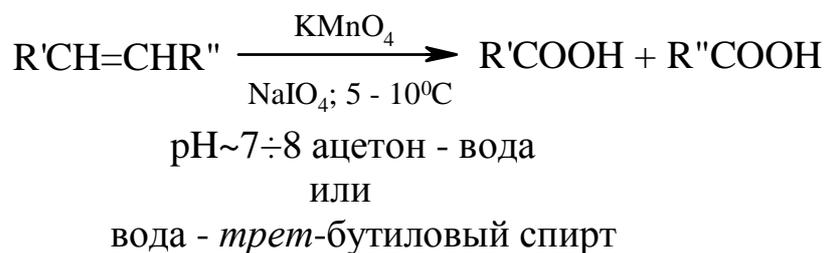
Интересной модификацией озоноллиза является метод, где в качестве восстановителя озонида используется борогидрид натрия. В этом случае конечными продуктами реакции оказываются первичные или вторичные спирты, образующиеся при восстановлении соответственно альдегидов и кетонов:



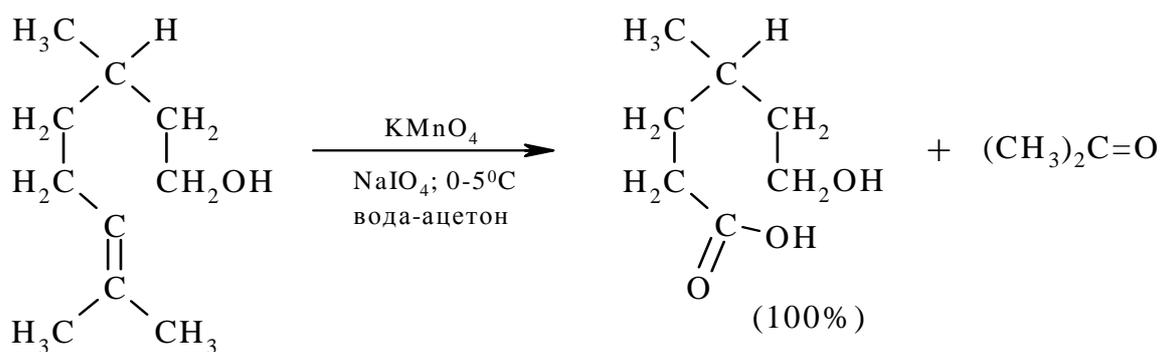
Озонлиз алкенов – это сложный, трудоемкий и взрывоопасный процесс, требующий применения специальной аппаратуры. По этой причине бы-

ли разработаны другие методы окислительного расщепления алкенов до карбонильных соединений и карбоновых кислот, которые с успехом заменяют реакцию озонлиза в синтетической практике.

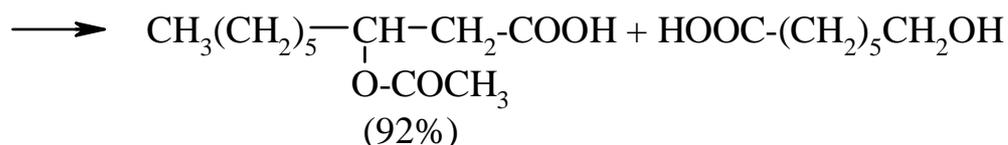
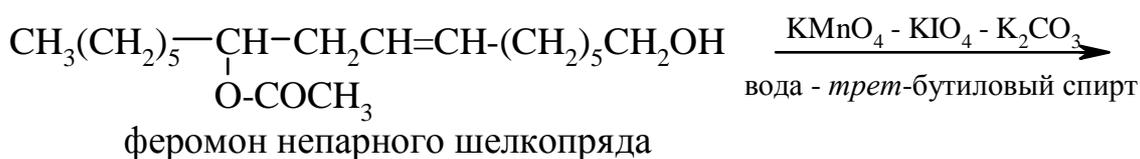
Один из современных препаративных методов окислительной деструкции алкенов был предложен в 1955 г. Р. Лемье. В основе этого метода лежит гидроксирование алкенов с помощью перманганата калия с последующим расщеплением вицинального гликоля периодатом натрия NaIO_4 при $\text{pH} \sim 7-8$. Периодат сам по себе не взаимодействует с алкеном. Продуктами этого двухстадийного окислительного расщепления являются кетоны или карбоновые кислоты, поскольку альдегиды в этих условиях также окисляются до карбоновых кислот. В методе Лемье не возникает трудоемкой проблемы отделения одного из продуктов реакции – двуокиси марганца, так как и двуокись марганца и манганат вновь окисляются периодатом до перманганат-иона. Это позволяет использовать только каталитические количества перманганата калия. Ниже приведены некоторые типичные примеры окислительного расщепления алкенов по методу Лемье:



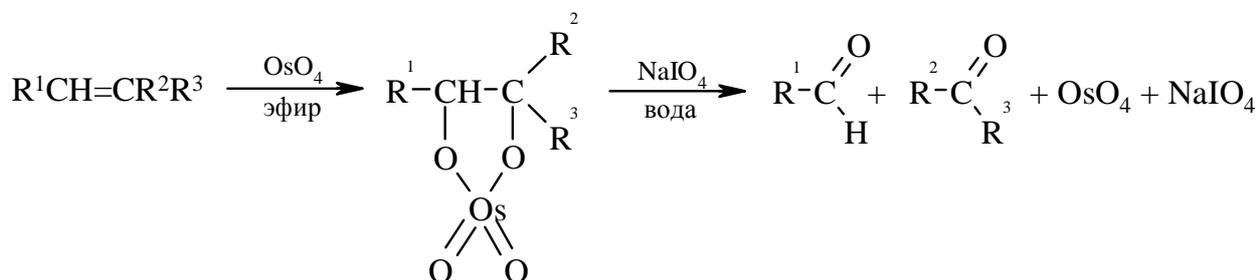
Цитронеллол – спирт, входящий в состав розового масла, масла герани и лимона, – окисляется смесью перманганата калия и периодата натрия в водном ацетоне при 5–10 °С до 6-гидрокси-4-метилгексанкарбоновой кислоты с количественным выходом:



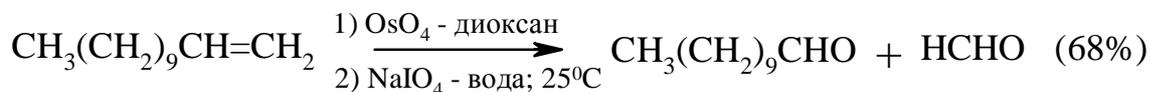
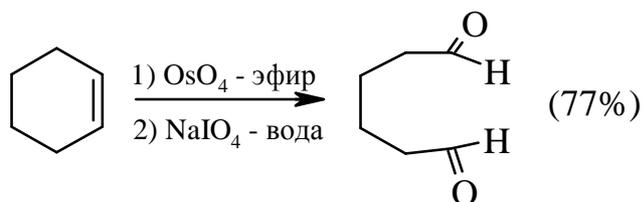
Этим методом было установлено строение феромона (полового аттрактанта) непарного шелкопряда. Реагент окисляет только двойную связь, не затрагивая окси- и ацетоксигруппы:



В другой разновидности этого метода вместо перманганата калия используют каталитические количества тетраоксида осмия (Лемье, Джонсон, 1956). Особое достоинство комбинации OsO₄ и NaIO₄ заключается в том, что она позволяет остановить окисление на стадии альдегида. Тетраоксид осмия присоединяется к двойной связи алкена с образованием осмата, который окисляется периодатом натрия до карбонильных соединений с регенерацией четырехоксида осмия:



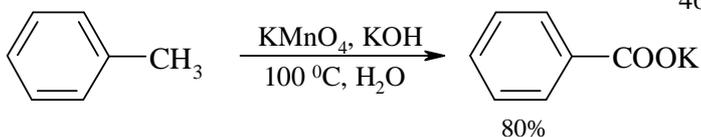
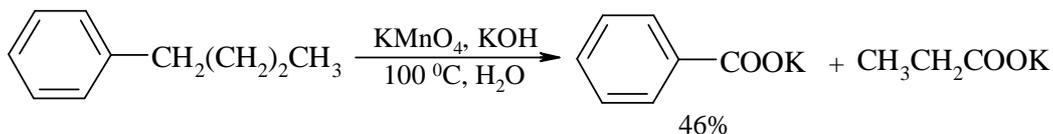
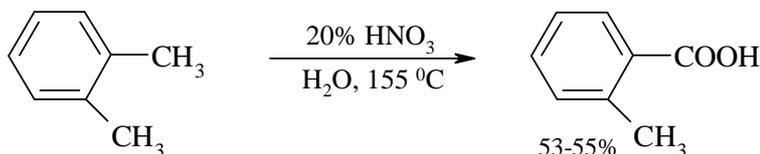
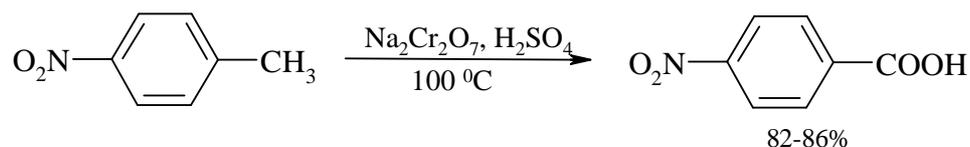
Вместо тетраоксида осмия можно использовать и тетраоксид рутения RuO₄. Окислительная деструкция алкенов по Лемье-Джонсону приводит к тем же продуктам, что и озонлиз с восстановительным расщеплением озонидов:



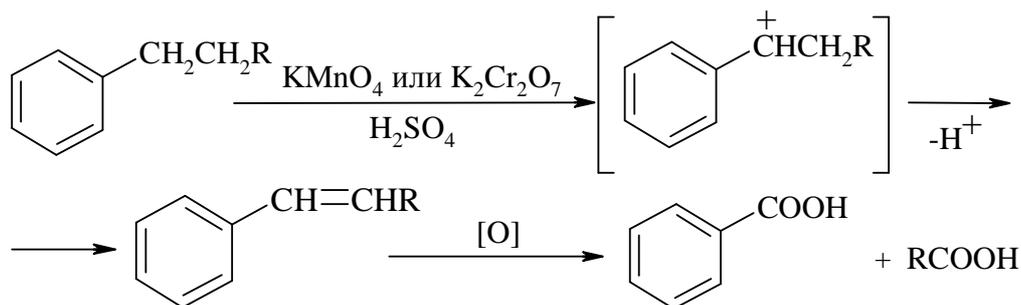
В терминах, характерных для современной органической химии, это означает, что комбинация $\text{OsO}_4 - \text{NaIO}_4$ представляет собой *синтетический эквивалент* реакции озонлиза алкенов с последующим восстановительным расщеплением. Аналогично окисление алкенов смесью перманганата и периодата – это синтетический эквивалент озонлиза с окислительным расщеплением озонидов.

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ МОНО- И ПОЛИАДЕРНЫХ АРЕНОВ

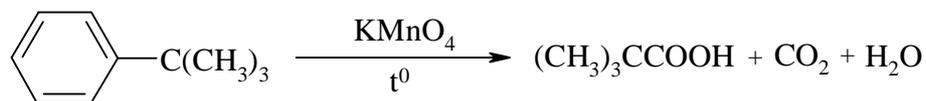
Бензольное кольцо устойчиво к действию подавляющего большинства окислителей. Однако алкильные группы, присоединенные к бензольному кольцу, легко окисляются под действием таких окислительных агентов, как дихромат натрия в серной кислоте, оксид хрома (VI) в уксусной кислоте, перманганат калия или 20-40%-я азотная кислота. Наиболее часто для окисления боковых цепей используют соединения хрома (VI) и перманганат калия. Конечными продуктами окислительной деструкции боковых цепей являются ароматические карбоновые кислоты:



Детальный механизм этих окислительно-восстановительных реакций неизвестен. Предполагается, что в качестве интермедиата образуется бензильный катион, который затем превращается в эфир хромовой или марганцевой кислоты. Гидролиз эфира и последующее окисление бензильного спирта приводят к карбоновой кислоте. С этой схемой согласуется окисление алкилбензолов с длинной алкильной группой. Продуктами этой реакции оказываются бензойная и алифатическая карбоновые кислоты:

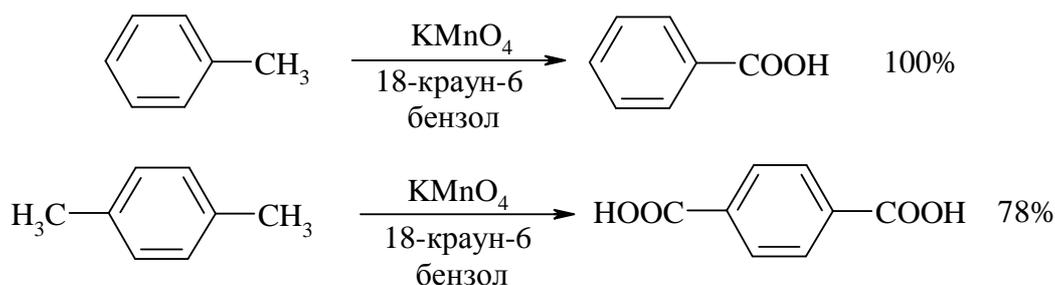


Если алкильная группа не содержит атомов водорода в α -положении по отношению к бензольному кольцу, такая *трет*-алкильная боковая группа не окисляется под действием $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или KMnO_4 в кислой или нейтральной среде. Так, например, *трет*-бутилбензол окисляется в очень жестких условиях перманганатом калия до триметилуксусной (пивалиновой) кислоты, т.е. окисляется само бензольное кольцо:



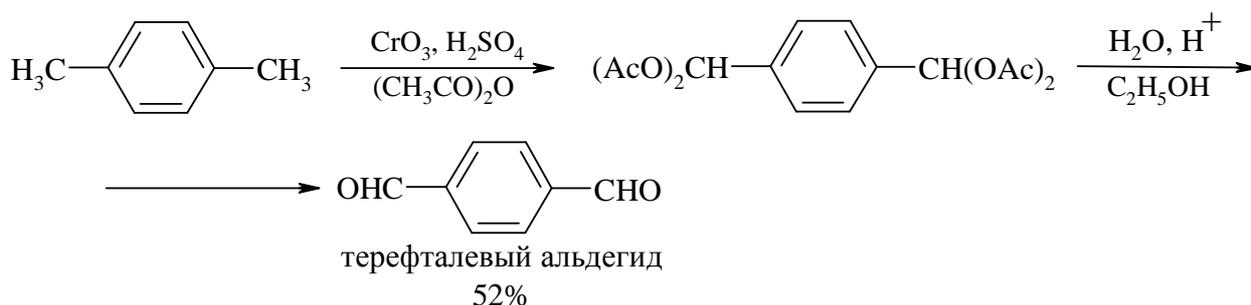
Однако водная азотная кислота (20-30%) при нагревании окисляет *трет*-алкильные группы до карбоксильной группы. Это указывает на различие механизмов окисления под действием ионов переходных металлов и азотной кислоты.

Дихромат натрия и перманганат калия нерастворимы в ароматических углеводородах, поэтому окисление идет в гетерогенных условиях, что часто резко снижает выход продуктов окисления. Этого недостатка лишен метод межфазного переноса реагентов. Твердый перманганат калия частично растворяется в бензоле в присутствии 18-краун-6-полиэфира вплоть до концентрации 0,06 М. Такой раствор носит название «пурпурный бензол» и широко используется для окисления алкилбензолов:

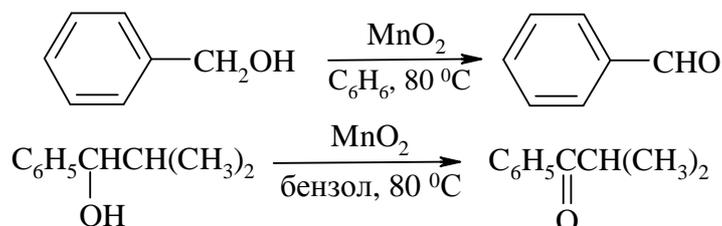


Аналогичный, но более сильный эффект дает использование двухфазной системы, состоящей из воды, алкилбензола, перманганата калия в качестве окислителя и бромиды тетрабутиламмония в качестве катализатора межфазного переноса перманганат-иона. При эквимольном соотношении KMnO_4 и $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ практически весь (95%) перманганат-ион находится в органической фазе.

Трехокись хрома CrO_3 в уксусном ангидриде является превосходным реагентом для окисления метильной группы аренов до альдегидной. Дальнейшему окислению в кислоту препятствует образование геминального ди-ацетата, который устойчив в этих условиях. Катализируемый кислотой гидролиз в водном спирте приводит к ароматическому альдегиду:

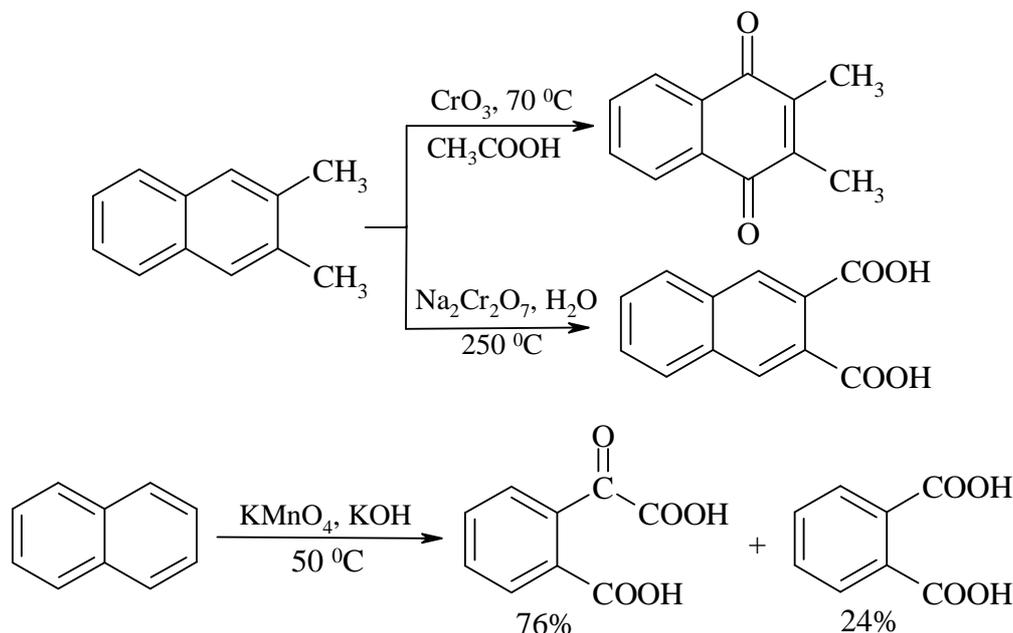


Бензиловые спирты, подобно аллильным спиртам, гладко окисляются до альдегидов при применении в качестве окислителя свежееосажденной дву-окиси марганца:

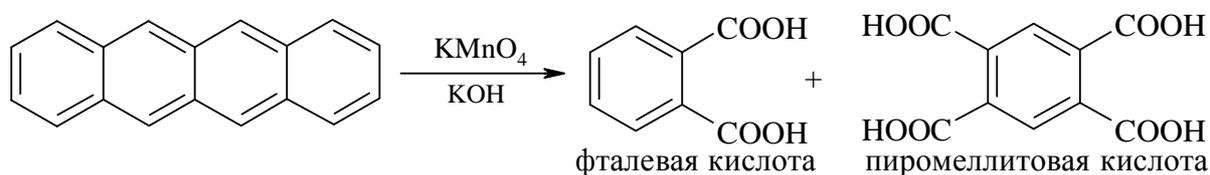


Окисление конденсированных ароматических соединений приводит к различным продуктам в зависимости от используемого реагента и условий проведения реакции. Реагенты на основе Cr (VI) окисляют в кислой среде нафталин и

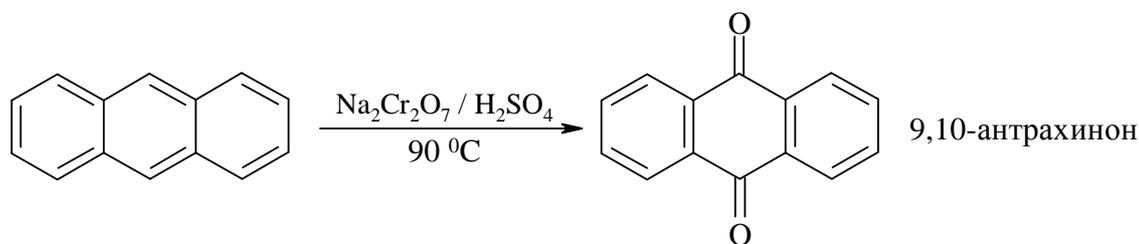
алкилнафталины до нафтохинонов, тогда как дихромат натрия в водном растворе окисляет только алкильные группы. Окисление нафталина перманганатом калия в щелочной среде сопровождается разрушением одного ароматического кольца с образованием моноциклических дикарбоновых кислот:



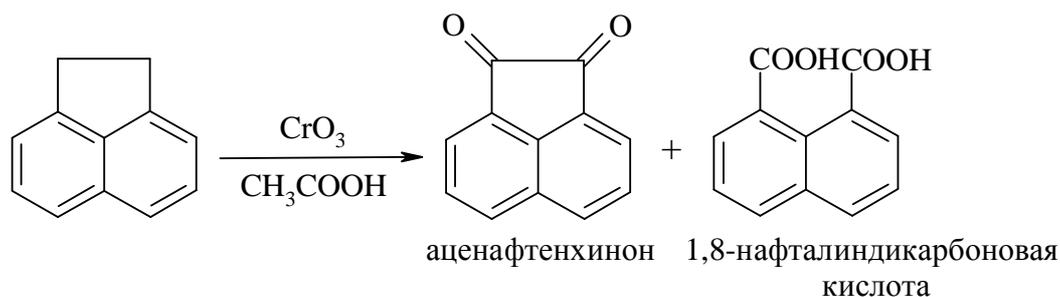
Тетрацен окисляется до фталевой и пиромеллитовой кислот щелочным раствором перманганата:



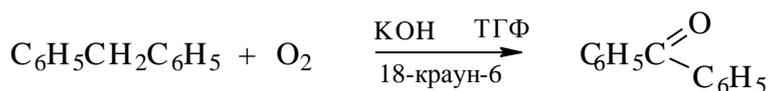
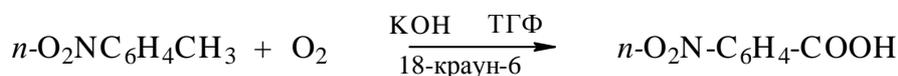
Антрацен гладко окисляется дихроматом натрия в серной кислоте или оксидом хрома (VI) в уксусной кислоте до антрахинона:



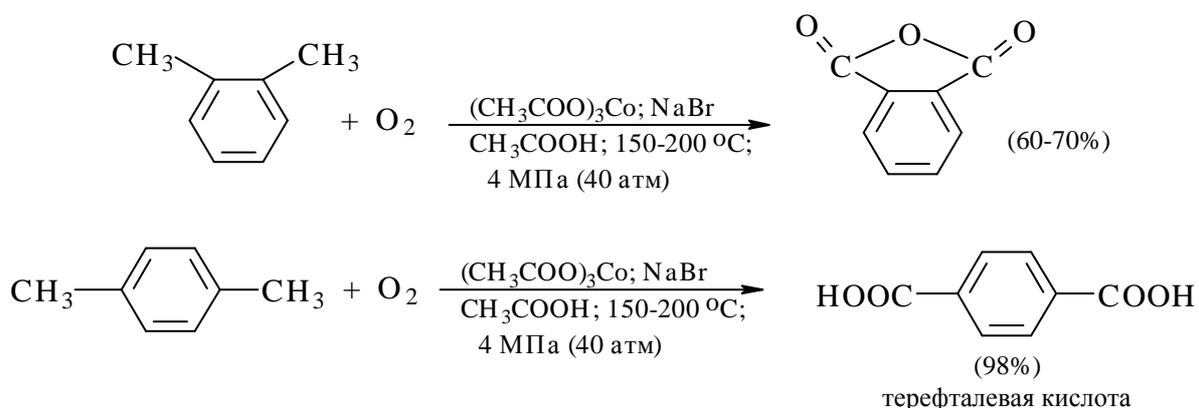
Аценафтен окисляется хромовым ангидридом в уксусной кислоте до смеси аценафтенхинона и нафталевой кислоты, более сильные окислители окисляют его до нафталевой (1,8-нафталиндикарбоновой) кислоты, реакцию очень трудно остановить на стадии образования аценафтенхинона:



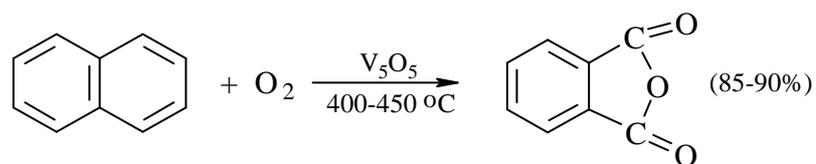
Окисление жирноароматических соединений можно в принципе осуществлять таким образом, чтобы окислению кислородом воздуха подвергался карбанион, образующийся при депротонировании исходной С-Н-кислоты в индифферентной апротонной среде – ТГФ, ДМЭ. Целый ряд жирноароматических соединений с pK_a ниже 33-35 удается окислить в системе КОН - 18-краун-6 - ТГФ до ароматических кислот, кетонов и триарилкарбинолов:



Важнейшее промышленное значение имеют реакции прямого окисления *орто*- и *пара*-ксилолов кислородом воздуха до фталевой и терефталевой кислот соответственно в присутствии ацетата кобальта (III) в уксуснокислом растворе:



С окислением *орто*-ксилола до фталевого ангидрида до сих пор успешно конкурирует старый промышленный метод получения фталевого ангидрида парофазным окислением нафталина кислородом над катализатором V_2O_5 , где выход фталевого ангидрида значительно выше:



Фталевый ангидрид потребляется в огромных количествах анилинокрасочной промышленностью, а терефталевая кислота служит исходным сырьем для получения синтетического волокна полиэтилентерефталата (торговые названия: лавсан, терилен, дакрон, полиэфир).

ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Идентификацию продуктов окисления вследствие их разнообразия проводят по полосам поглощения соответствующих функциональных групп в ИК-спектрах и химическим сдвигам протонов, входящих в состав этих или соседних с ними групп.

Библиографический список

1. Лабораторные работы по органической химии / под ред. О.Ф. Гинзбурга и А.А. Петрова. 3-е изд. М.: Высшая школа, 1974. С 118.
2. Гитис С.С., Глаз А.И. Практикум по органической химии: органический синтез. М.: Высшая школа, 1991. 303 с.
3. Петров М.М., Михилев Л.А., Кукушкин Ю.Н. Неорганическая химия. 4-е изд., перераб. Л.: Химия, 1989. С. 527.
4. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия: в 4-х частях. Ч.1,2: учеб. для студентов вузов, обучающихся по направлению и специальности «Химия». М.: Бином. Лаборатория знаний, 2013–2014.
5. Шабаров Ю.С. Органическая химия: учебник. 5-е изд. СПб. Изд-во «Лань», 2011. 848 с.
6. Органическая химия: учеб. для вузов: в 2 кн. / под ред. Н.А. Тюкавкиной. 2-е изд., Т.1,2. М.: Дрофа, 2003-2008.