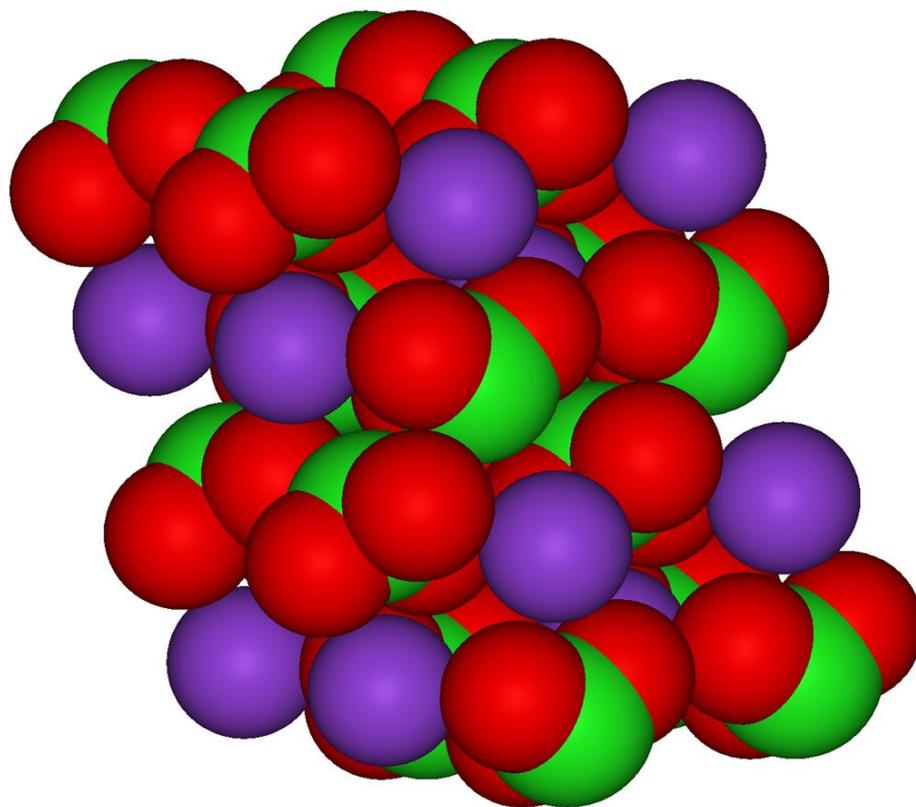
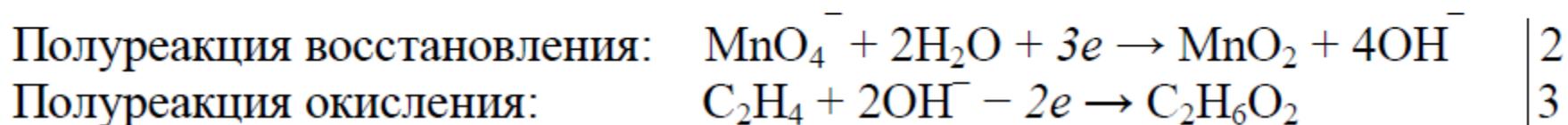
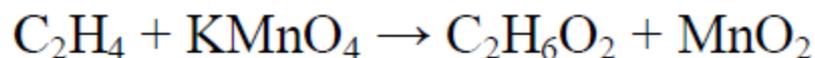


ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

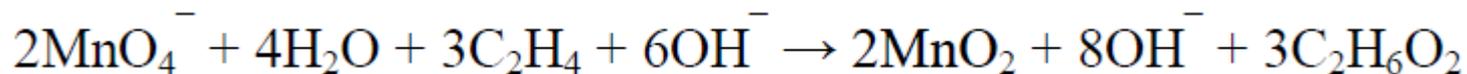


Под **окислением** в органической химии понимают процессы, приводящие к обеднению соединения водородом или обогащению его кислородом. При этом происходит отнятие от молекулы электронов. Соответственно, под **восстановлением** понимают отрыв от органической молекулы кислорода или присоединение к ней водорода.

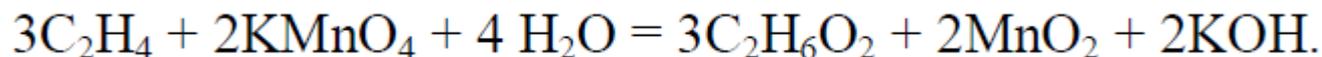
Пример: окисление этилена разбавленным раствором KMnO_4



Ионно-молекулярное уравнение:



Молекулярное уравнение:



Распространенные окислители

1). *Кислород*.

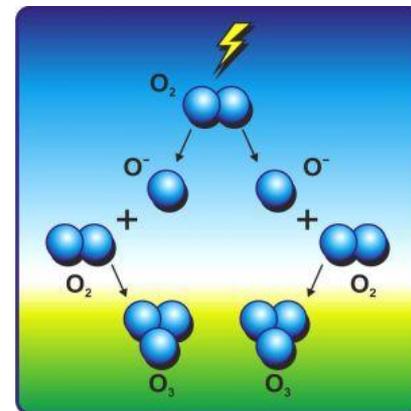
Кислород воздуха широко применяется в технологических процессах, (наиболее дешевый окислитель). Окисление сопряжено с трудностями, связанными с контролем процесса, который протекает в различных направлениях. Окисление обычно проводят при высокой температуре в присутствии катализаторов.



2). *Озон* O₃ применяют для получения альдегидов и кетонов.

Чаще всего озон применяют для установления структуры ненасыщенных соединений.

Получают O₃ действием электрического разряда на кислород.



3). *Перманганат калия* – наиболее часто применяемый окислитель. KMnO₄ растворим в воде, а также в метаноле, ацетоне и уксусной кислоте. Для окисления применяют растворы KMnO₄ в нейтральной, кислой или щелочной среде.

В слабощелочной и нейтральной среде: $\text{MnO}_4^- + 3\text{e} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$

В кислой среде: $\text{MnO}_4^- + 5\text{e} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Распространенные окислители

4). **Окислители на основе Cr(VI)**. Наиболее часто используется оксид хрома(VI) и хромовая смесь. Смесь, дихромата с серной кислотой (1:4) и водой, называется хромовой смесью Бекмана (из $K_2Cr_2O_7$) или Килиани (из $Na_2Cr_2O_7$). Окисление проводят как при комнатной, так и при повышенной температуре.



Применение: для синтеза ароматических кислот из соответствующих алкилбензолов, хинонов из анилинов, дигидроксибензолов, нафталинов и антраценов, карбоновых кислот из первичных спиртов и кетонов из вторичных.

5). **Азотная кислота**. Концентрированную (65-95%) азотную кислоту применяют для окислительного расщепления кратных углерод-углеродных связей, получения карбоновых кислот из альдегидов и первичных спиртов, синтеза двухосновных кислот из алициклических спиртов и кетонов.

Разбавленную (10-25%) азотную кислоту используют при окислении метиленовой группы в диарилметанах в карбонильную, при окислении альдегидной или первичной спиртовой группы в моносахаридах в карбоксильную, превращении бензиловых спиртов в соответствующие кислоты и др.

При использовании азотной кислоты часто используются катализаторы (соли железа, ртути, соли молибденовой и ванадиевой кислот, нитриты).

Распространенные окислители

6). *Гипохлориты, хлораты и броматы.*

Окисление гипохлоритами проводят в щелочной среде. Раствор NaClO готовят насыщением раствора NaOH хлором при 0°C или из гипохлорита кальция:



Окисление происходит за счет выделяющегося атома кислорода:



Часто используемые хлораты и броматы: KClO₃, NaClO₃, KBrO₃.

7). *Персульфаты.* В качестве окислителей чаще всего используют персульфаты калия, натрия и аммония – например, (NH₄)₂S₂O₈.

При окислении в кислой среде персульфат добавляют к раствору окисляемого вещества в кислоте в присутствии каталитических количеств солей серебра.

8). *Кислота Каро* H₂SO₅ (мононадсерная кислота) получается действием серной кислоты на персульфат калия или натрия при 0°C:

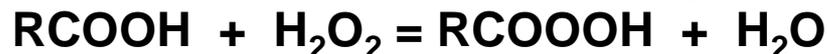


Водный раствор кислоты постепенно гидролизуеться с образованием серной кислоты и пероксида водорода.

Применяют для избирательного окисления ароматических аминов в нитрозосоединения, а также для окисления кетонов в сложные эфиры.

Распространенные окислители

9). **Надкислоты.** Перуксусную и пермуравьиную кислоты получают реакцией 25-90% пероксида водорода с карбоновой кислотой по реакции:



Пертрифторуксусную кислоту получают из ангидрида с 90% H_2O_2 :



Надкислоты применяют для получения эпоксидов из алкенов, а также лактонов из алициклических кетонов.

10). **Диоксид селена** SeO_2 растворим в органических растворителях, и окисление проводят обычно в водном спирте или водном диоксане.



избирательно окисляет активированные CH_3 и CH_2 группы, находящиеся по соседству с $\text{C}=\text{O}$ группой или двойной связью.

11). **Пероксид водорода** применяется в виде водных растворов (от 3 до 90%) в нейтральной, кислой или щелочной средах.



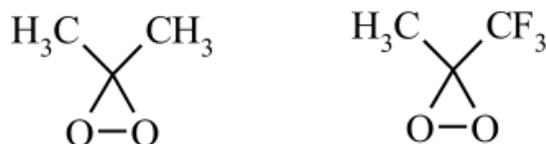
Действием этого реагента на α,β -непредельные карбонильные соединения в щелочной среде получают соответствующие эпоксиальдегиды и кетоны, окислением карбоновых кислот в кислой среде синтезируют надкислоты.

Распространенные окислители

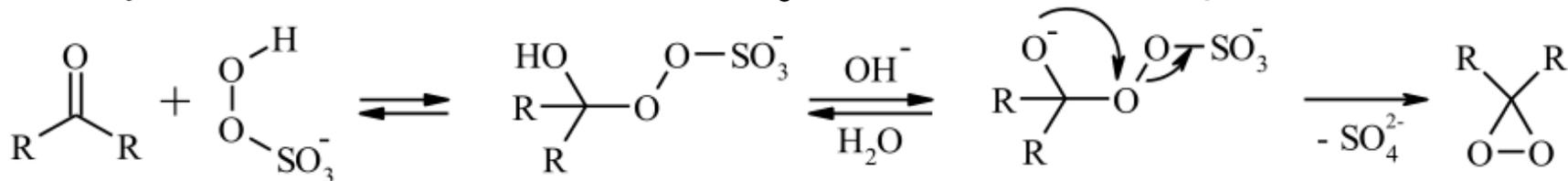
12). **Оксид серебра(I)** используют в виде растворимого аммиачного комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ (реактив Толленса). Применяют для превращения альдегидов в соответствующие карбоновые кислоты, для получения хинонов из многоатомных фенолов.

13). **Диметилсульфоксид** $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ в комбинации с различными электрофильными агентами используется для окисления спиртов, алкилгалогенидов, оксиранов и др.

14). **Диоксираны**. Наиболее часто используются диметилдиоксиран и метил(трифторметил)диоксиран.



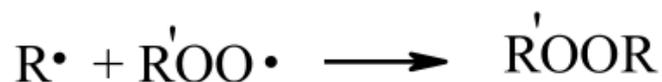
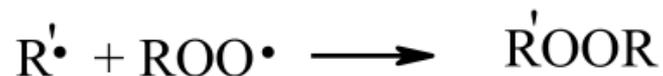
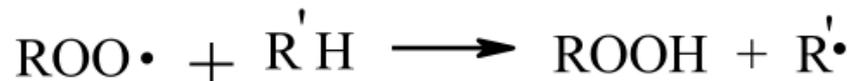
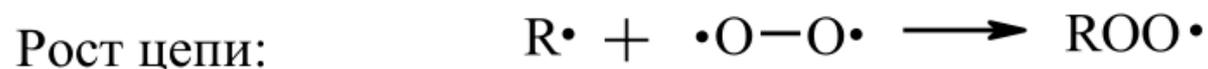
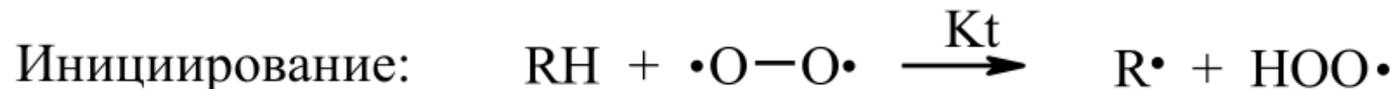
Получают *in situ* из кетонов и KHSO_5 в слабощелочной среде:



Диоксираны высокой реакционной способны и селективны, используются для окисления C-H-связей в алканах, при получении эпоксидов из алкенов, для окисления аминов, оксимов, сульфидов, сульфоксидов и др.

Окисление алканов и циклоалканов

Протекает по радикальному механизму. Окисление проводят молекулярным кислородом в присутствии катализаторов (соли Mn, Co, Cr, Fe, V_2O_5 и др.). Первичными продуктами окисления являются гидропероксиды ROOH.

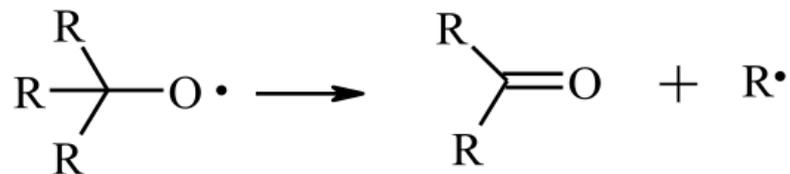


Алкан может окисляться по всем положениям, но преимущественно затрагивается третичный атом углерода. Гидропероксиды далее разлагаются, причем первоначально разрывается наиболее слабая связь O—O:



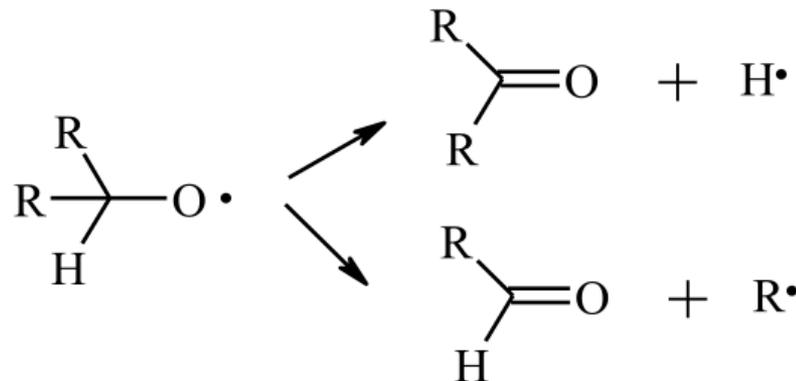
Окисление алканов и циклоалканов

Разложение третичных гидропероксидов:

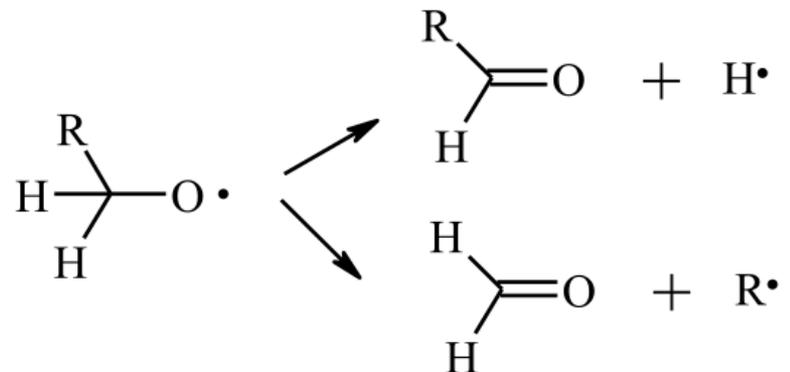


Разложение вторичных гидропероксидов:

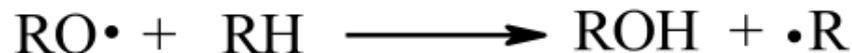
При высоких температурах основным продуктом является альдегид.



Первичные гидропероксиды дают смесь альдегидов:

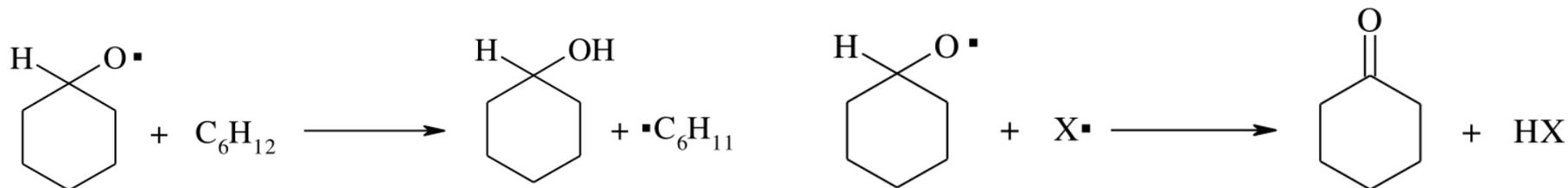


Образование спиртов:

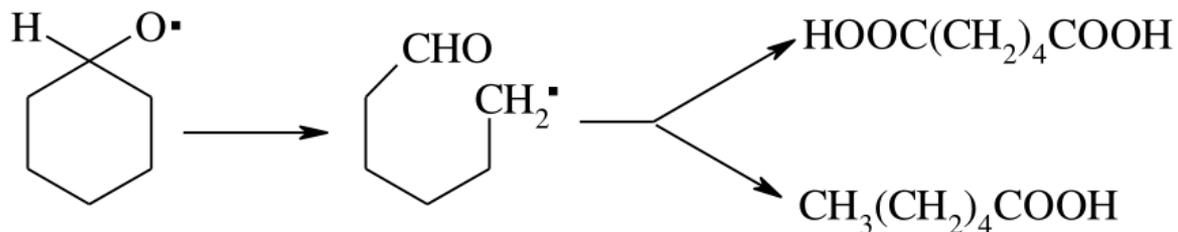


Окисление алканов и циклоалканов

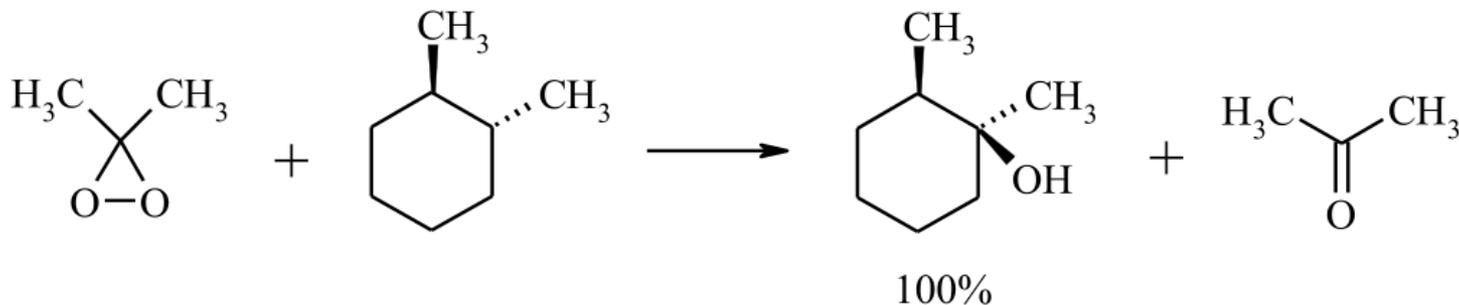
Циклоалканы окисляются в основном подобно алканам:



Возможно также раскрытие цикла:

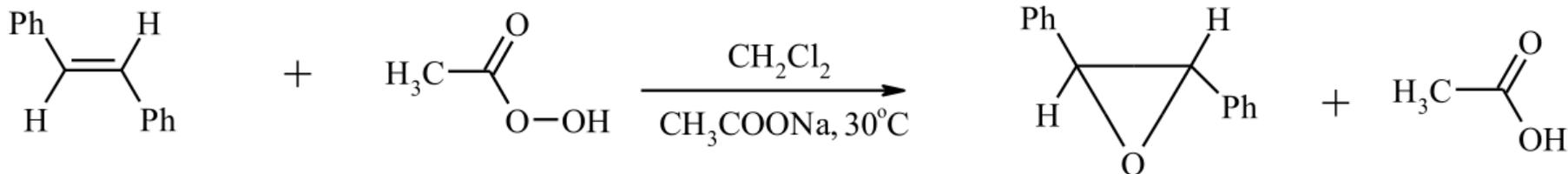


С помощью диоксиранов алканы и циклоалканы могут быть селективно окислены по третичному атому углерода с образованием спиртов:



Окисление алкенов

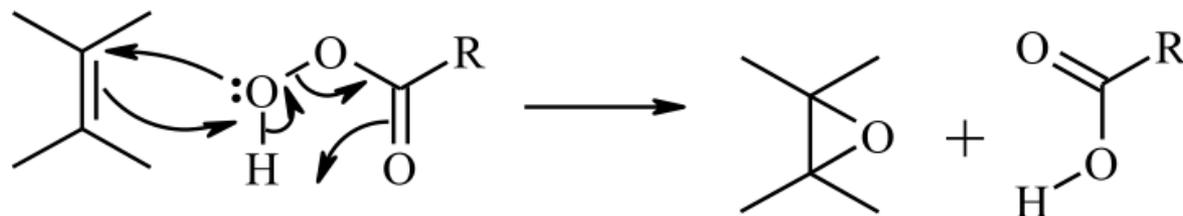
1. Синтез эпоксиدهв



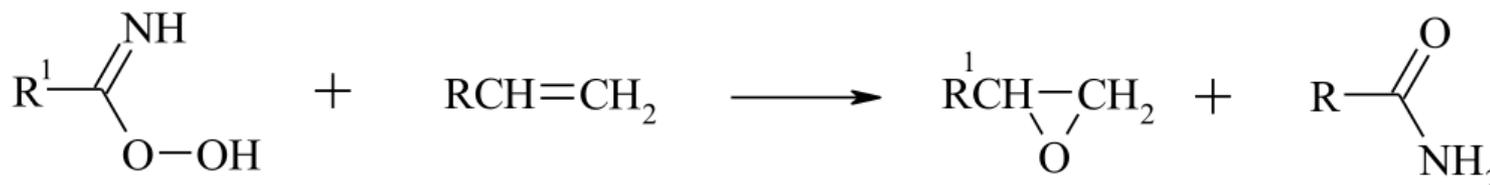
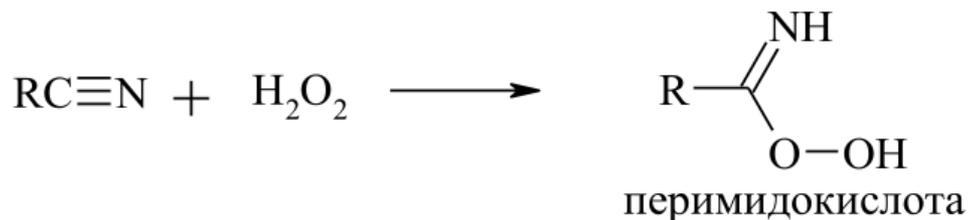
транс-1,2-дифенилэтилен

транс-1,2-дифенилоксиран

Реакция Прилежаева – стереоспецифичный процесс

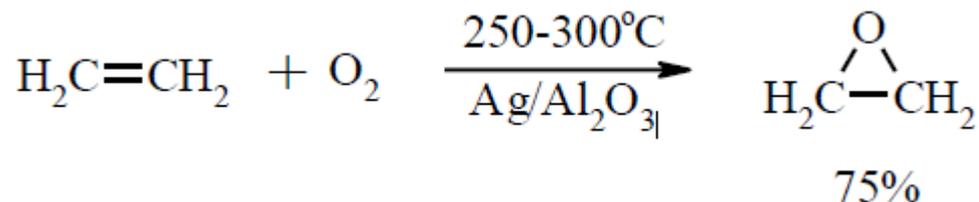


Альтернативный метод эпоксирирования – взаимодействие алкена с нитрилом и 90%-ным пероксидом водорода:

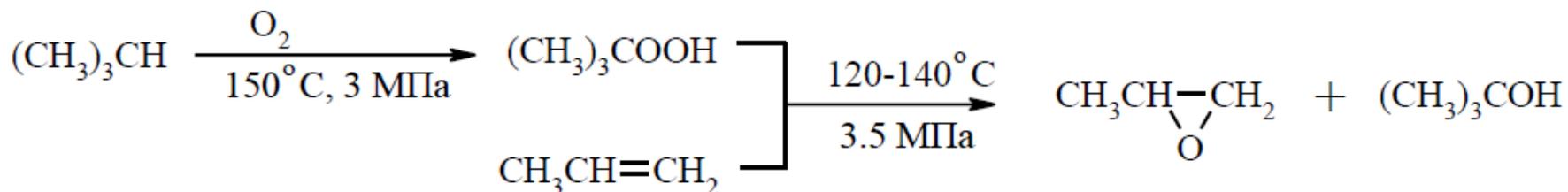


Синтез эпоксидов

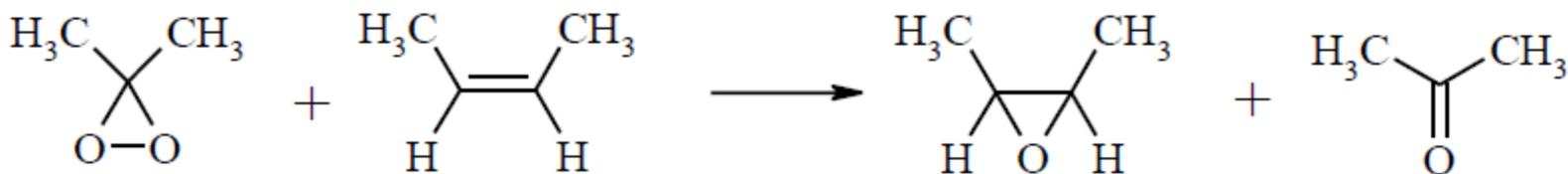
Окись этилена получают окислением этилена кислородом воздуха в присутствии серебра, нанесенного на оксид алюминия или карбид кремния:



Получение окиси пропилена (халкон-процесс):

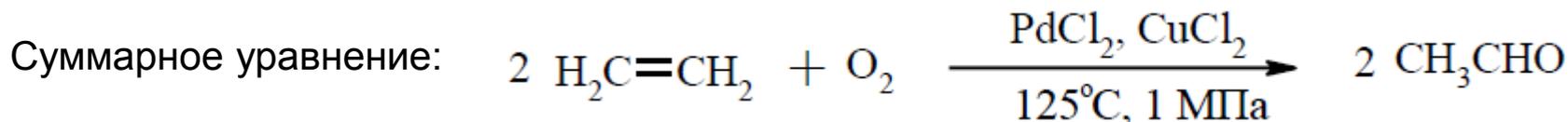
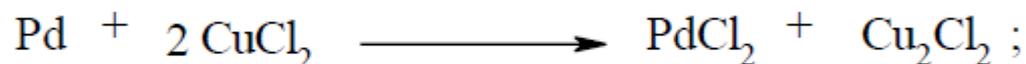


Эпоксиды могут быть получены с высоким выходом при действии на алкены диоксиранов:



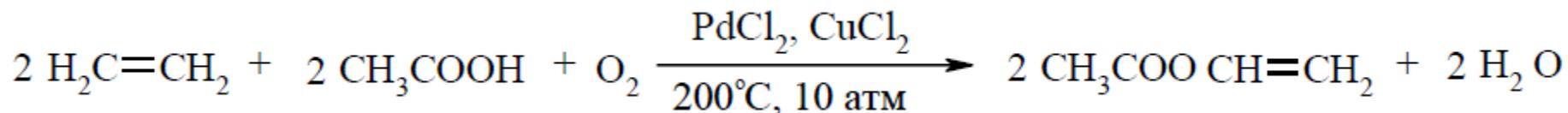
Окисление алкенов

2. Вакер-процесс



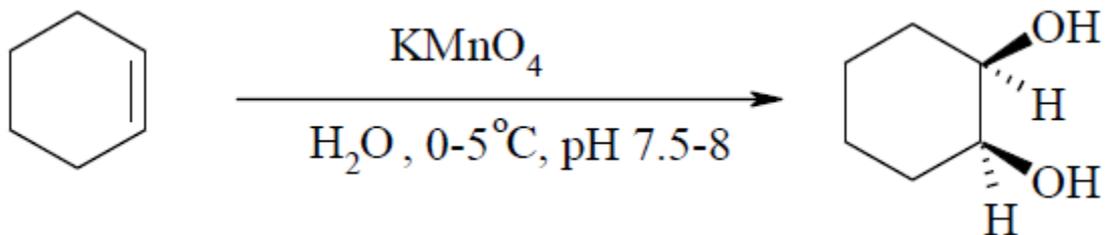
Аналогично реагируют многие монозамещенные и 1,2-дизамещенные алкены.

Если вместо воды в Вакер-процессе использовать уксусную кислоту, то образуется винилацетат:

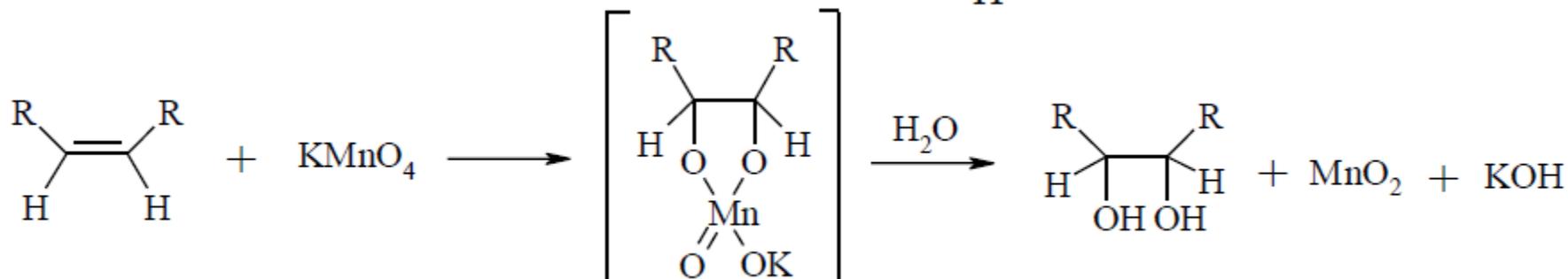


Окисление алкенов

3. Синтез вицинальных диолов

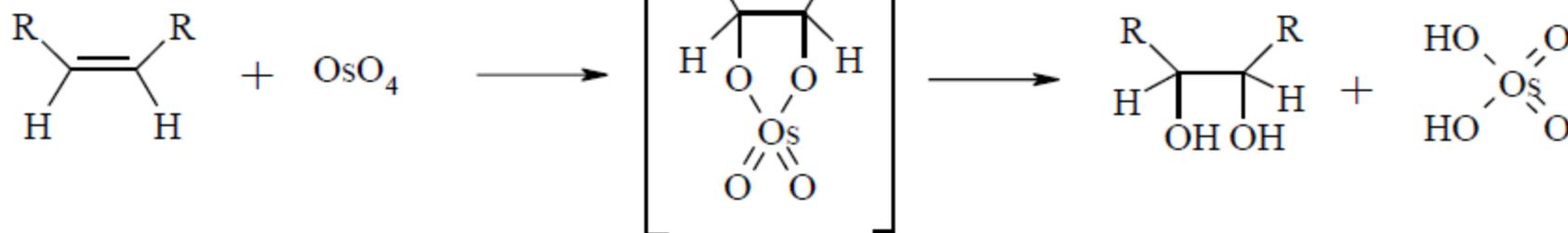


Реакция Вагнера

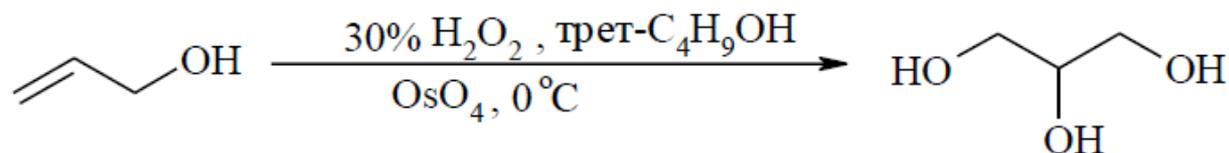


Происходит *цис*-окисление

Аналогично реагирует OsO_4



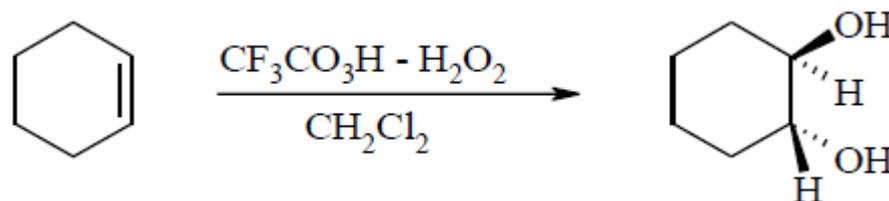
OsO_4 может использоваться и как катализатор:



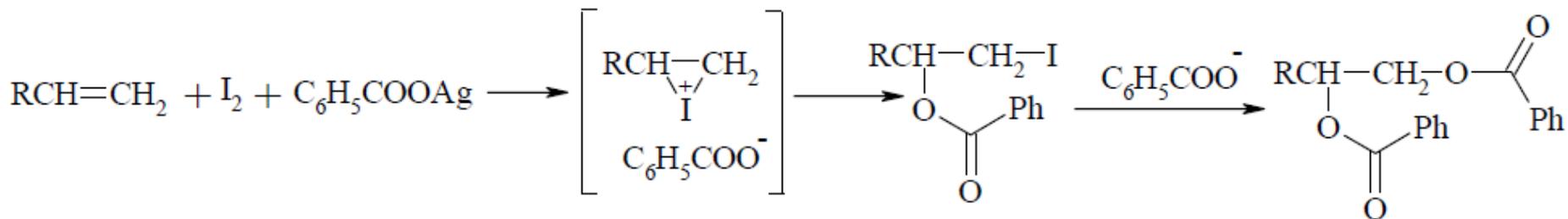
Синтез вицинальных диолов

В отличие от OsO_4 , высшие оксиды других переходных металлов (V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 и др.) катализируют анти-гидроксилирование алкенов.

Продукты анти-гидроксилирования можно получить гидролизом эпоксидов, либо в одном процессе совместить образование и расщепление эпоксида:



Продукты транс-присоединения образуются при обработке алкена иодом и бензоатом или ацетатом серебра в безводном бензоле или CCl_4 (реакция Прево):

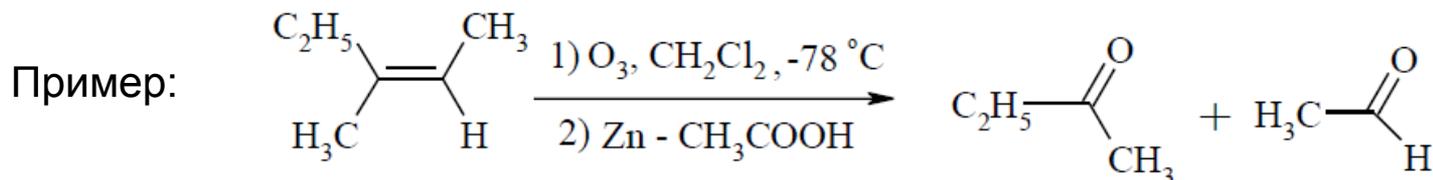
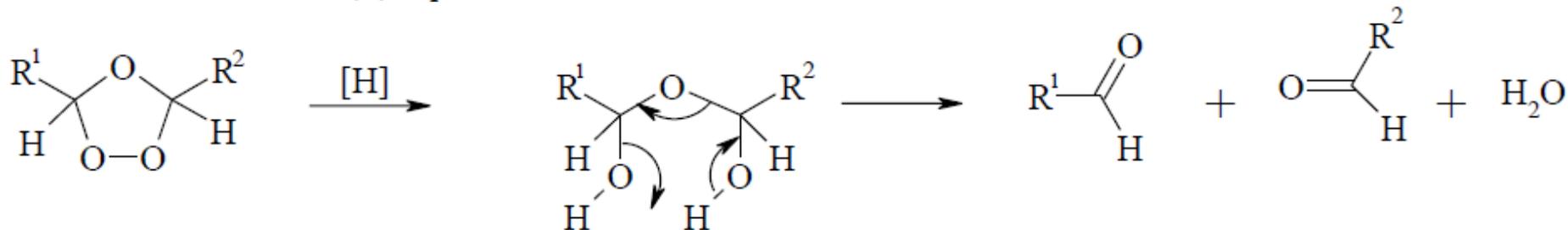
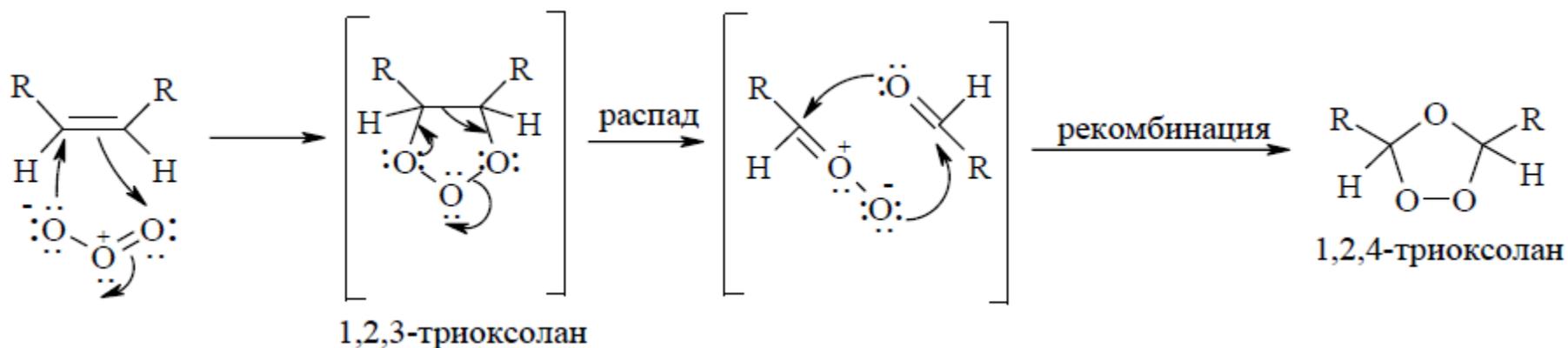
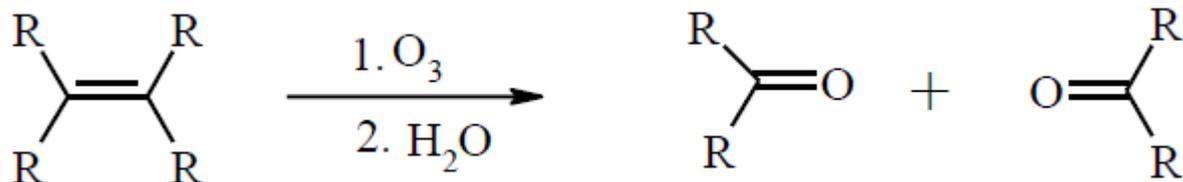


Гидролиз дибензоата гликоля приводит к 1,2-диолу

Окисление алкенов

4. Окисление с расщеплением углеродного скелета по C=C связи

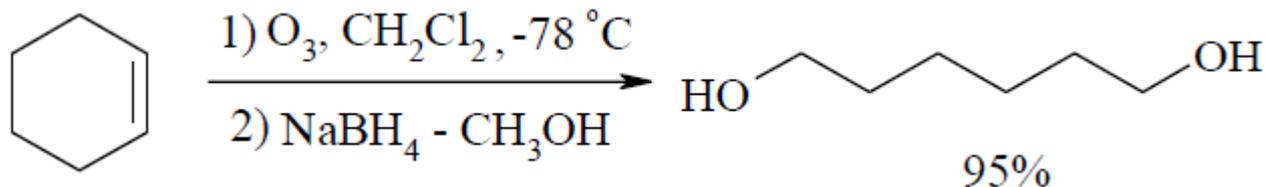
Озонирование



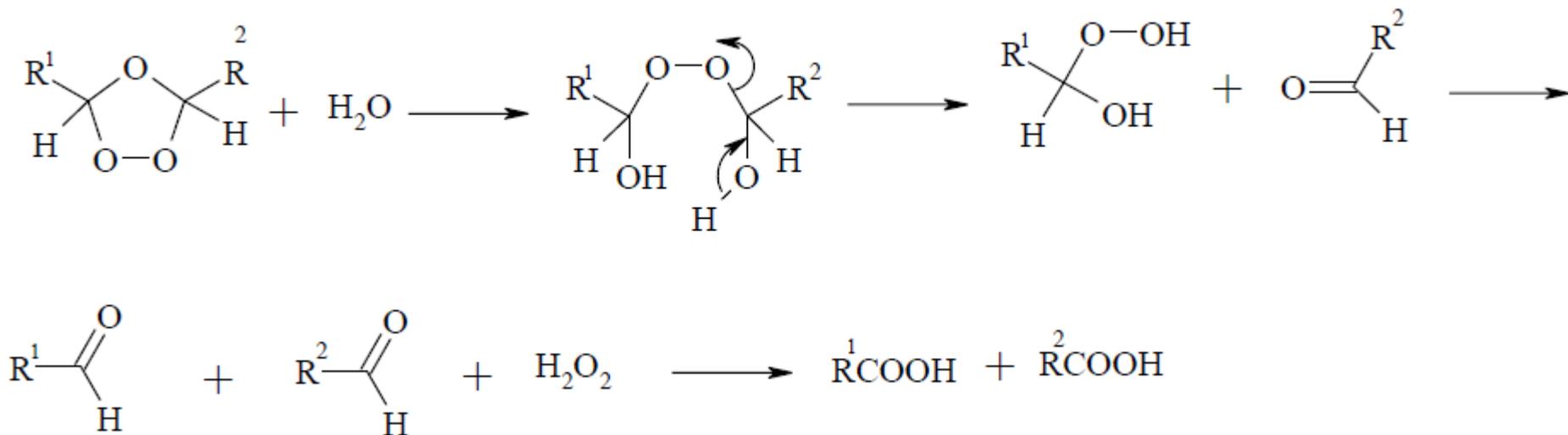
4. Окисление с расщеплением углеродного скелета по C=C связи

Озонирование

Если в качестве восстановителя при расщеплении озонида использовать NaBH_4 , то конечными продуктами будут первичные или вторичные спирты:

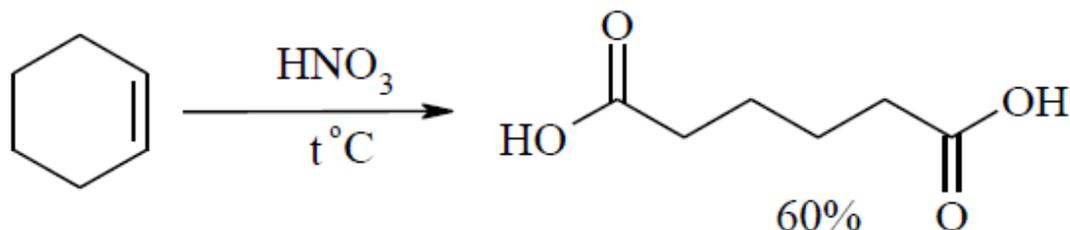


Разложение озонида в присутствии пероксида водорода или надкислот (образуются кетоны или карбоновые кислоты):



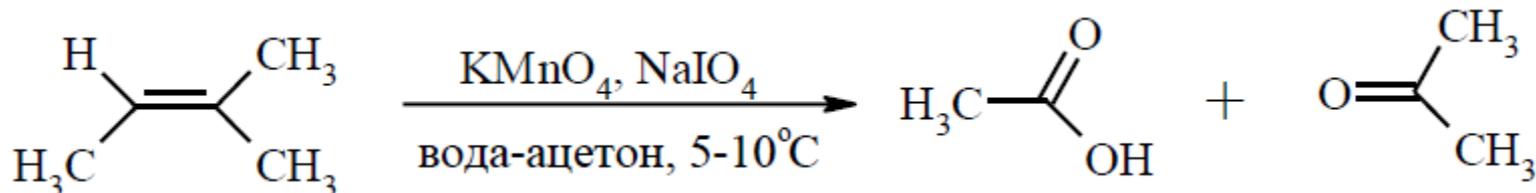
4. Окисление с расщеплением углеродного скелета по С=C связи

Действие других окислителей (HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{CrO}_3 + \text{AcOH}$)

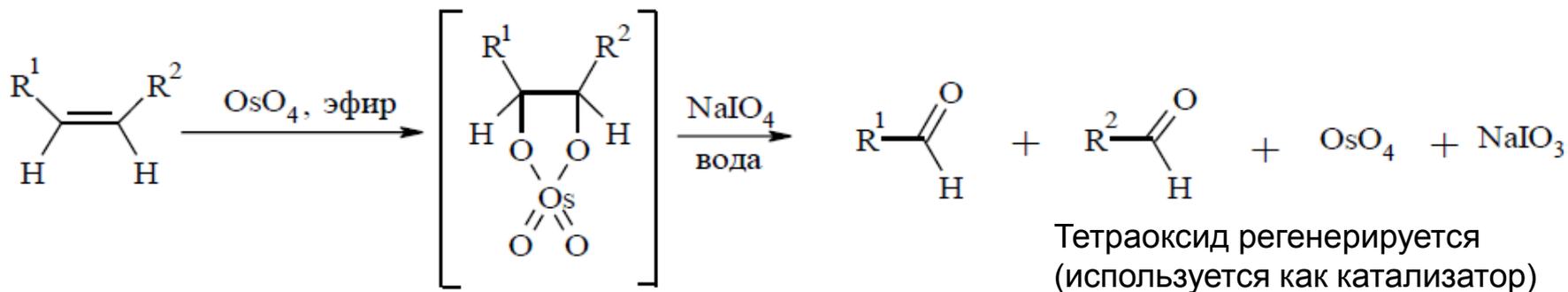


Метод Лемье. Двойная связь окисляется перманганатом до виц-диола, который затем расщепляется периодатом до кислоты / кетона.

Продукты восстановления KMnO_4 вновь окисляются до перманганата, поэтому можно использовать каталитические количества KMnO_4 .

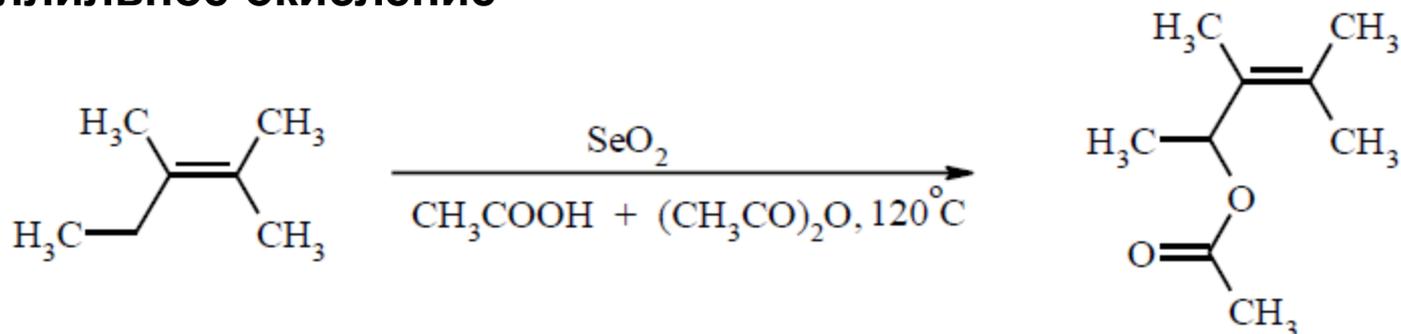


Использование OsO_4 или RuO_4 и NaIO_4 позволяет остановить окисление на стадии образования альдегида:

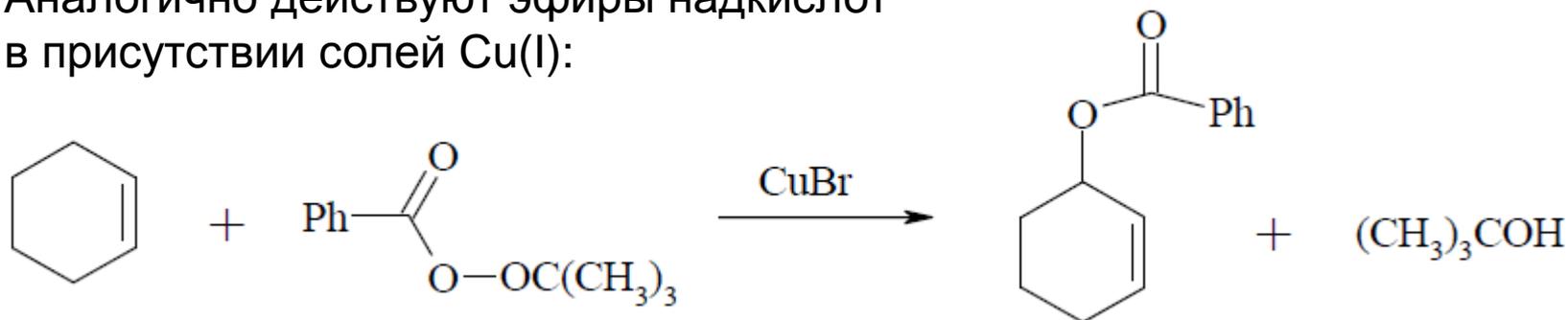


Окисление алкенов

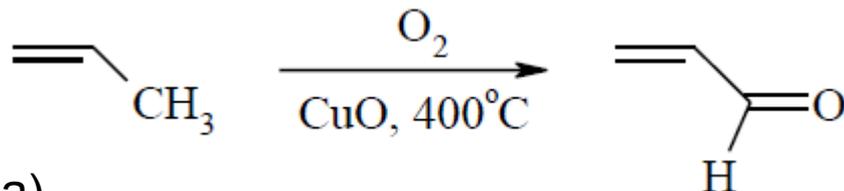
5. Аллильное окисление



Аналогично действуют эфиры надкислот в присутствии солей Cu(I) :



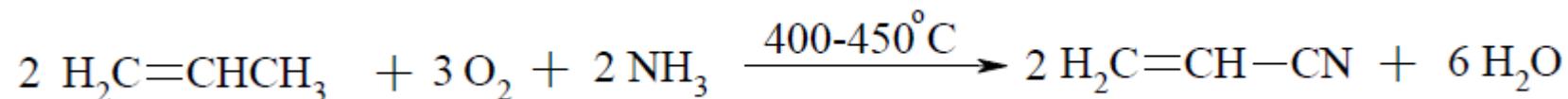
Аллильное окисление кислородом воздуха в присутствии CuO (промышленный синтез акролеина)



Как и в случае алканов, первичным продуктом окисления кислородом является гидропероксид.

5. Аллильное окисление

При действии на пропилен кислорода и аммиака протекает окислительный аммонолиз и образуется акрилонитрил (катализатор - фосфомолибдат висмута)

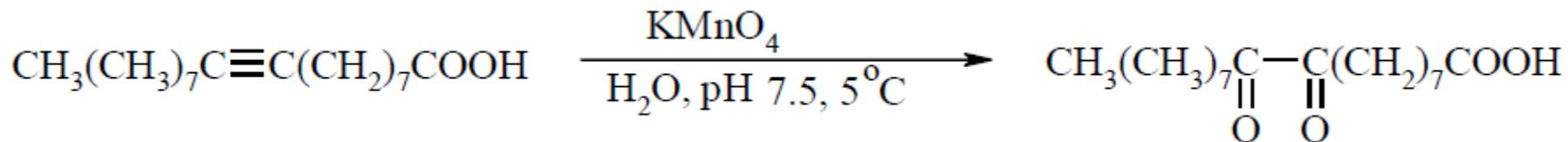


Выход акрилонитрила не более 70%, но это самый безопасный и дешевый способ его синтеза.

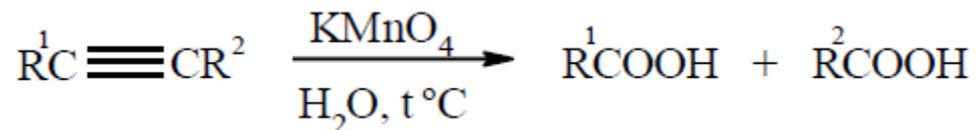
Аналогичным образом может быть получен бензонитрил из толуола.

Окисление алкинов

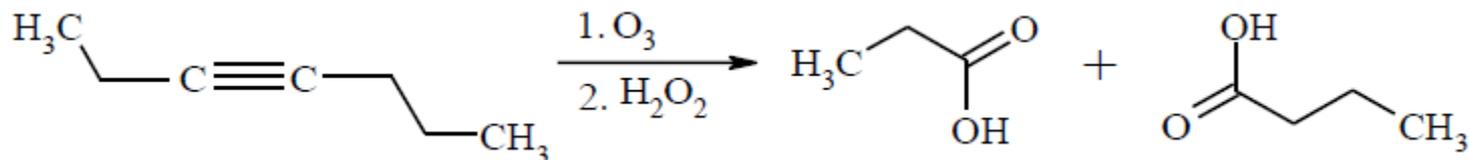
В мягких условиях алкины окисляются до 1,2-дикарбонильных соединений:



В большинстве случаев окисление сопровождается расщеплением тройной связи и образованием карбоновых кислот:

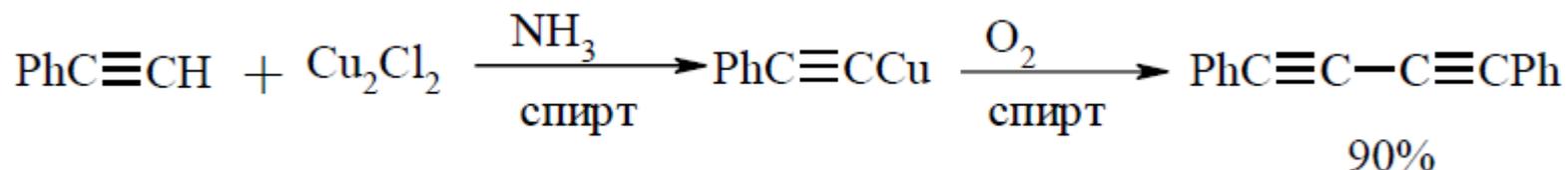


Озонолиз алкинов также протекает с расщеплением тройной углерод-углеродной связи:

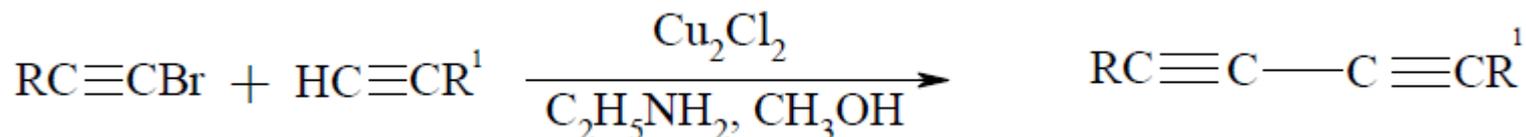


Окисление алкинов

Под действием кислорода воздуха в спирте, пиридине и др. растворителях или $K_3[Fe(CN)_6]$ (в диметоксиэтаноле или ДМФА) ацетилениды меди (I) окисляются в 1,3-диины (реакция Глазера).



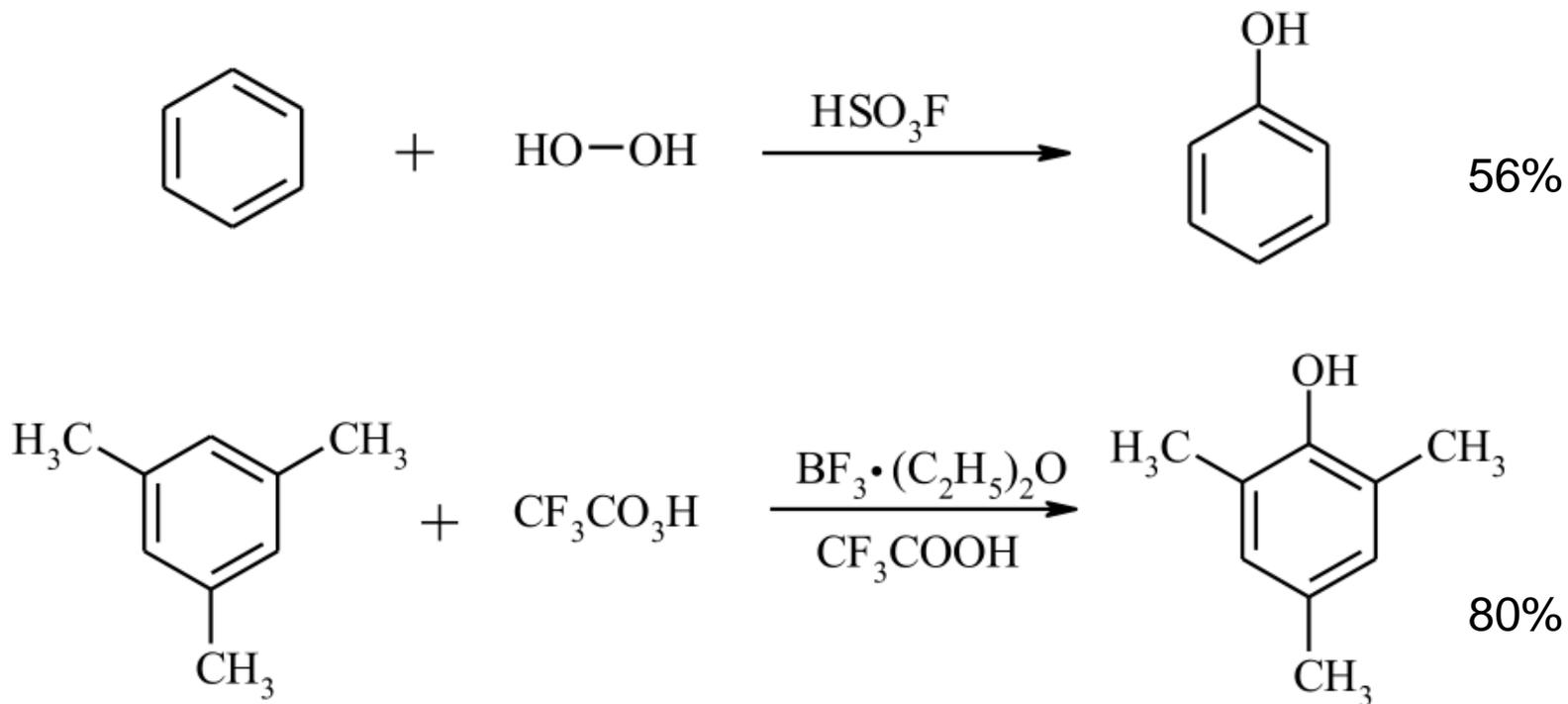
Для получения несимметричных диinov используют конденсацию галогенацетиленов с алкином-1 в присутствии солей меди(I) и первичного амина (сочетание по Кадио-Ходкевичу):



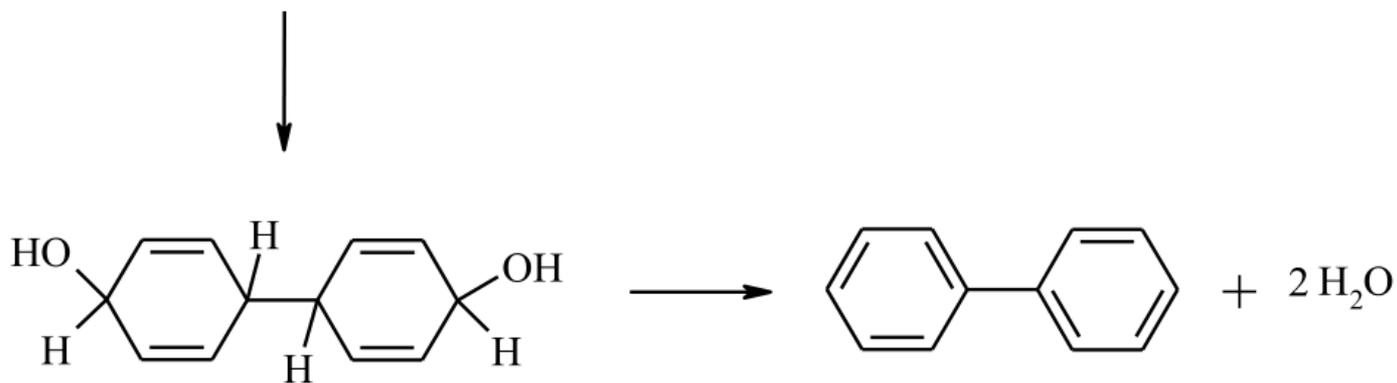
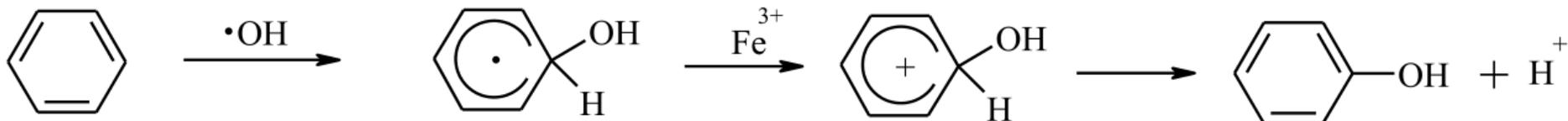
Окисление ароматических соединений

1. Гидроксилирование аренов

Бензол и его алкилпроизводные подвергаются окислительному электрофильному гидроксилированию в фенолы под действием пероксида водорода и органических перкислот в суперкислых средах.



Бензол окисляется до фенола реактивом Фентона – пероксида водорода, содержащего соли Fe(II) и Fe(III).

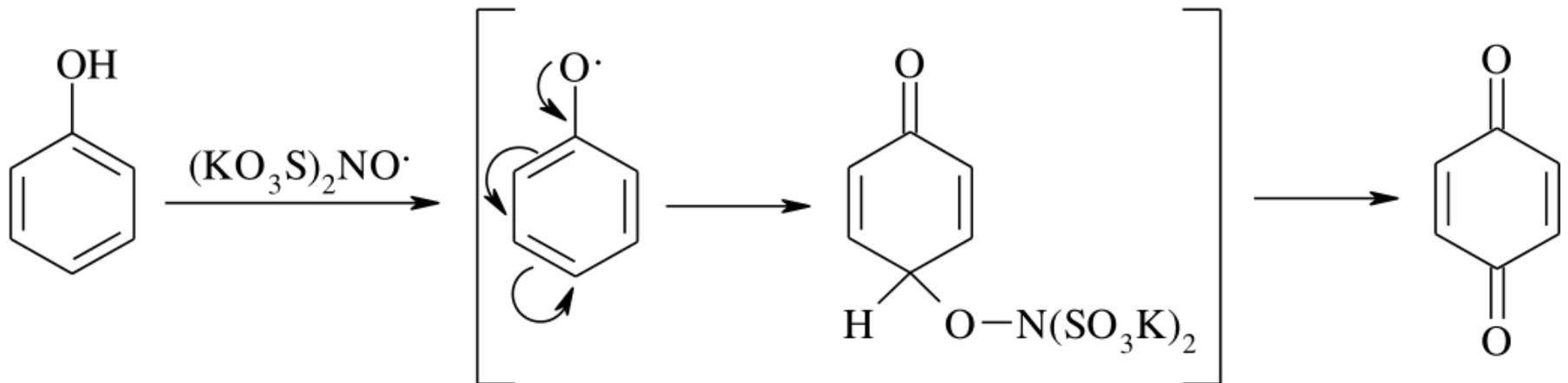


Окисление ароматических соединений

2. Синтез хинонов

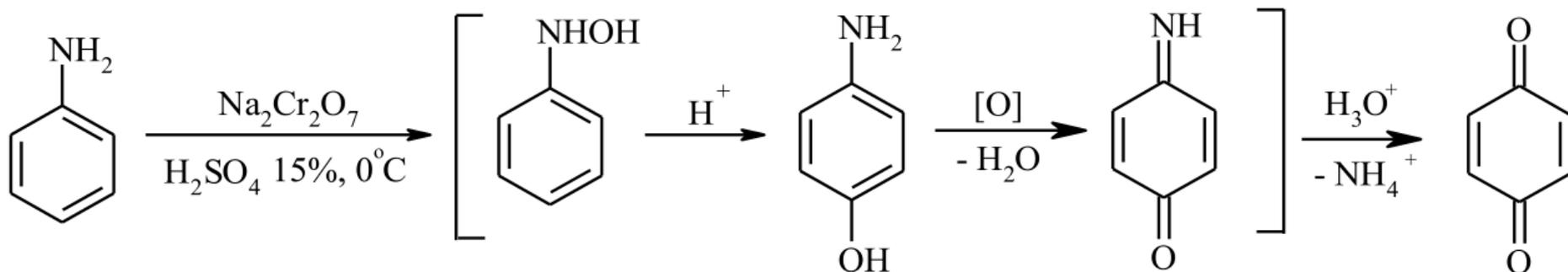
Фенолы и первичные амины легко вступают в эту реакцию, что связано с повышением нуклеофильности ароматического ядра под влиянием электронодонорных заместителей.

Окисление фенолов солью Фреми – нитрозодисульфонатом калия – осуществляется в мягких условиях в водном спирте или ацетоне, выход обычно превышает 90%.

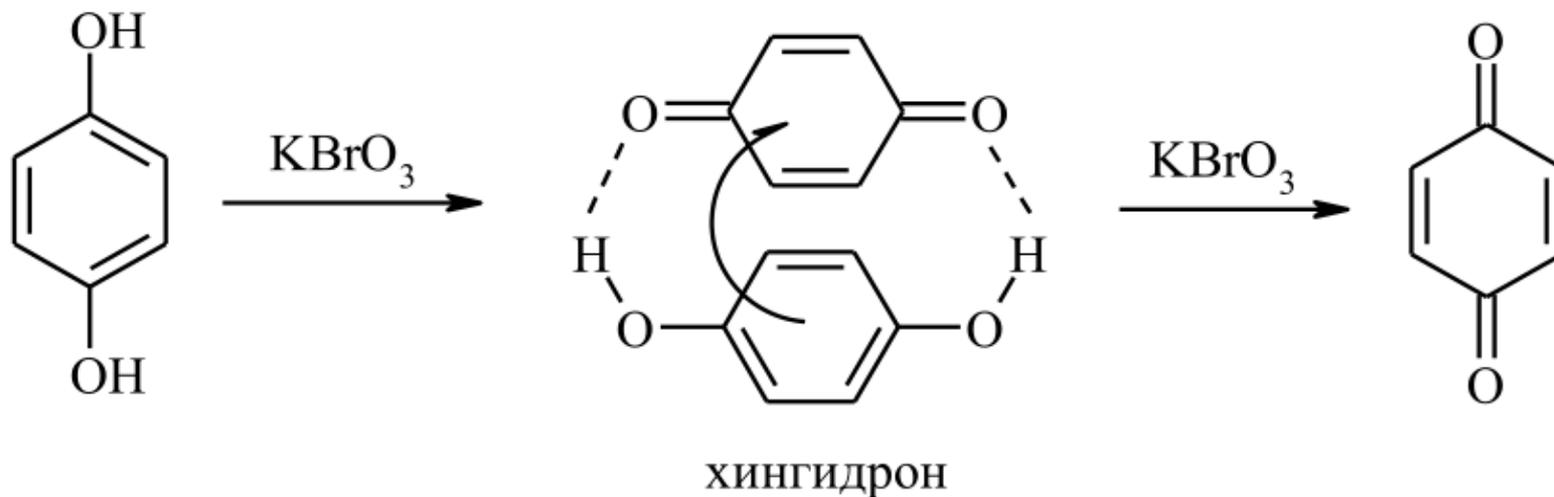


Циклогексадиеновый интермедиат был выделен, что доказывает механизм одноэлектронного окисления.

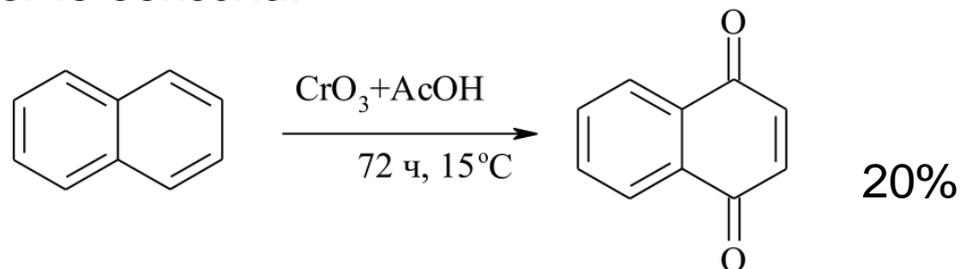
Незамещенный п-бензохинон получают также окислением гидрохинона или анилина. В случае анилина реакция идет через стадию образования фенолгидроксиламина:



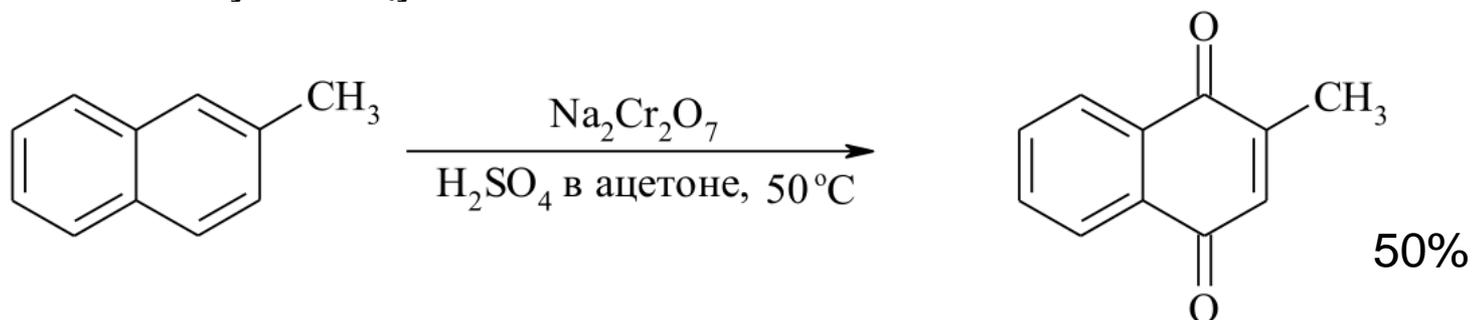
В случае окисления гидрохинона процесс протекает через промежуточное образование хингидрона.



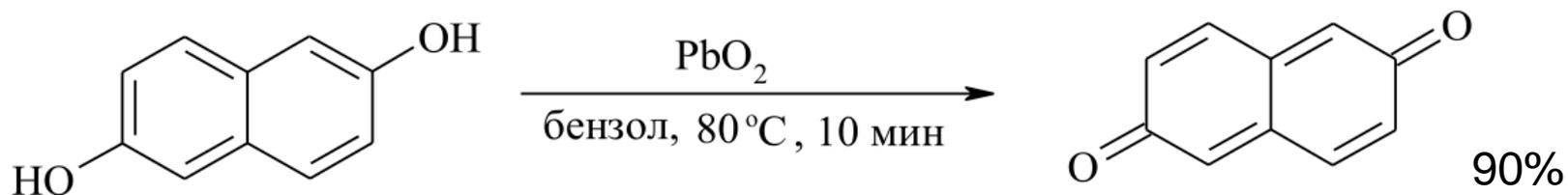
Конденсированные ароматические системы окисляются до хинонов значительно легче бензола.



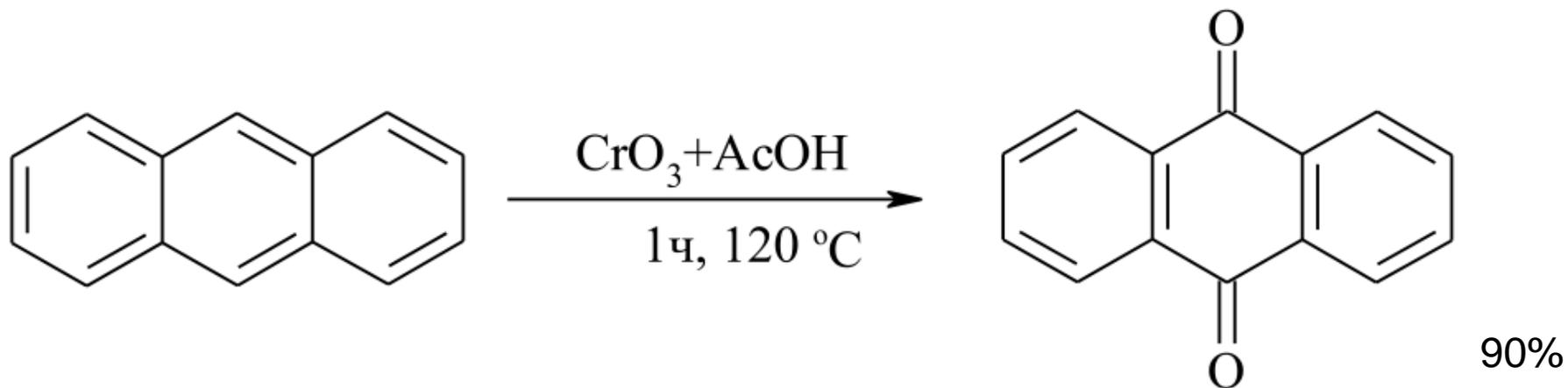
Алкил- и арилнафталины легко окисляются по замещенному ароматическому кольцу:



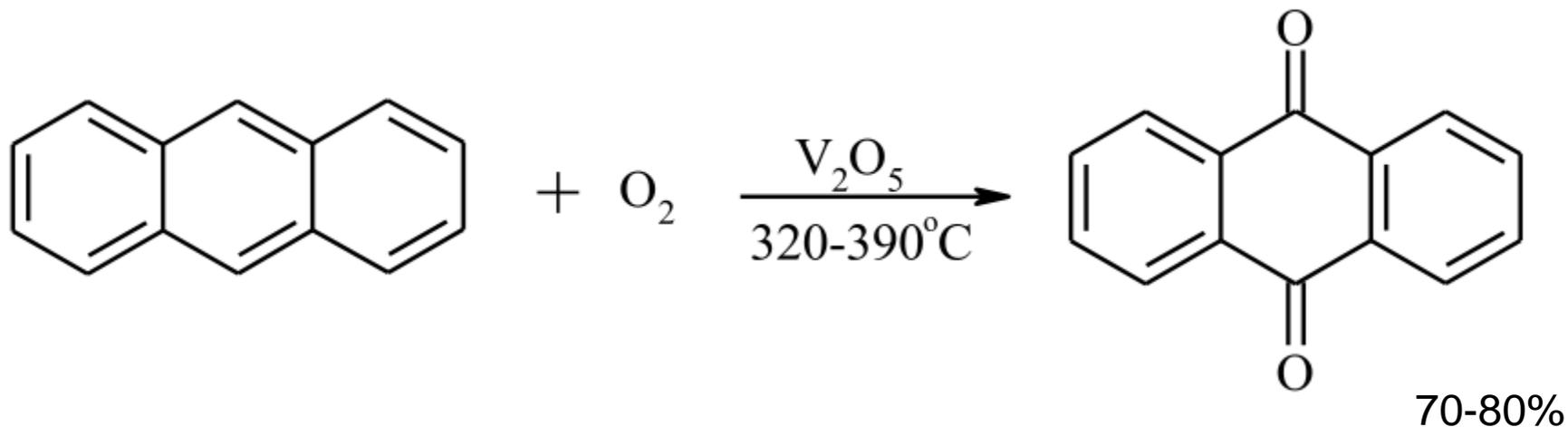
Хорошие результаты, как и в ряду бензола, дает окисление гидрокси- и аминопроизводных:



Ядро антрацена окисляется легче нафталинового:



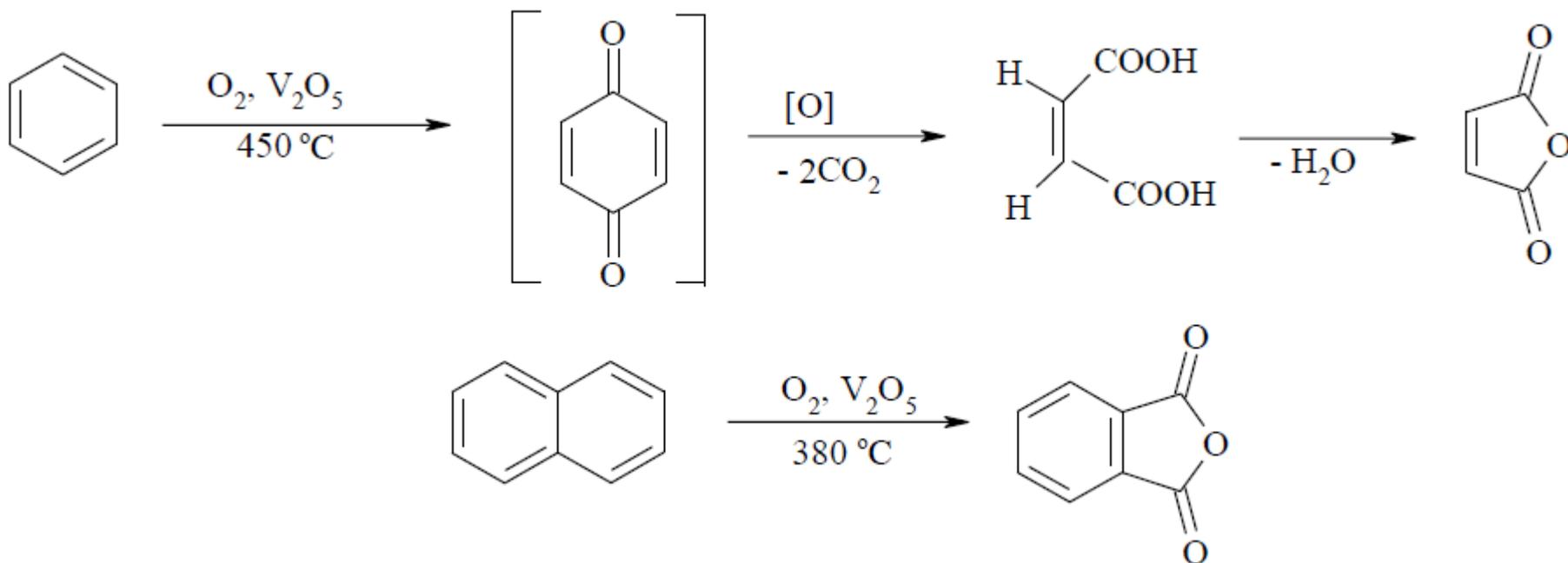
В промышленности используют окисление кислородом в присутствии оксида ванадия (V) как катализатора.



Окисление ароматических соединений

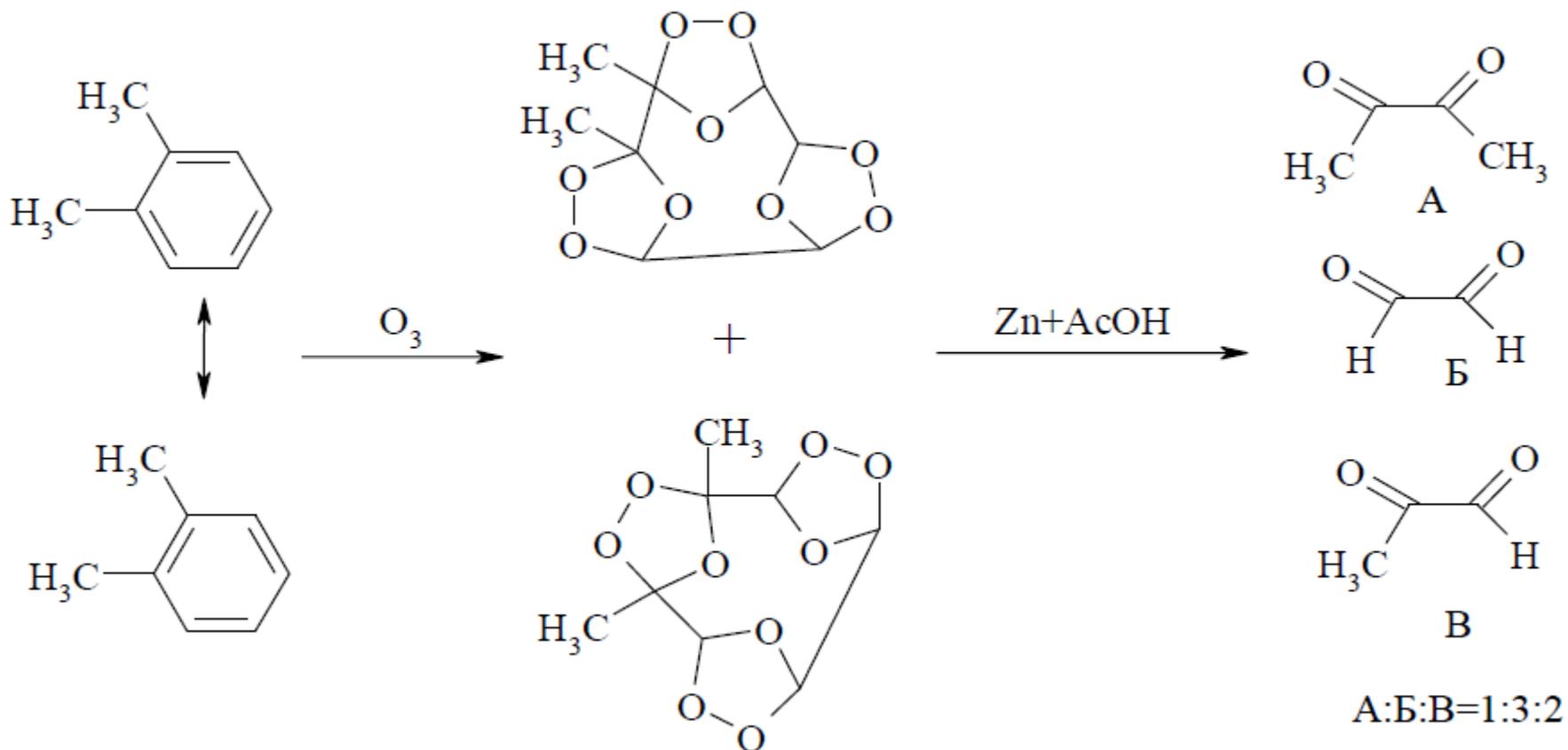
3. Окислительное расщепление аренов

В промышленности окислением бензола и нафталина кислородом воздуха в присутствии V_2O_5 получают соответственно малеиновый и фталевый ангидриды:



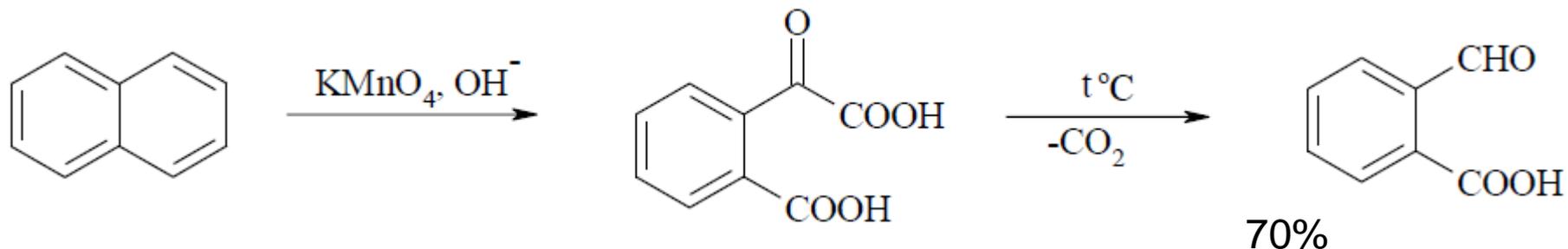
2. Окислительное расщепление аренов

При взаимодействии бензола и алкилбензолов с озоном образуются триозониды, которые далее подвергают расщеплению:

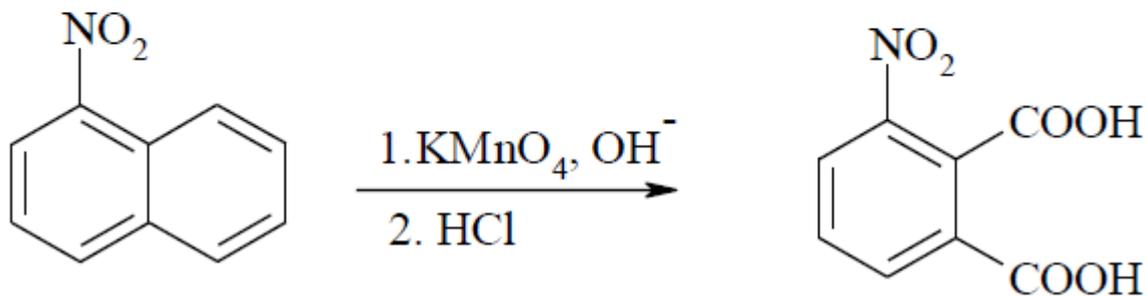
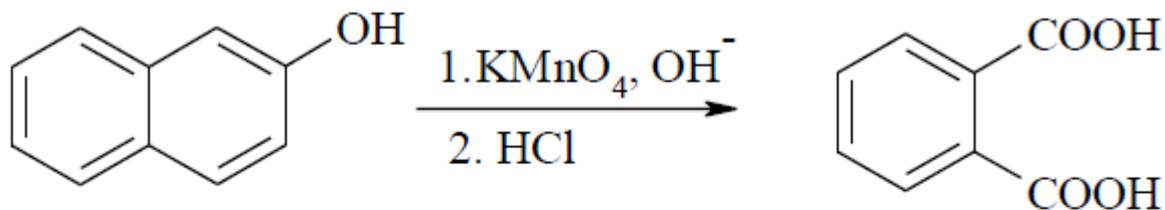


2. Окислительное расщепление аренов

Препаративное значение имеет окисление нафталина KMnO_4 , приводящее к о-формилбензойной кислоте



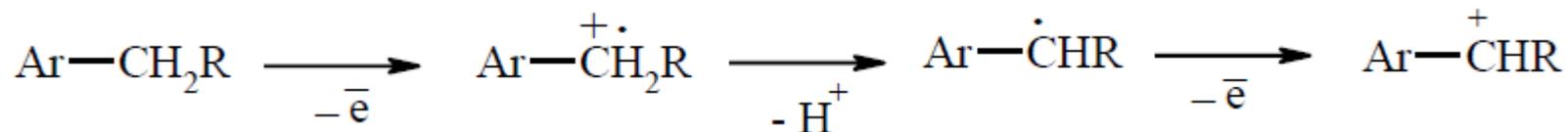
В замещенных нафталинах действие окислителя направляется на кольцо с большей электронной плотностью:



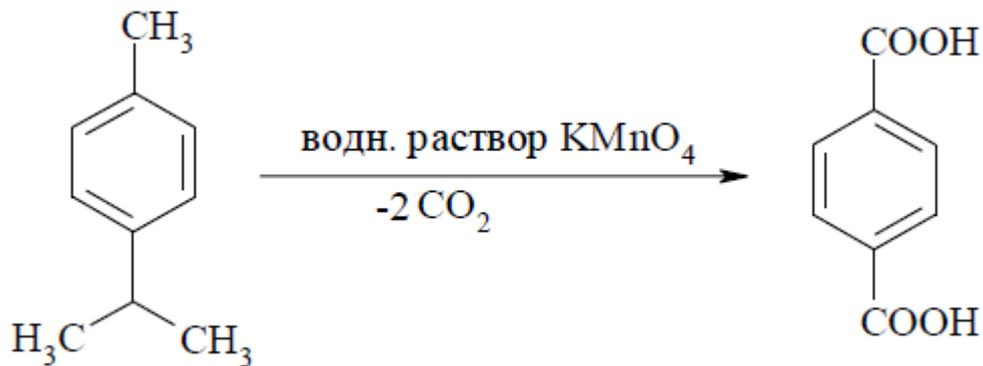
Окисление ароматических соединений

4. Окисление боковых цепей в ароматических соединениях

Окисление алкиларенов происходит в первую очередь по бензильному атому углерода, что объясняется легкостью образования бензильного радикала



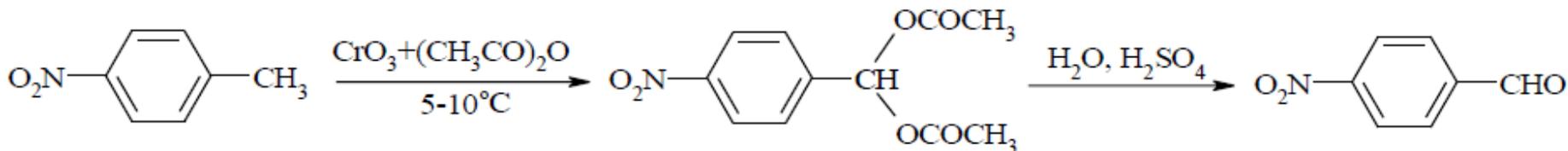
Для окисления боковых цепей в алкилбензолах в карбоксильную группу применяют водный раствор KMnO_4 при нагревании, смесь $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_2SO_4



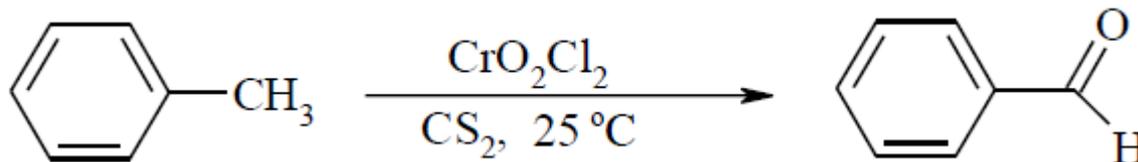
В этих условиях любая алкильная группа, содержащая атомы водорода в α -положении по отношению к бензольному кольцу, окисляется до карбоксильной. *трет*-Алкильные группы окисляются водной HNO_3 .

4. Окисление боковых цепей в ароматических соединениях

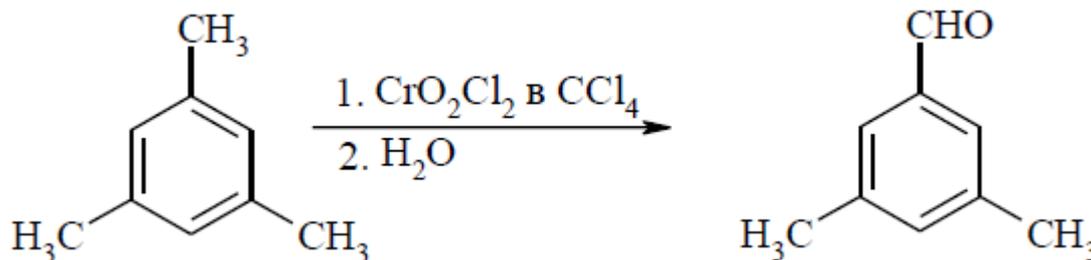
Для окисления метилбензолов в альдегиды используют смесь хромового и уксусного ангидридов.



Другой способ превращения метилзамещенных бензолов в бензальдегиды состоит в их обработке хлористым хромилем в CCl_4 или CS_2 (реакция Этара).

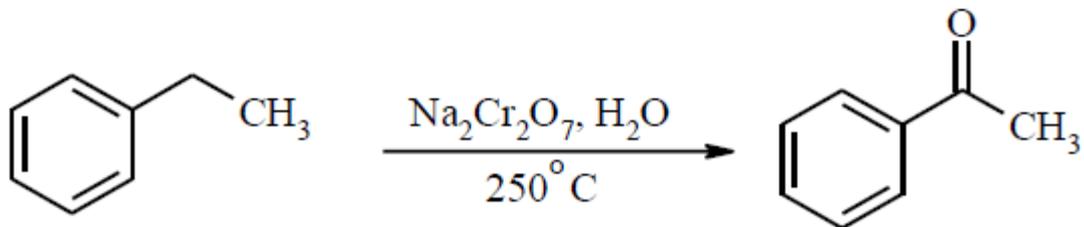
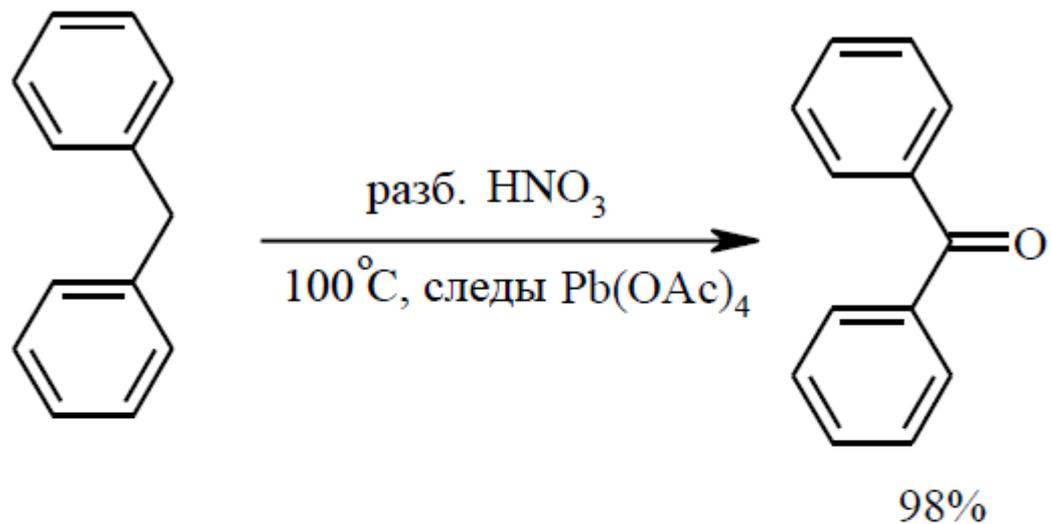


Данный метод дает возможность окислять только одну метильную группу в присутствии других



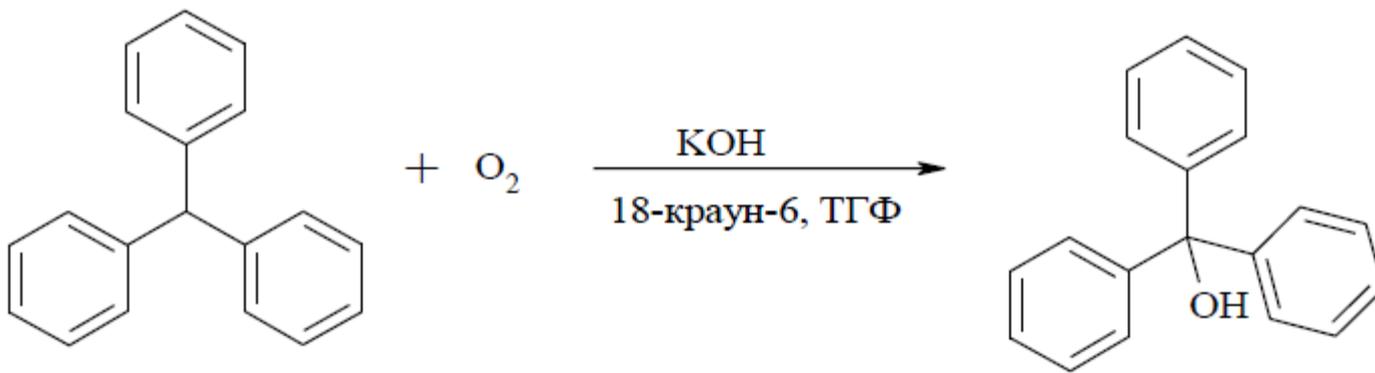
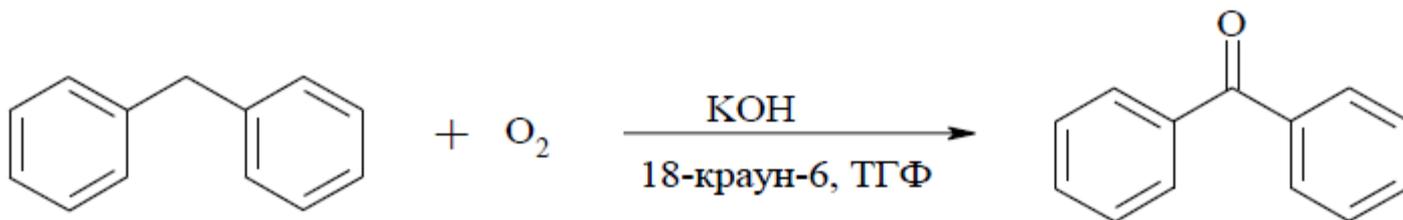
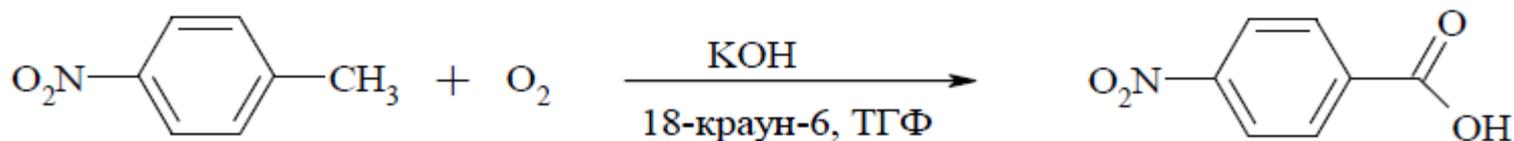
4. Окисление боковых цепей в ароматических соединениях

Окисление метиленового звена в алкилбензолах с образованием кетонов можно провести под действием ряда окислителей (разб. HNO_3 , SeO_2 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.). Особенно легко окисляются диарилметаны.



4. Окисление боковых цепей в ароматических соединениях

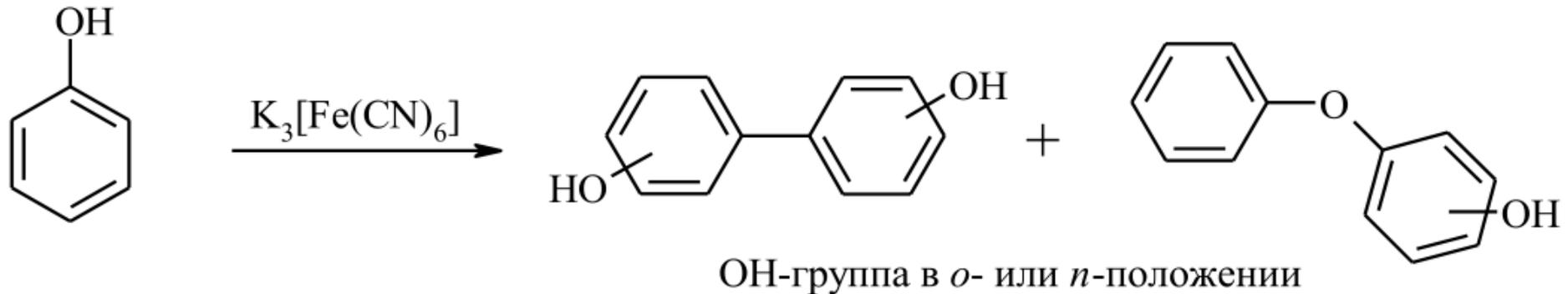
Жирноароматические соединения с pK_a ниже 33-35 можно окислить в системе КОН - 18-краун-6 - ТГФ до ароматических кислот, кетонов и триарилкарбинолов (окислению подвергается анион из С-Н кислоты).



Окисление ароматических соединений

5. Окислительное сочетание фенолов

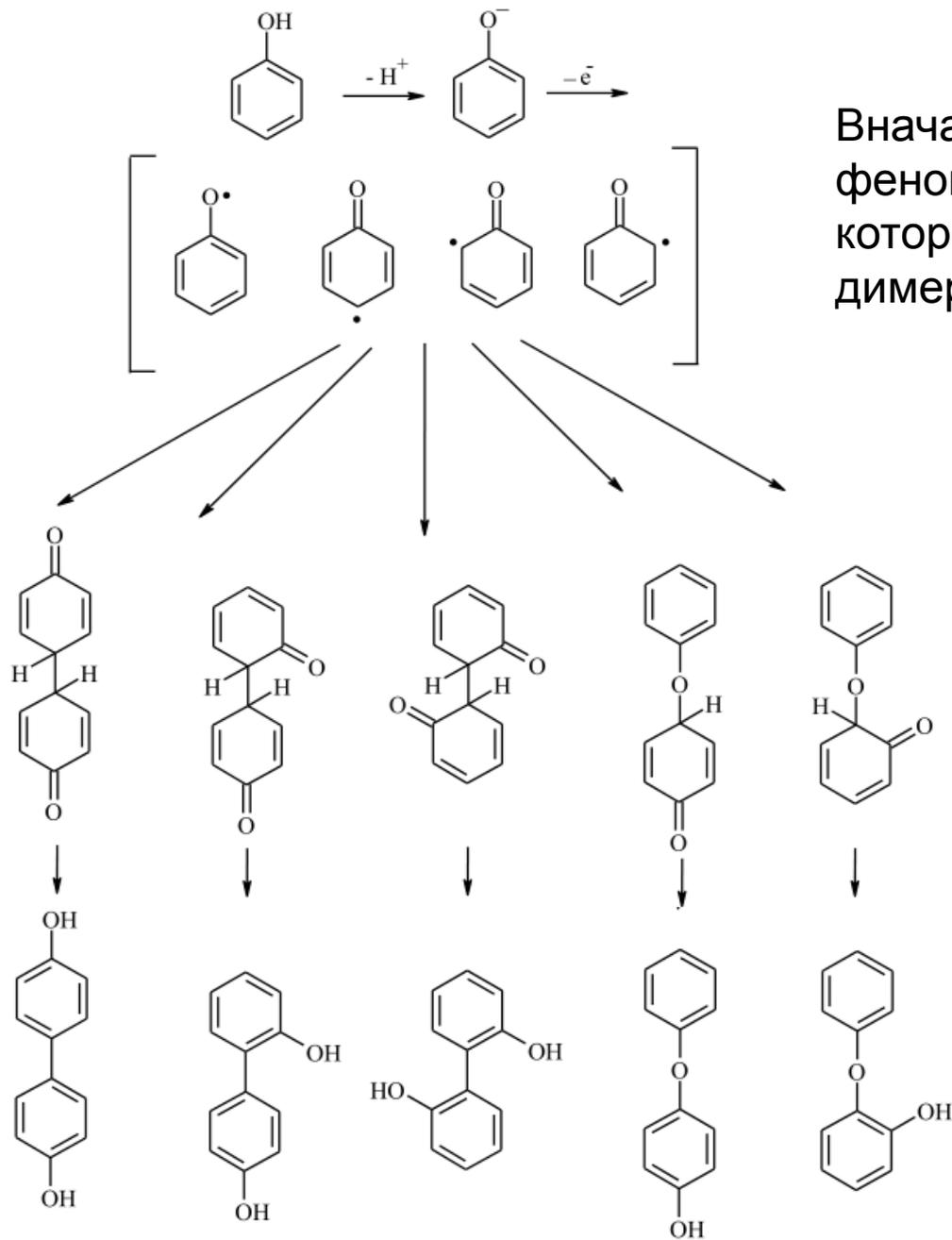
Под действием одноэлектронных окислителей ($K_3[Fe(CN)_6]$, PbO_2 , $FeCl_3$, Ag_2O , соли Фреми, пероксодисульфата калия $K_2S_2O_8$ и др.) фенолы окисляются в производные дигидроксидифенила или гидроксидифенилового эфира:



Выходы индивидуальных продуктов при окислительном сочетании фенолов сильно зависят от условий проведения реакции и природы исходных реагентов.

Данный процесс имеет большое биологическое значение при биосинтезе лигнина и ряда алкалоидов.

5. Окислительное сочетание фенолов

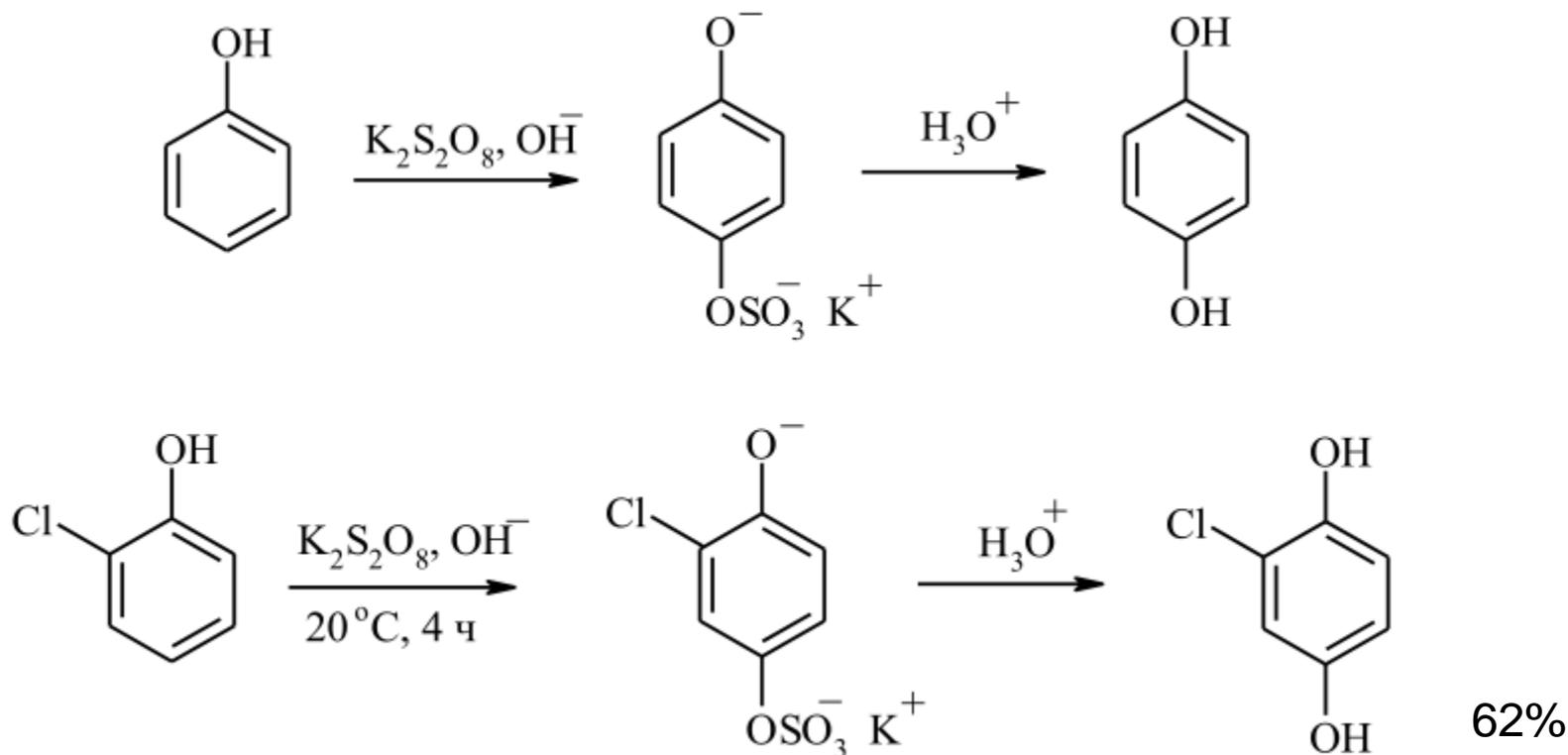


Вначале образуются феноксильные радикалы, которые далее димеризуются.

Окисление ароматических соединений

6. Окисление одноатомных фенолов в двухатомные

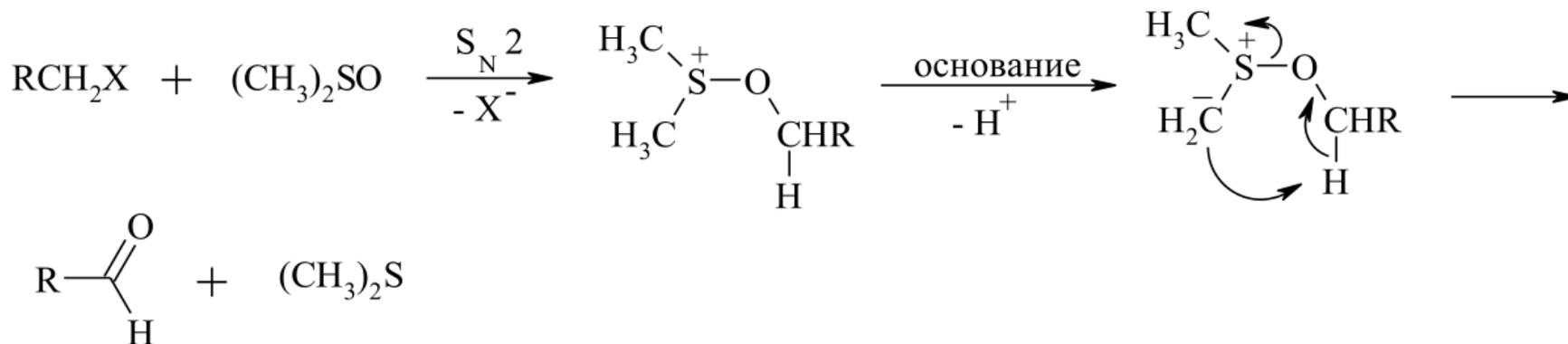
Реакция протекает через промежуточное образование гидроксифенилсульфата калия, который затем в кислой среде гидролизуется до дифенола.



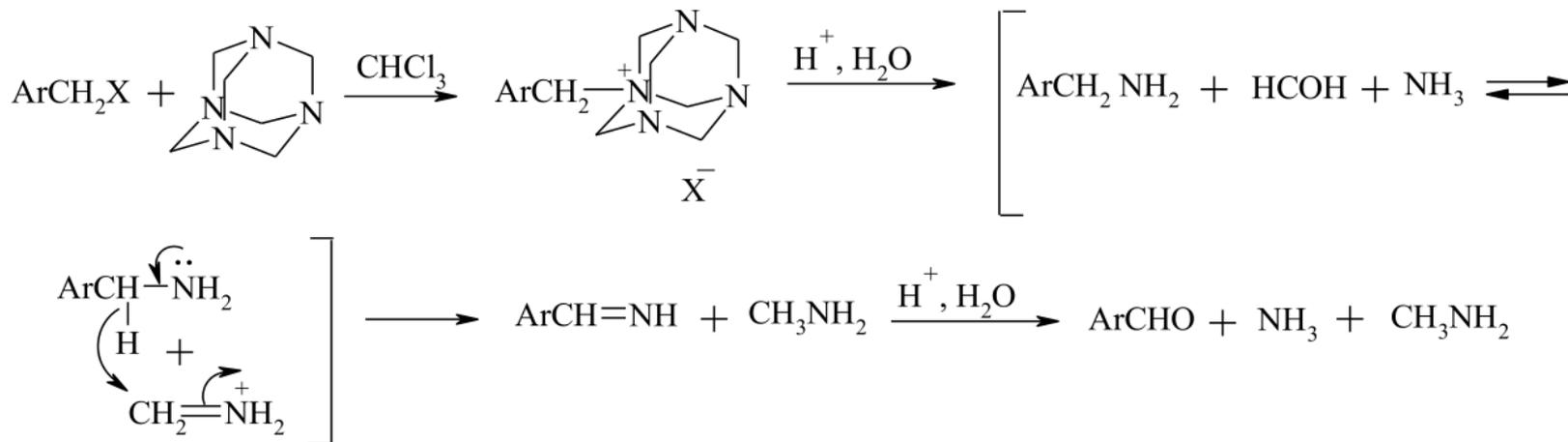
Если пара-положение в исходном феноле занято, то реакция протекает по орто-положению, однако с меньшим выходом.

Окисление галогенпроизводных углеводородов

Первичные алкилгалогениды легко окисляются в альдегиды диметилсульфоксидом (реакция Корнблума):

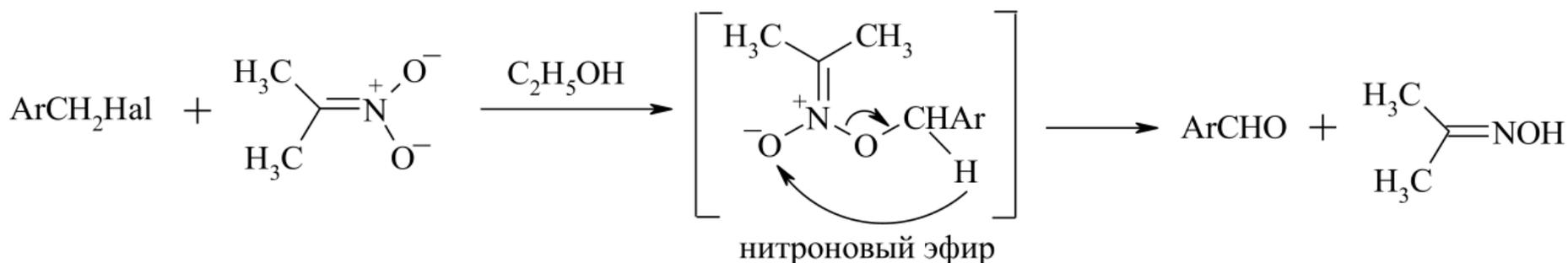


Бензилгалогениды можно окислить в альдегиды по реакции Соммле с избытком уротропина с последующим гидролизом промежуточно образующейся четвертичной соли:



Окисление галогенпроизводных углеводородов

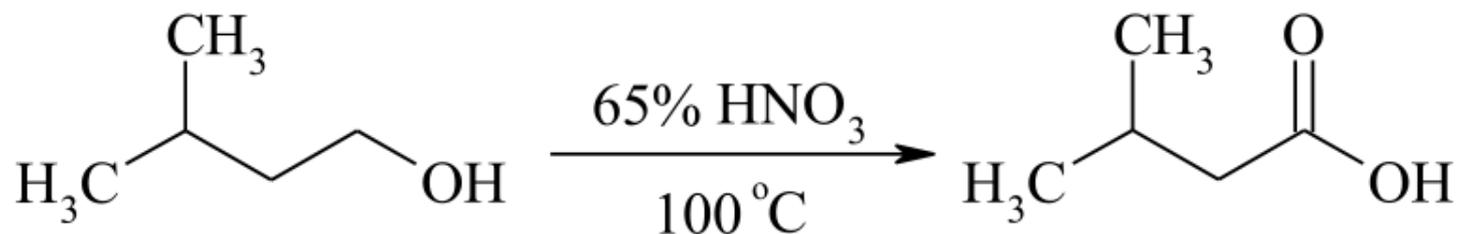
Бензилгалогениды окисляются в ароматические альдегиды с помощью солей 2-нитропропана. Ароматические галогенметильные производные алкилируют амбидентный анион 2-нитропропана по атому кислорода:



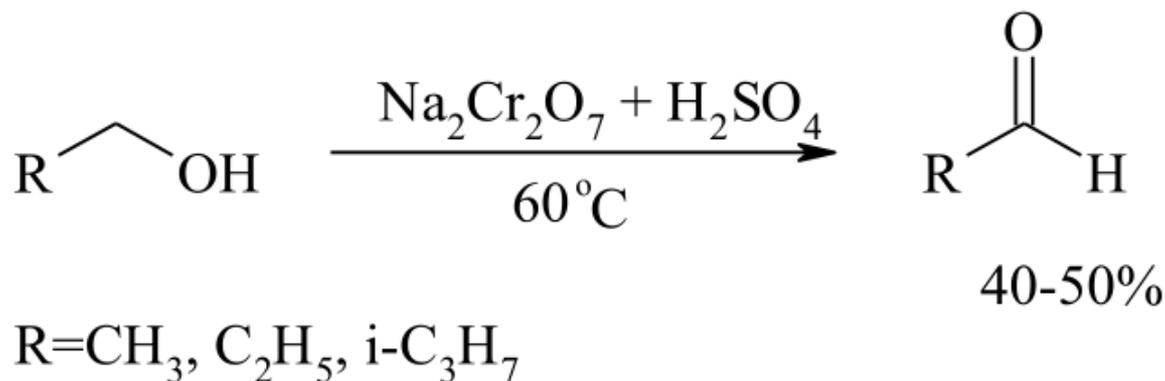
Этот метод является общим способом получения ароматических альдегидов, содержащих самые разнообразные заместители в бензольном кольце. Исключение составляют лишь *п*-нитробензильные производные, алкилирующие анион 2-нитропропана по атому углерода.

Окисление одноатомных спиртов

Под действием конц. HNO_3 , щелочного раствора KMnO_4 и др. окислителей первичные спирты окисляются в карбоновые кислоты:



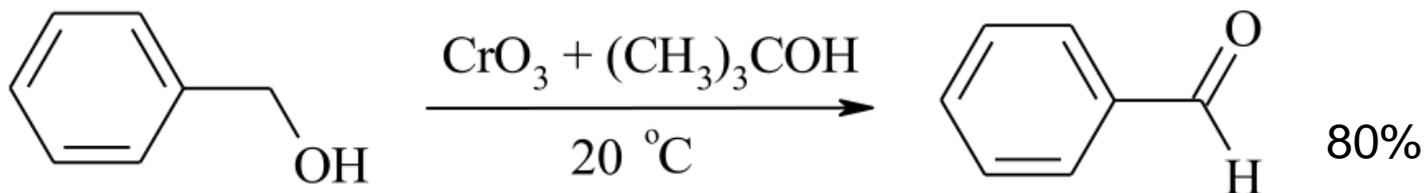
При окислении первичных спиртов до альдегидов дихроматом натрия и серной кислотой образующийся альдегид немедленно удаляют отгонкой, чтобы предотвратить его дальнейшее окисление:



Таким путем могут быть получены только низкокипящие альдегиды.

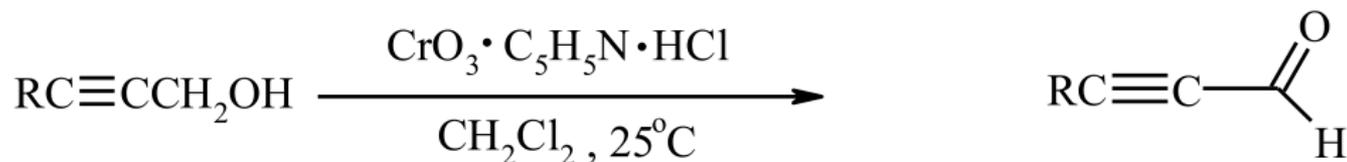
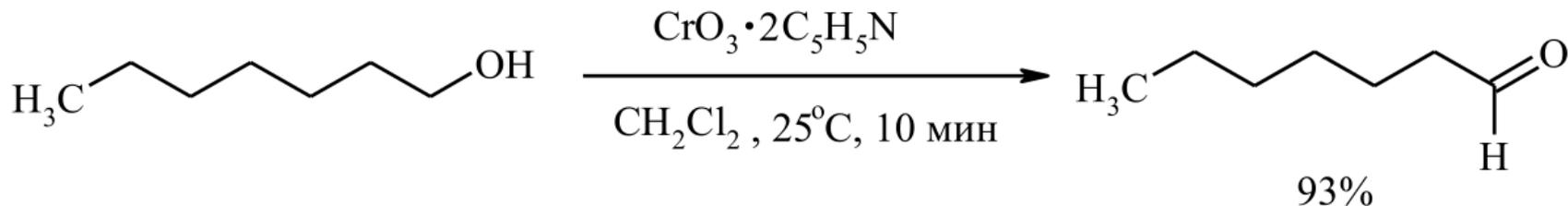
Окисление одноатомных спиртов

Для получения высококипящих альдегидов применяют *трет*-бутиловый эфир хромовой кислоты (получается из CrO_3 и *трет*-бутилового спирта).



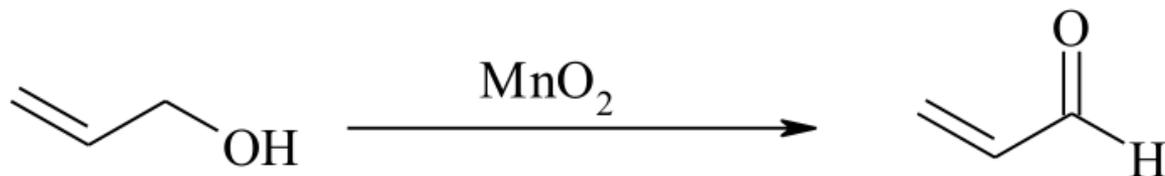
Для селективного окисления первичных спиртов до альдегидов лучшими реагентами являются $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (реагент Саррета - Коллинза) и $\text{CrO}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ (реагент Кори) в хлористом метиле.

Реагент Кори более селективен, т.к. не затрагивает $\text{C}=\text{C}$ или $\text{C}\equiv\text{C}$ связь:

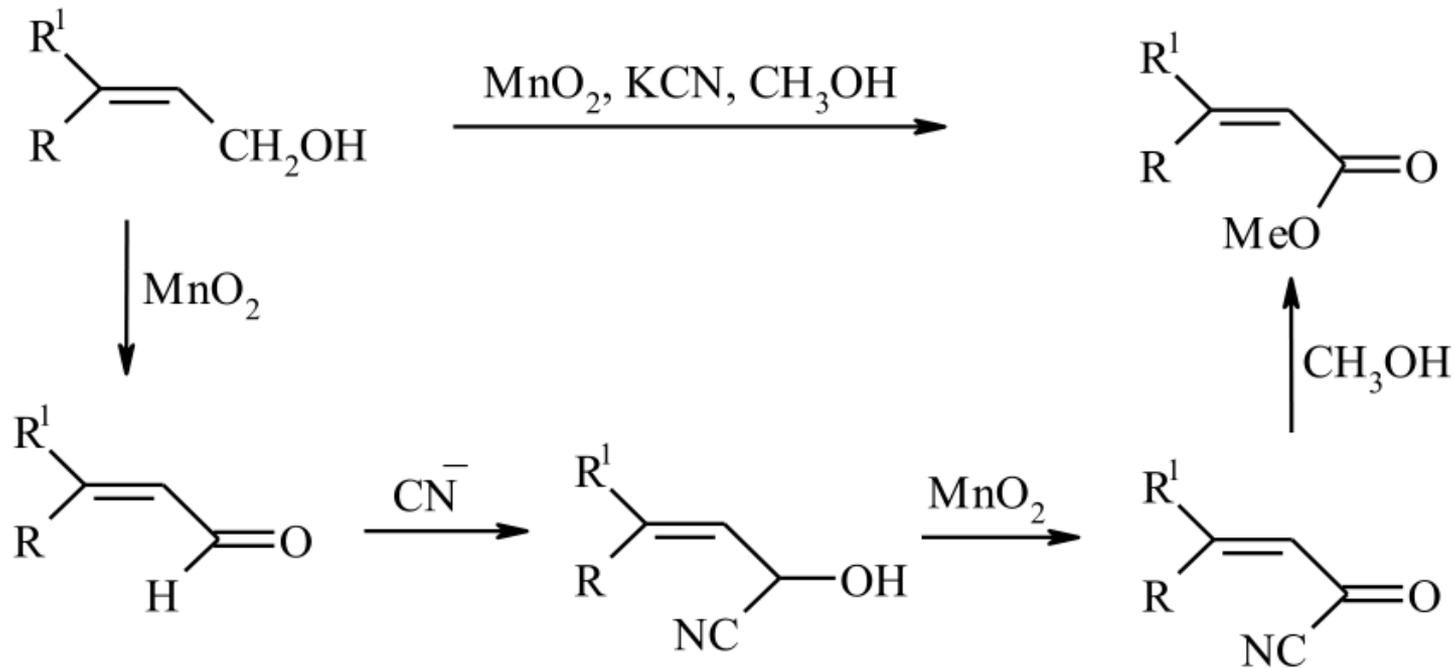


Окисление одноатомных спиртов

Аллиловые, бензиловые и пропаргиловые спирты можно окислять до альдегидов диоксидом марганца. Реакция протекает без изомеризации или перегруппировки

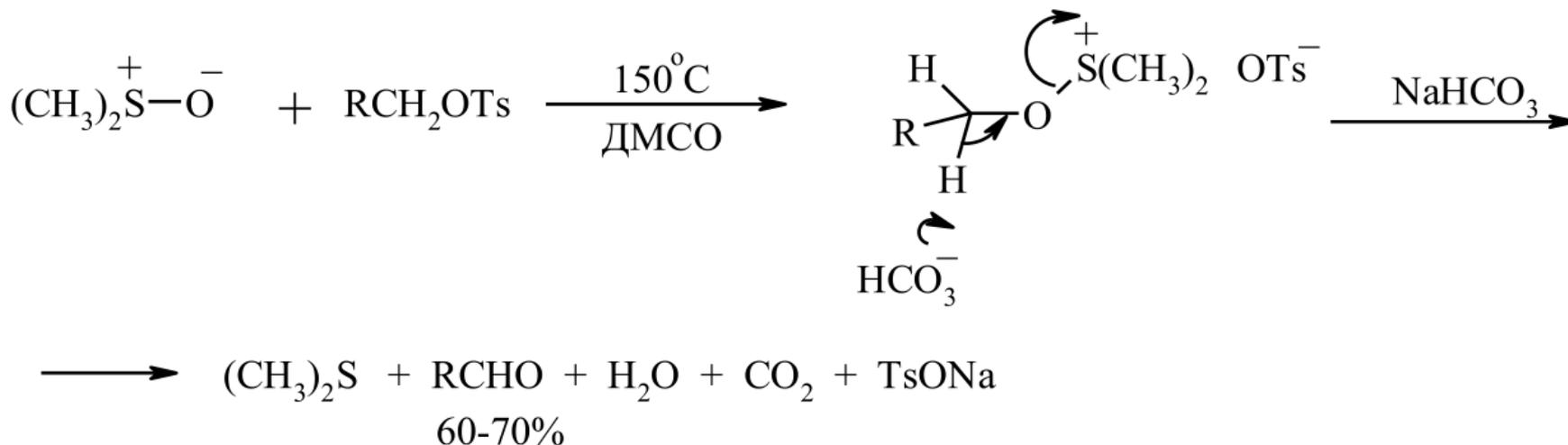


В присутствии цианид-иона аллиловые спирты окисляются до карбоновых кислот или их сложных эфиров (если реакцию проводить в спирте).



Окисление одноатомных спиртов

Разработан ряд эффективных методов окисления первичных и вторичных спиртов с использованием ДМСО.

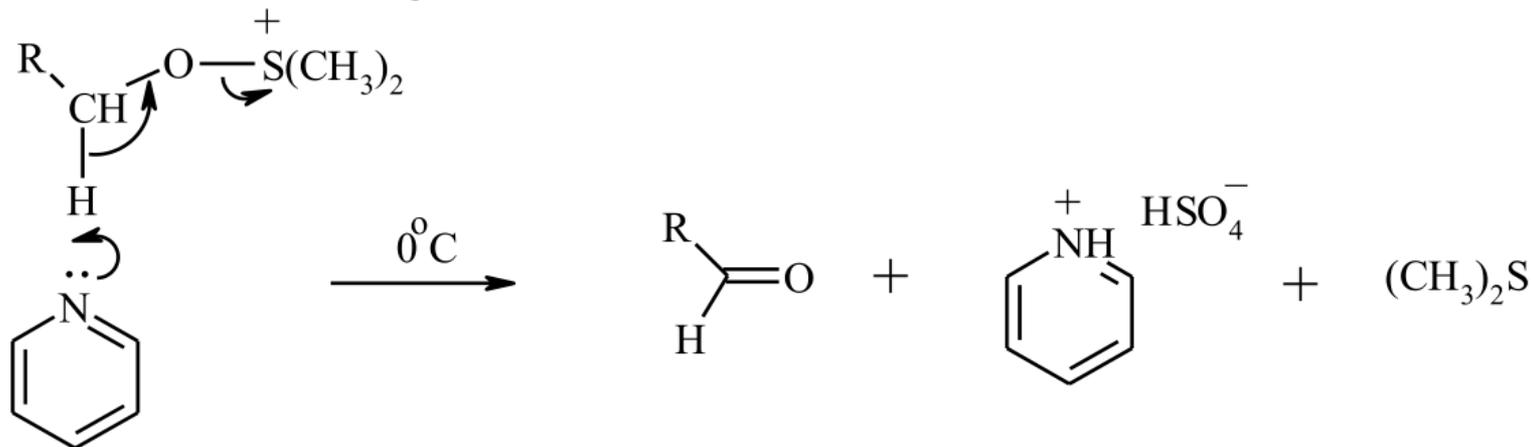
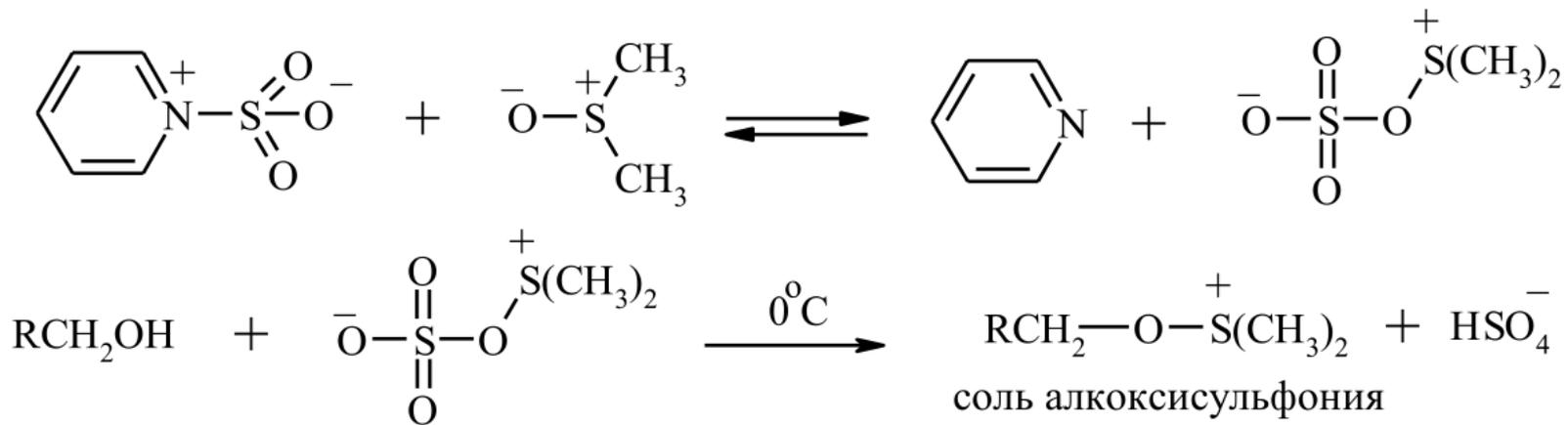


Катион алкоксисульфония, образовавшийся в S_N2-реакции, далее подвергается окислительно-восстановительному элиминированию, при этом гидрокарбонат или карбонат-ион является основанием в этой E2-реакции элиминирования.

Данный метод окисления первичных спиртов в альдегиды требует проведения дополнительной стадии превращения спирта в тозилат.

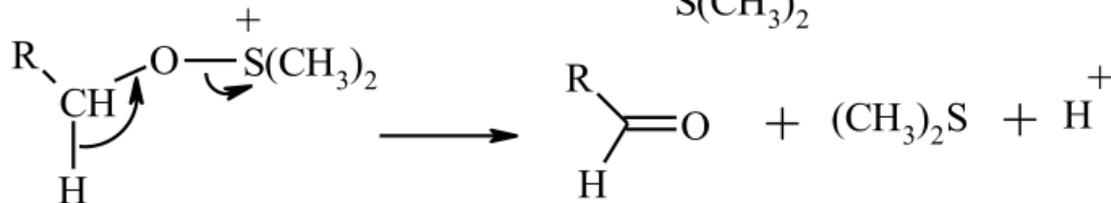
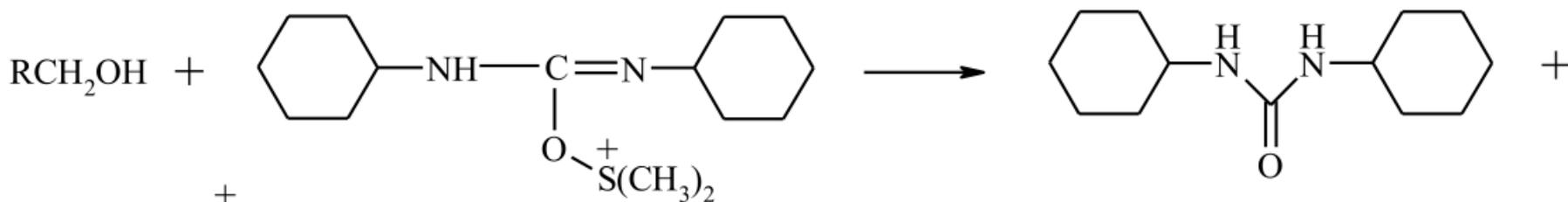
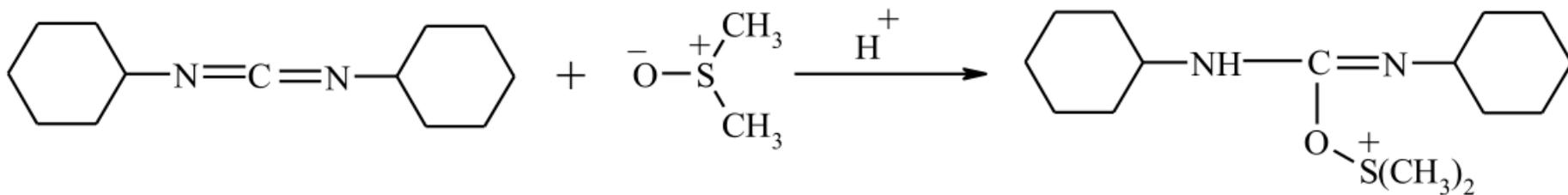
Окисление одноатомных спиртов

Одностадийное селективное окисление достигается путем превращения слабого нуклеофильного агента ДМСО в сильный электрофильный агент, непосредственно реагирующий с первичными и вторичными спиртами в мягких условиях. Активацию ДМСО проводят с помощью SO_3 , трифторуксусного ангидрида, N,N-дихлорбензолсульфонилхлорида, оксалилхлорида $(\text{COCl})_2$ и др. Например, комплекс ДМСО с SO_3 образуется при взаимодействии пиридинсульфотриоксида с ДМСО:



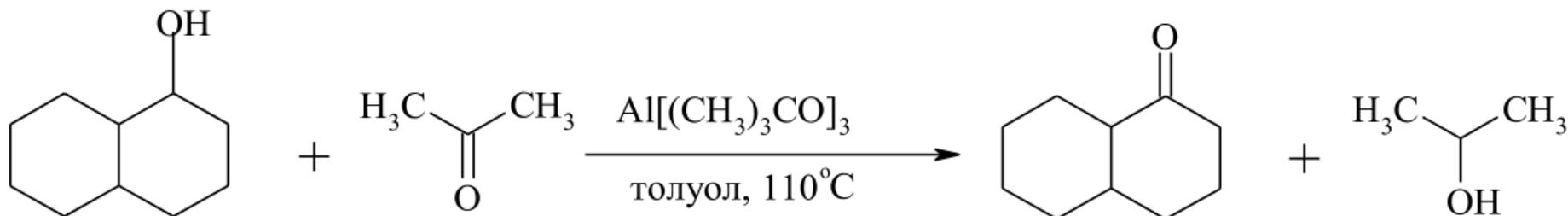
Окисление одноатомных спиртов

Наиболее часто используется комбинация ДМСО с N,N-дициклогексилкарбодиимидом (метод Пфитцера-Моффата):

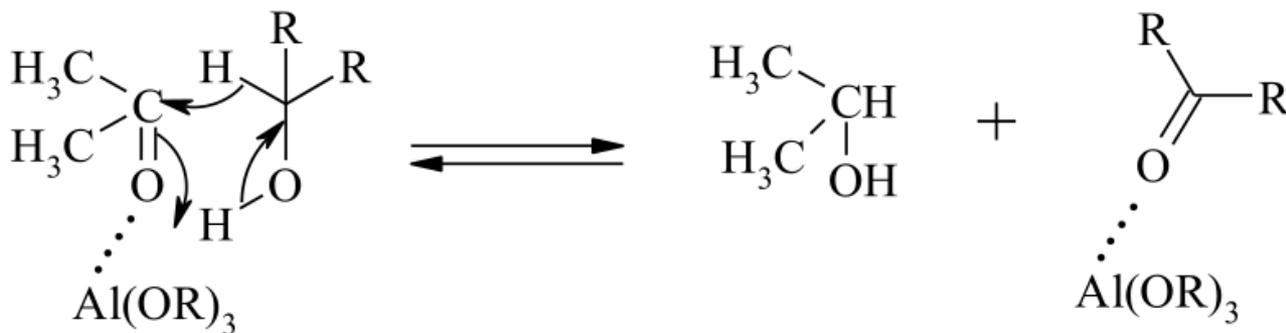


Окисление одноатомных спиртов

Вторичные спирты можно превратить в кетоны под действием кетонов и алкоголятов алюминия (реакция Оппенауэра). Если в систему вводить большой избыток ацетона (50-200 молей), то равновесие сдвигается в сторону образования кетона из вторичного спирта.

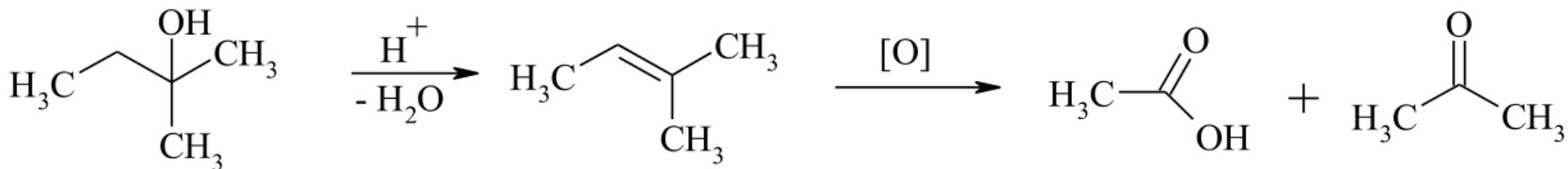


Роль алкоголята алюминия сводится к тому, что он образует комплекс с ацетоном и, действуя как кислота Льюиса, увеличивает избыточный положительный заряд на карбонильном атоме углерода.

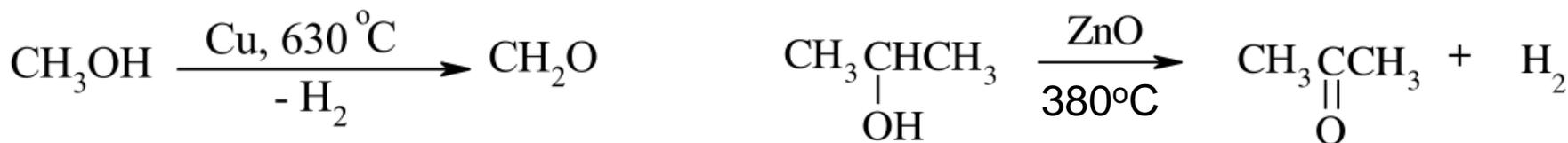


Окисление одноатомных спиртов

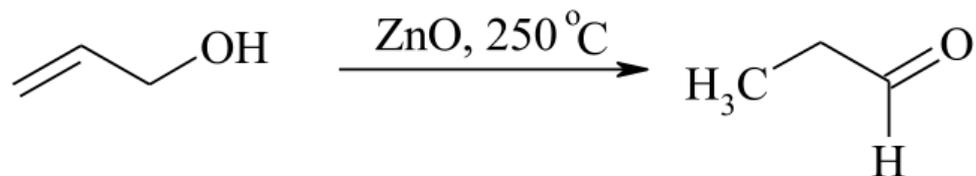
Третичные спирты весьма устойчивы к окислению, и в жестких условиях происходит окисление с разрывом углерод-углеродных связей и образование кислот и (или) кетонов:



Дегидрирование спиртов. Окисление первичных и вторичных спиртов в карбонильные соединения сводится к отщеплению водорода от молекулы исходного спирта. Такое отщепление можно осуществить, используя каталитическое дегидрирование. Примеры:

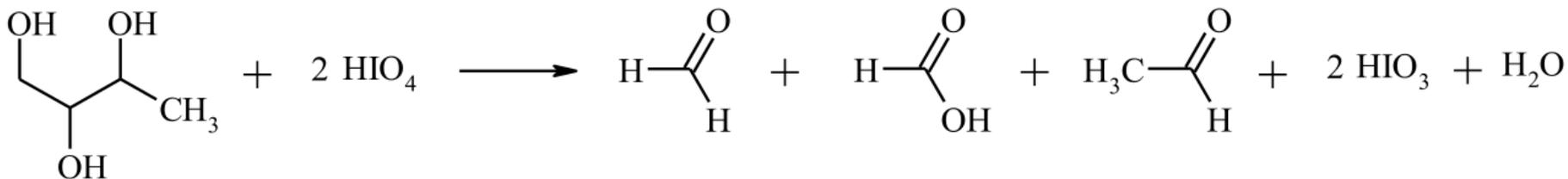
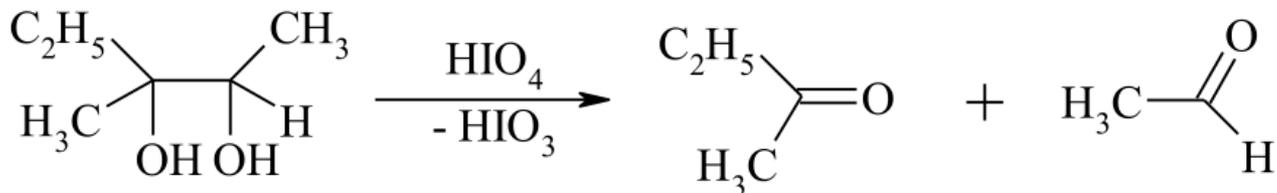


Непредельные спирты превращаются в предельные карбонильные соединения. Гидрирование кратной связи осуществляется выделяющимся в процессе дегидрирования водородом.

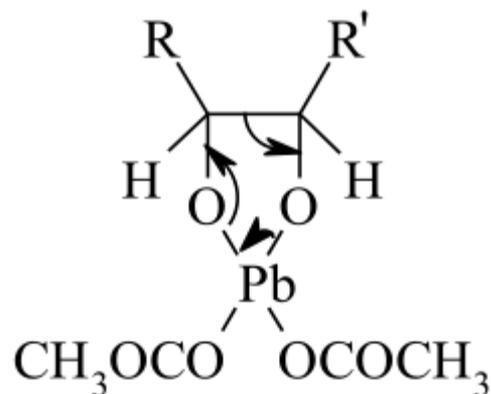
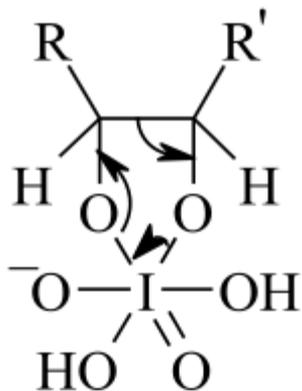


Расщепление α-гликолей

Расщепление α-гликолей и родственных соединений. Под действием HIO_4 и ее солей, а также $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ 1,2-диолы и полиолы подвергаются окислительному расщеплению с образованием альдегидов и кетонов.

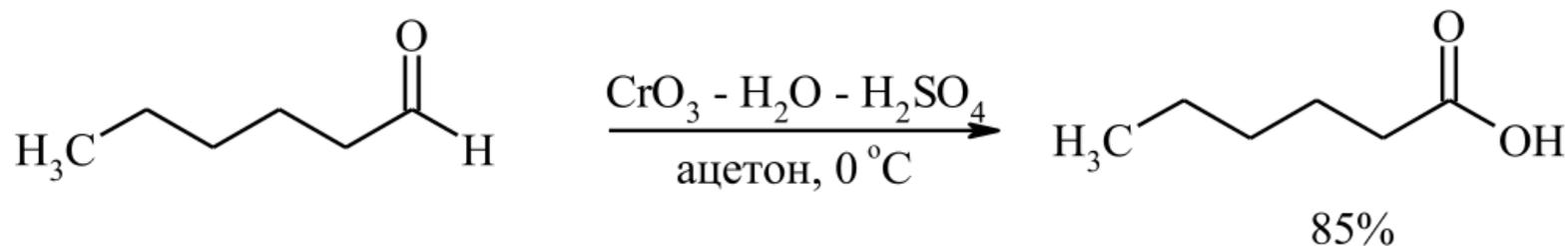


Окисление протекает через образование циклических интермедиатов:

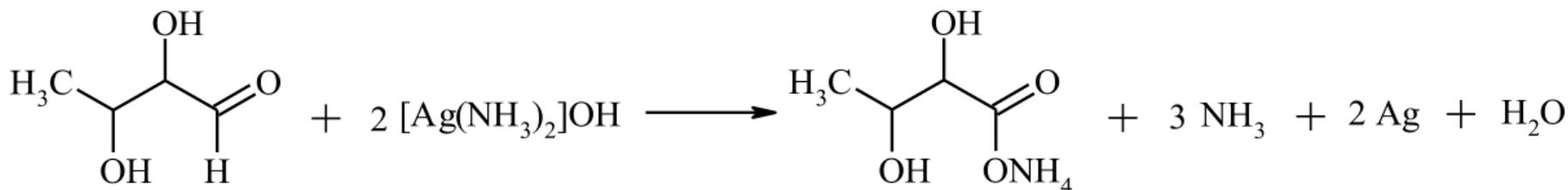
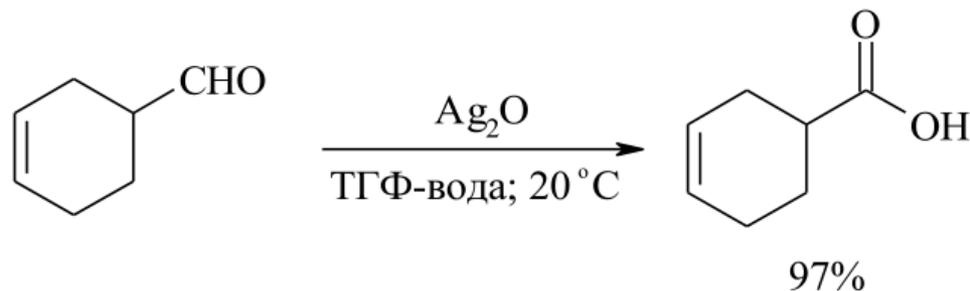


Окисление альдегидов

Окисление альдегидов протекает значительно легче, чем окисление спиртов. Наилучшие результаты обычно дает реагент Джонса:

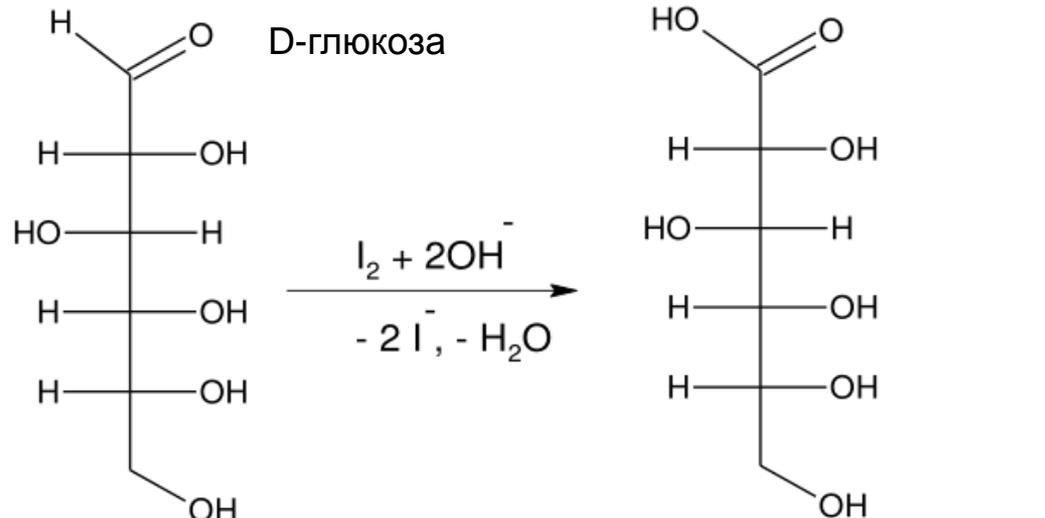


Недостаток реагента Джонса – низкая селективность (окисляет другие группы). Более селективным является реагент Толленса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, который не затрагивает $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ связи, OH -группу и ряд других ФГ:

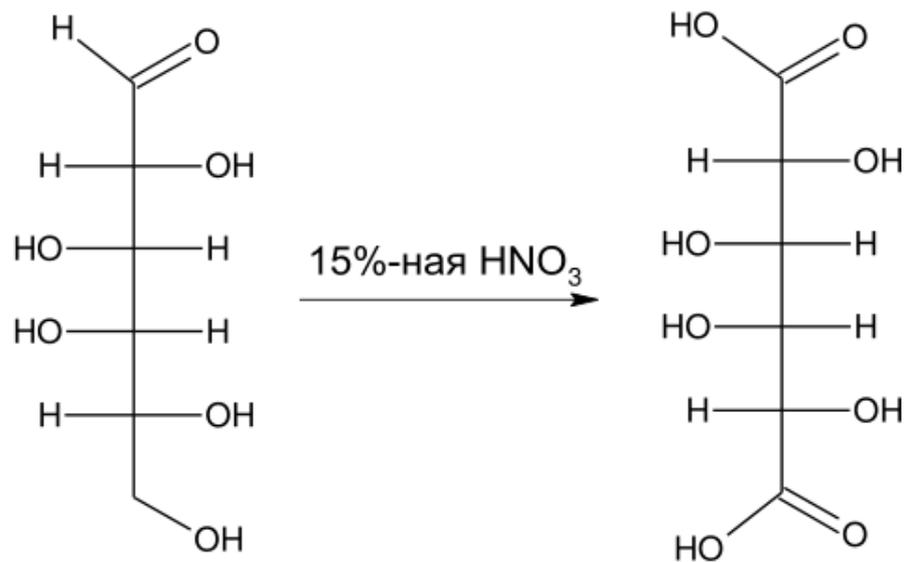


Окисление альдегидов

В химии углеводов для селективного окисления альдегидных групп применяется щелочной раствор иода.

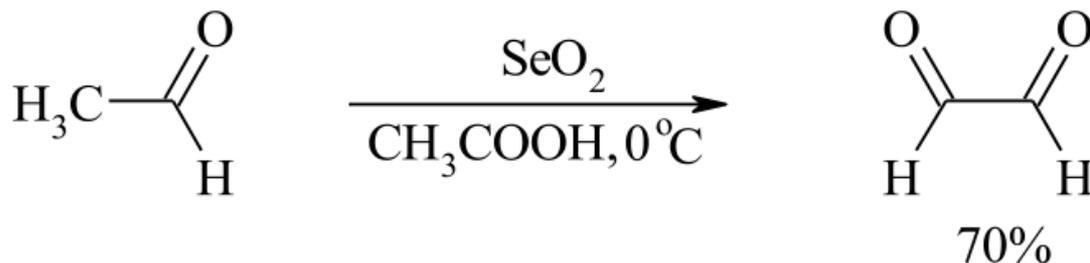


Разбавленная HNO_3 окисляет альдегидную группу, и первичную спиртовую группу.

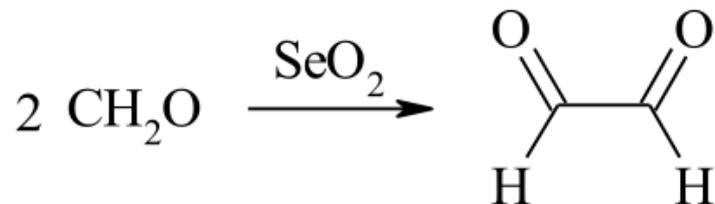


Окисление альдегидов

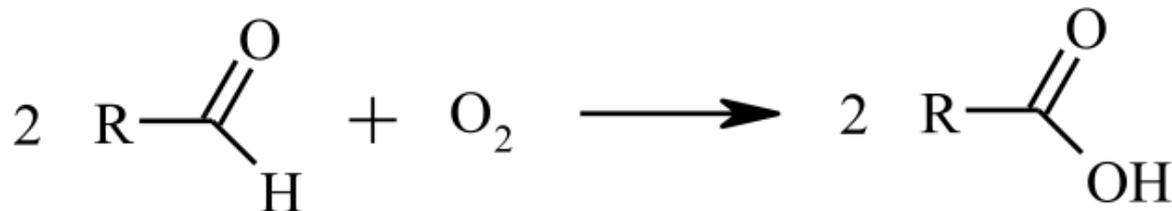
Под действием SeO_2 альдегиды окисляются в α -дикарбонильные соединения:



При окислении формальдегида диоксидом селена образуется глиоксаль:

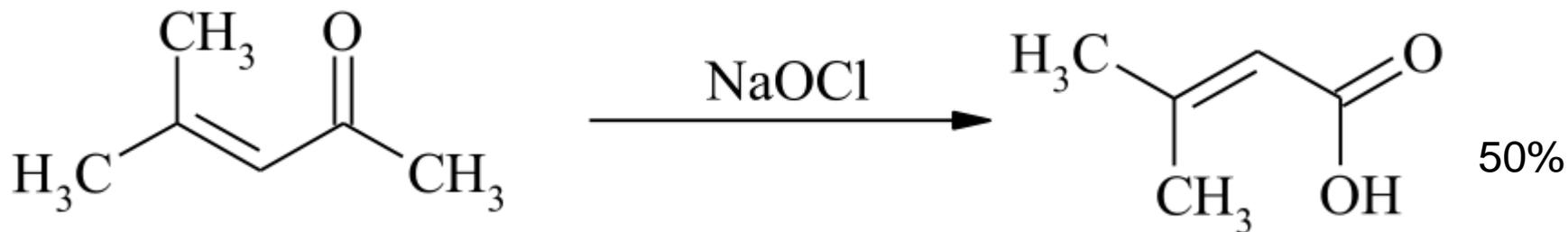


Альдегиды медленно окисляются кислородом воздуха при комнатной температуре до карбоновых кислот (автоокисление альдегидов).

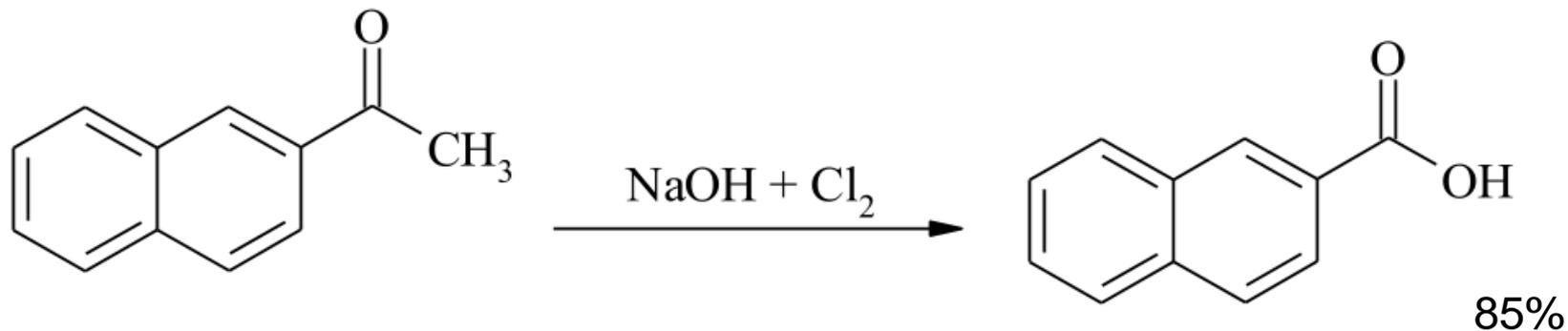


Окисление кетонов

Метилкетоны легко превращаются в соответствующие карбоновые кислоты при обработке их щелочными растворами гипобромита или гипохлорита натрия, т. е. смесью галогена и щелочи (галоформная реакция)

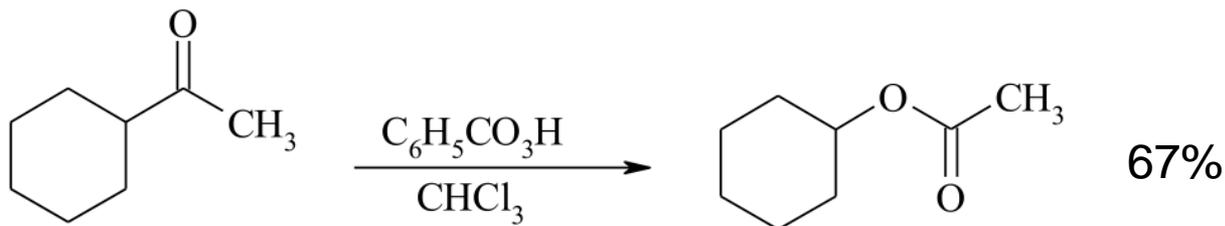


Метиларилкетоны окисляются с еще более высокими выходами

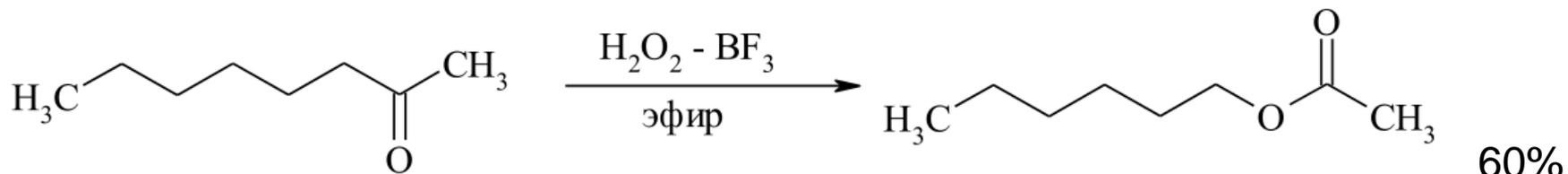


Окисление кетонов

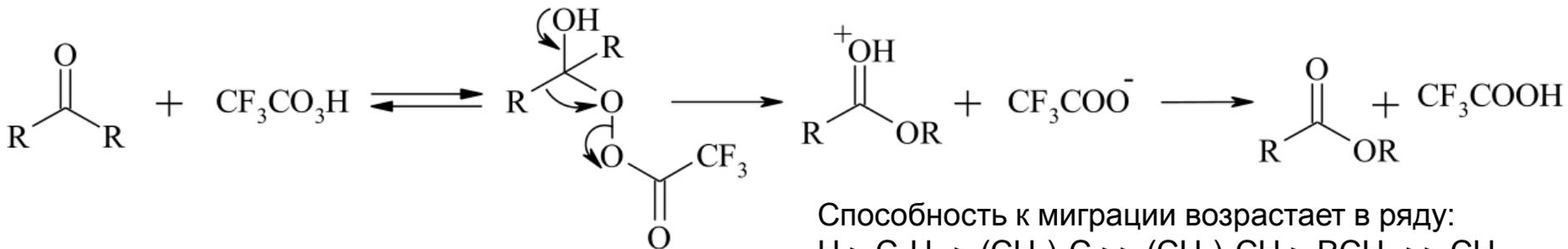
Под действием перкислот, а также кислоты Каро H_2SO_5 и $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ кетоны окисляются в сложные эфиры (реакция Байера-Виллигера):



Хорошие результаты достигаются при расщеплении алифатических и циклических кетонов комплексом 90%-ного пероксида водорода и эфирата трехфтористого бора:



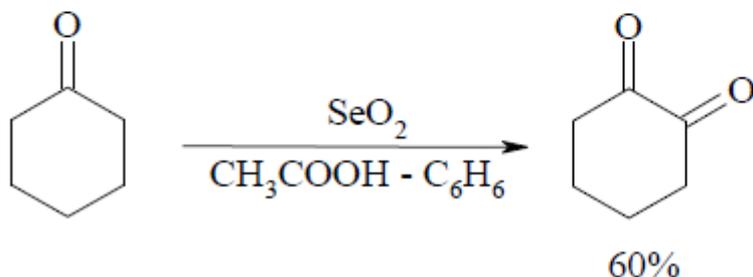
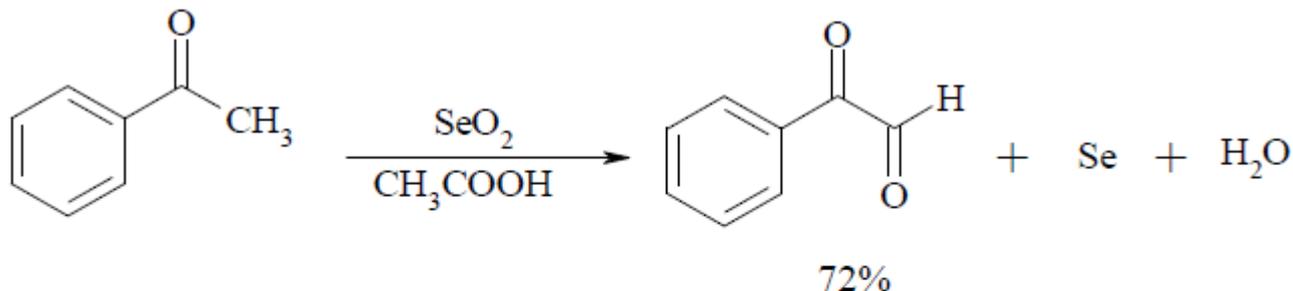
Процесс включает миграцию одного из радикалов в виде аниона к положительно заряженному атому кислорода:



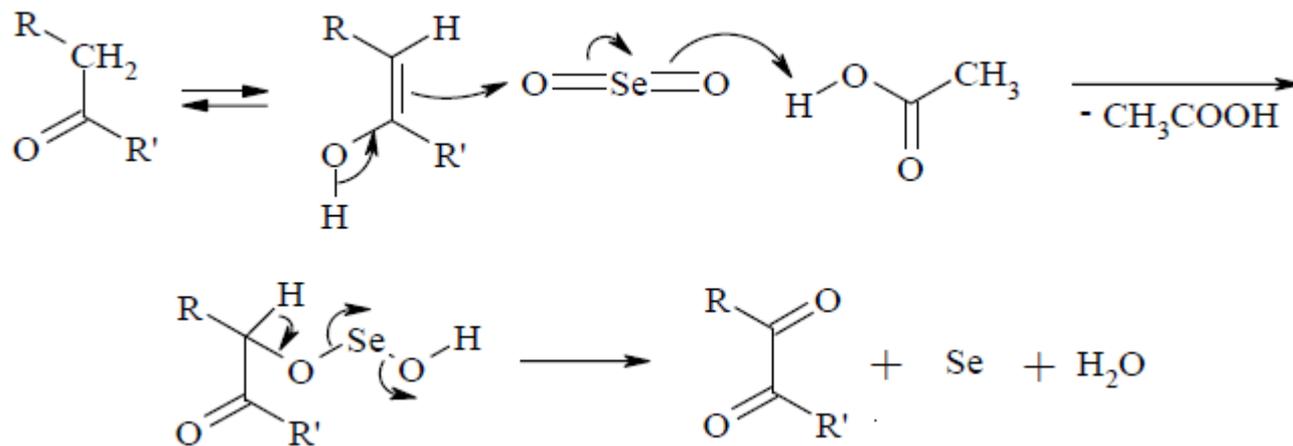
Способность к миграции возрастает в ряду:
 $\text{H} > \text{C}_6\text{H}_5 > (\text{CH}_3)_3\text{C} \gg (\text{CH}_3)_2\text{CH} > \text{RCH}_2 \gg \text{CH}_3$.

Окисление кетонов

Метиленовая (метильная) группа в α -положении к карбонильной группе кетонов легко окисляется диоксидом селена:

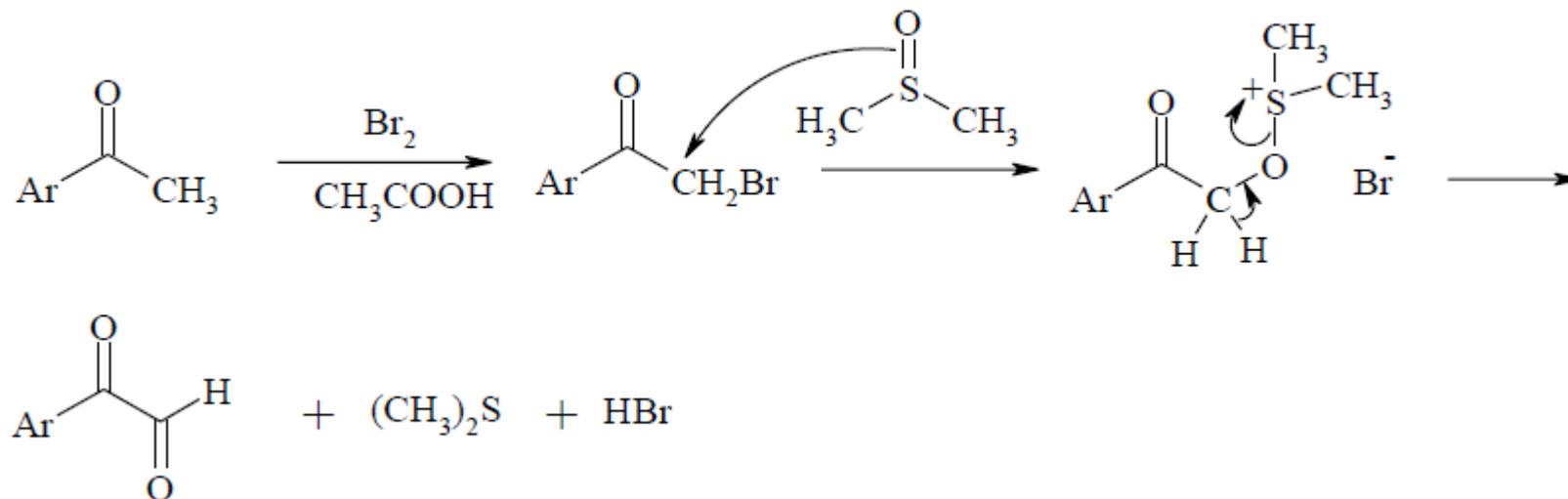


Предполагаемый механизм:

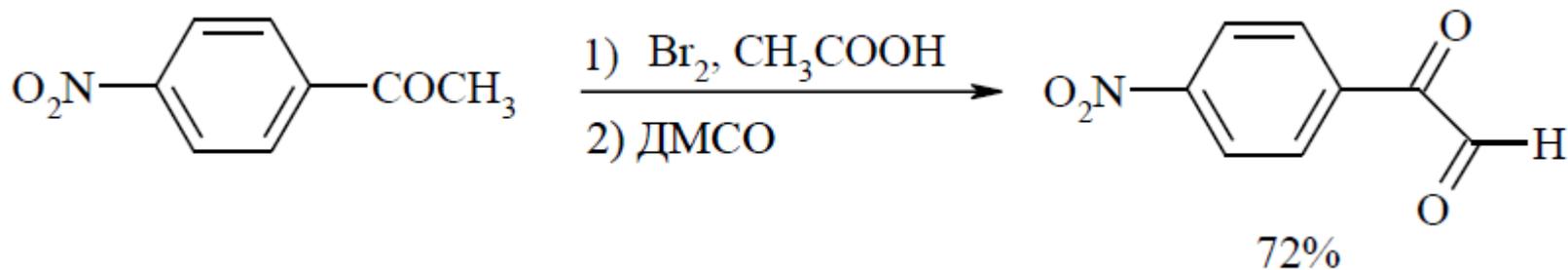


Окисление кетонов

Для окисления по α -углероду существует двухстадийный метод с применением диметилсульфоксида:

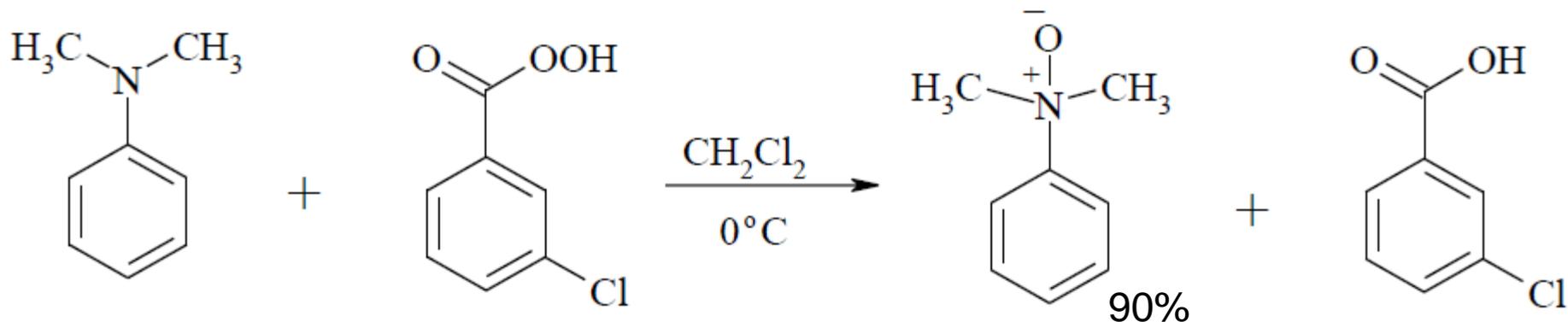
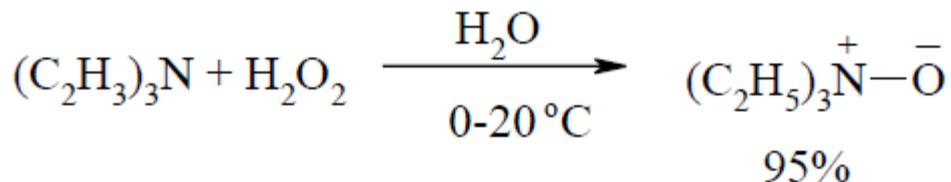


Алкокисульфониевая соль, образующаяся при замещении галогена или тозилата, подвергается внутримолекулярному окислению-восстановлению с образованием кетоальдегида

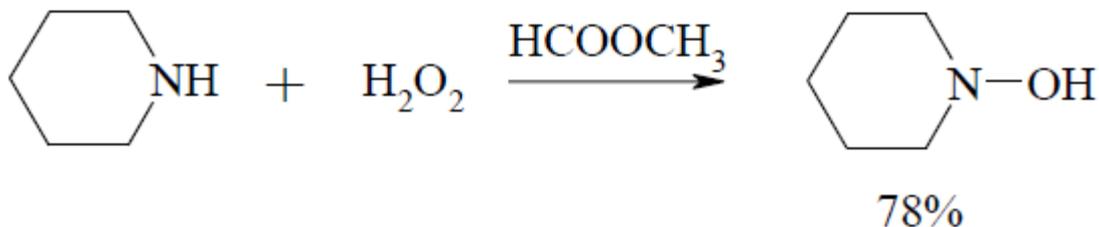


Окисление аминов

Легче всего окисляются до N-оксидов третичные амины. В качестве окислителей используют 30%-ный раствор H_2O_2 в воде, перокислоты в апротонной среде, диоксираны.

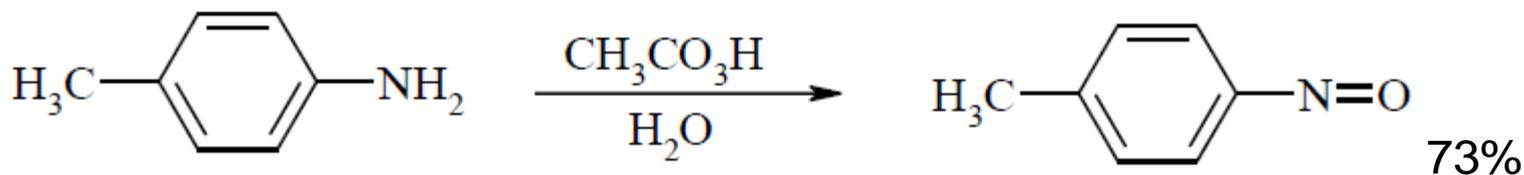


При окислении вторичных аминов вслед за образованием N-оксида происходит миграция протона с образованием N,N-диалкилгидроксиламина

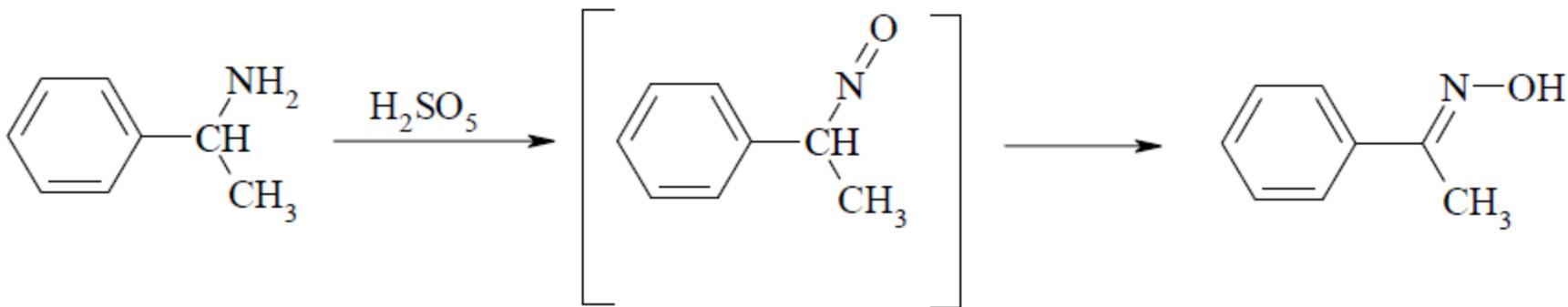


Окисление аминов

Первичные амины окисляются сложнее, т.к. образующееся производное гидроксиламина может далее окисляться до нитрозосоединений:

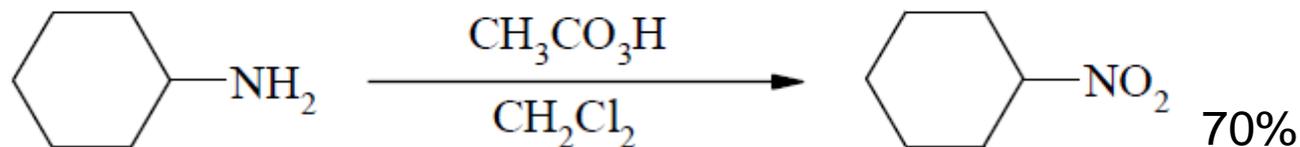
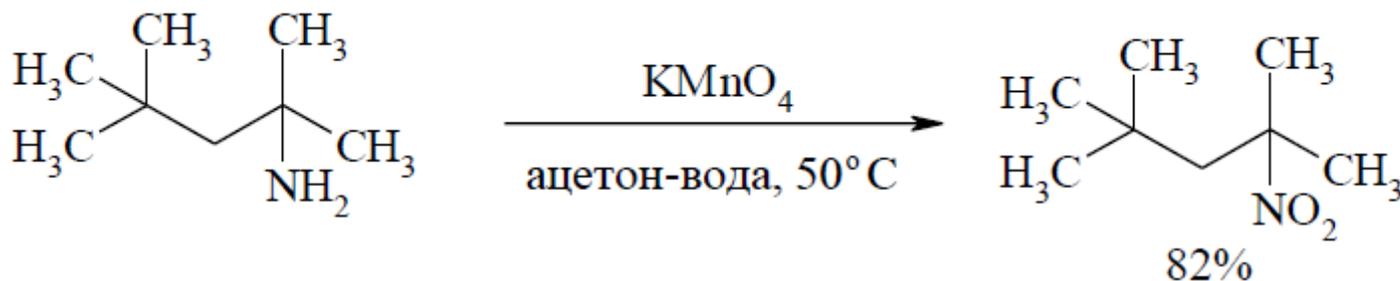
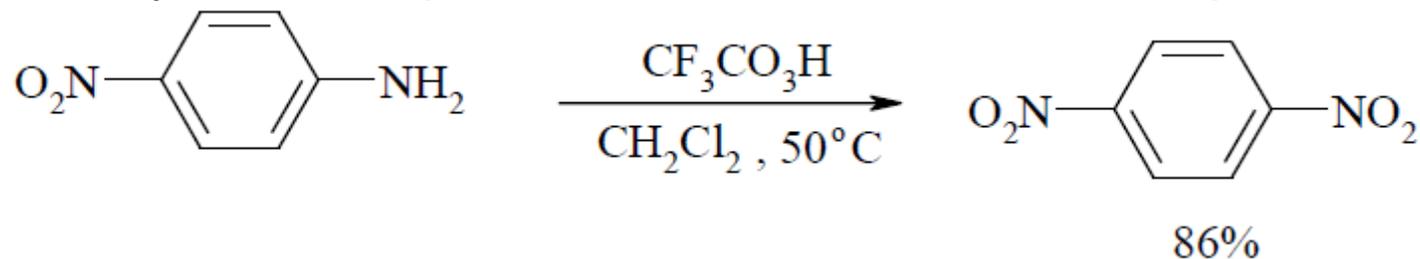


При наличии атома водорода при α -углеродном атоме нитрозосоединение изомеризуется в оксим:

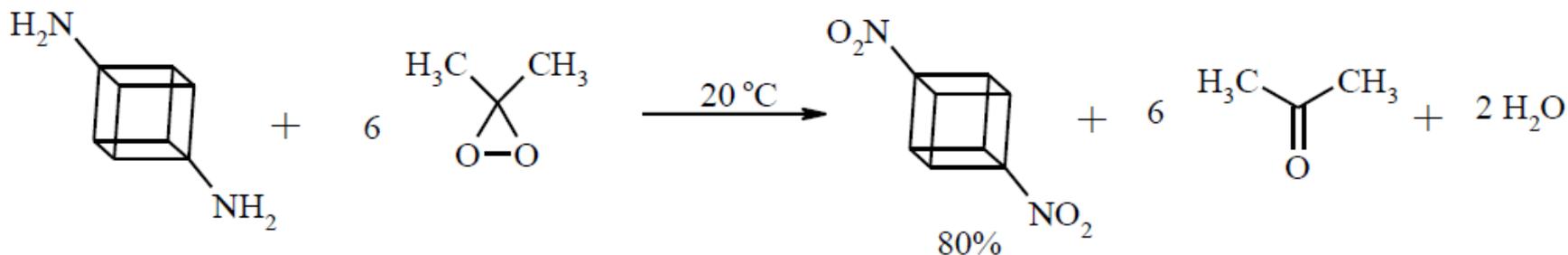


Окисление аминов

В жестких условиях первичные амины окисляются до нитросоединений

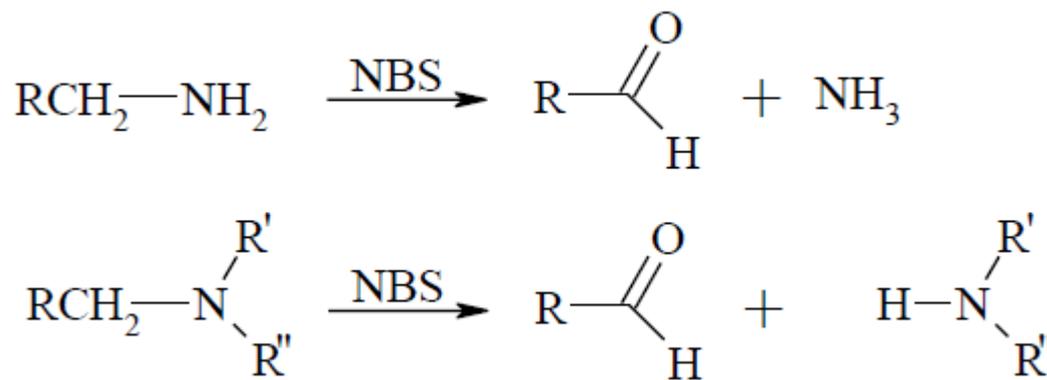


Окисление первичных аминов диметилдиоксираном протекает в мягких условиях и приводит к нитросоединениям с высоким выходом

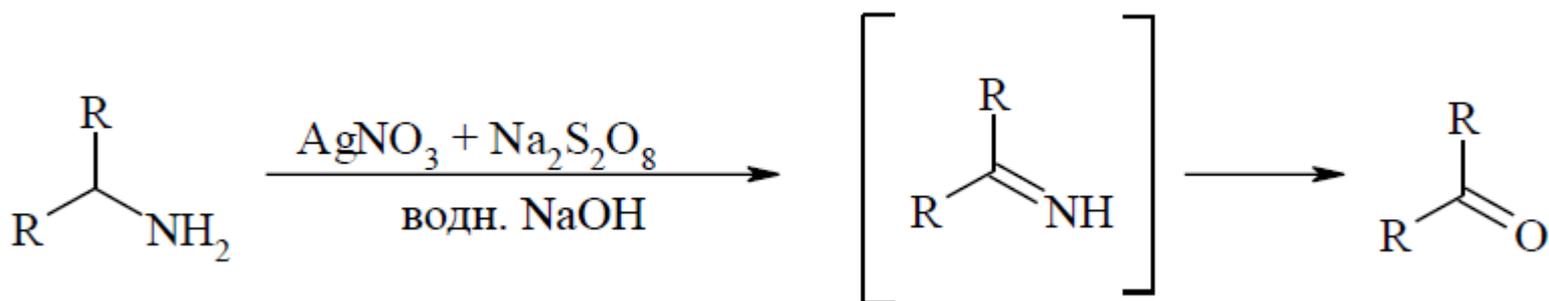


Окисление аминов

Алифатические амины расщепляются, давая карбонильные соединения, под действием бромной воды или N-бромсукцинимиды:

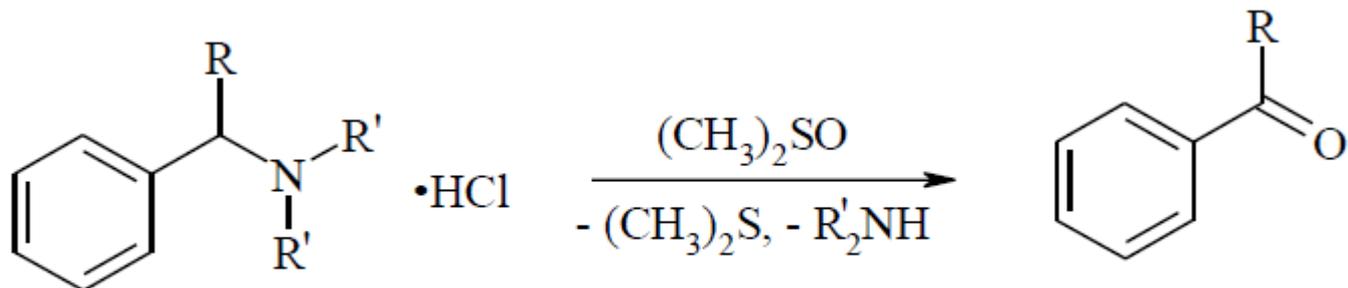


Первичные алифатические амины окисляются в альдегиды или кетоны при взаимодействии с Ag(II), полученным *in situ* обработкой нитрата серебра персульфатом натрия:



Окисление аминов

Соли бензиламинов дают бензальдегиды или арилкетоны при нагревании в ДМСО:



R, R' = H или алкил

Дегидрирование первичной аминогруппы, соединенной с первичным атомом углерода, приводит к образованию нитрилов. Реакция осуществлена под действием ряда реагентов: IF₅, Pb(OAc)₄, NBS-Et₃N и др.

