

ОКИСНЕННЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Воловненко Т.А., Воловенко Ю.М.

Навчальний посібник з органічної хімії для студентів хімічного та біологічного факультетів

Вступ

Мета цього методичного посібника надати студентам хімічного факультету інформацію про окиснення – один із найважливіших методів перетворення органічних сполук. Враховуючи надзвичайно велику кількість відомих органічних речовин, дуже важко сформулювати загальні принципи їх окиснення, але на допомогу приходять можливість об'єднати їх за однаковим типом будови, вмістом однакових функціональних груп і врешті-решт, наявністю однакових типів хімічного зв'язку. Таким чином, розглянуто окиснення алканів, алкенів, алкінів, аренів та оксигеновмісних сполук. У відповідних розділах описане дегідрування субстратів, яке без сумніву теж можна розглядати як реакцію окиснення.

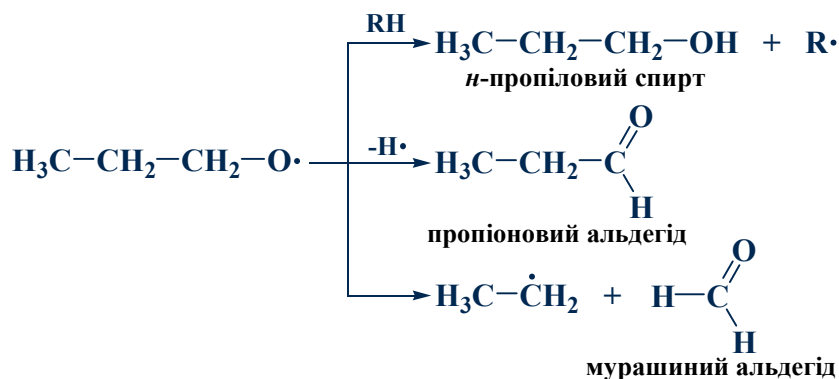
В органічній хімії не існує точного визначення стану окиснення органічних сполук, хоча очевидно, що воно необхідно для того, щоб визначити яка ж реакція являє собою процес окиснення. Окиснення пов'язано з втратою електронів, воно завжди спряжено з відновленням (приєднанням електронів). Окисно-відновна реакція полягає в передачі електронів від відновника (донора електронів, нуклеофільної сполуки) окиснику (акцептору електронів, електрофільній сполуці), при цьому відновник окиснюється, а окисник відновлюється. Концепцію електронного переносу, яка корисна в неорганічній хімії, важко застосувати в органічній хімії. Але, якщо ввести поняття формального числа окиснення (ступеня окиснення), це загальне визначення можна застосувати і до органічних сполук та реакцій, які відбуваються з утворенням і розривом ковалентних зв'язків.

Таким чином, в органічній хімії під окисненням ми будемо розуміти втрату електронів, відщеплення водню або введення Оксигену.

1. Окиснення алканів

Алкани за своєю природою досить інертні і не взаємодіють за нормальних умов з окисниками. Вони здатні окиснюватись лише в жорстких умовах, наприклад, гарячою хромовою сумішшю або киснем в присутності солей Mn, Co або V_2O_5 . Внаслідок цього, окиснення алканів – це складний процес, для якого характерний розрив C-C зв'язків, а іноді і повне окиснення до вуглекислого газу. При високих температурах реакцію важко контролювати, тому часто застосовують невеликі температури 120-150°C та каталізатори. Окиснення відбувається за вільнорадикальним механізмом через стадію утворення гідропероксидів. Третинний атом Карбону найбільш чутливий до окиснення (порівняно з вторинним і первинним), тому що відрив атома Гідрогену в цьому випадку відбувається легше і призводить до утворення більш стійкого радикалу.

Гідропероксиди, що утворилися, нестійкі сполуки і в умовах реакції окиснення (температура, тиск) розкладаються на вільні радикали, причому будова гідропероксиду визначає природу кінцевого продукту реакції. Наприклад:



Вторинні гідропероксиди утворюють при окисненні спирти, альдегіди і кетони. Аналогічно третинні гідропероксиди утворюють спирти і кетони.

Отримання спиртів хімічним окисненням алканів не має загального препаративного значення, тому що отримані таким чином спирти чутливі до окиснення. Найбільш стійкі до подальшого окиснення третинні спирти, і ця їх властивість, поряд з підвищеною реакційною здатністю зв'язку C–H у третинного атома Карбону в реакціях окиснення, в порівнянні з вторинним або первинним атомом Карбону пояснює той факт, що окиснення алканів до спиртів відбувається найбільш успішно в тих випадках, коли в реакції бере участь третинний атом Гідрогену. Для проведення цього перетворення використовують велику кількість окисників: хроматну кислоту, триоксид хрому в оцтовій кислоті, перманганат калію в лужних розчинах, надоцтову кислоту під дією УФ-опромінування, а також пероксид гідрогену в суміші з нітратами і нітритами.

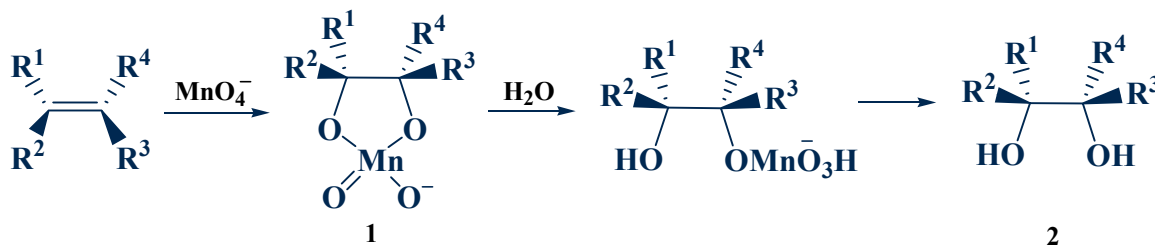
2. Окиснення кратного зв'язку Карбон-Карбон

Алкени легко окиснюються. Залежно від природи окисника та умов проведення реакції утворюються різні продукти.

син-Гідроксилювання

Гідроксилюванням як правило називають безпосереднє окиснення алкенів до 1,2-діолів.

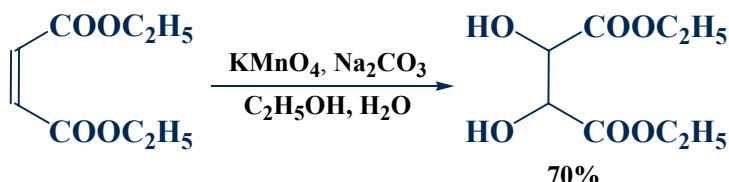
Перманганат калію в водних або водно-органічних розчинах, найчастіше в лужному середовищі, використовують як окисник для *син*-віцинального гідроксилювання алкенів (*реакція С. Вагнера, 1888 р*). Умови цих процесів повинні бути м'якими, і їх необхідно контролювати, щоб не відбувалось подальше окиснення. Реакція протікає, як *син*-приєднання:



Це підтверджується утворенням інтермедіату – циклічного етеру (1), подальший гідроліз якого призводить до відповідного діолу (2). Після завершення реакції діоксид мангану, що утворився відфільтровують або розчиняють, дією діоксиду сульфуру. Якщо діол розчинний у воді, його екстрагують підходящим розчинником із реакційної суміші.

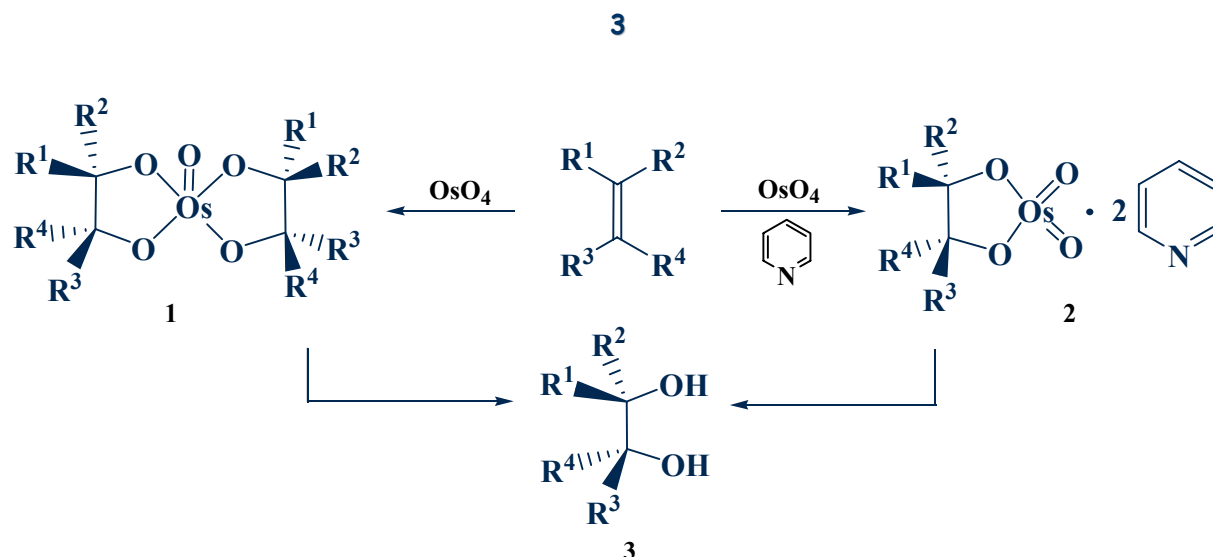
При окисненні за Вагнером відповідні гліколі утворюються з високими виходами (90% і більше), за умови дотримання необхідної лужності середовища (pH ~ 10). Реакція відбувається в водному розчині або емульсії при великих розбавленнях реагентів (1%-й розчин перманганату та концентрації алкену приблизно 1 г/л), та достатньо низкої температури (0-10°C). Необхідність працювати з великими об'ємами не дозволяє використовувати цю реакцію як препаративну. Тому іноді, щоб реакція відбувалася в гомогеному середовищі, її проводять у водному органічному розчиннику, найчастіше в ацетоні або етиловому спирті.

Реакція застосовується як до простих алкенів, так і до функціональнозаміщених сполук, наприклад:



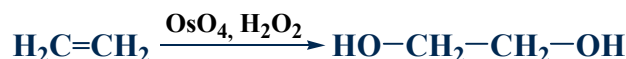
син-Гідроксилювання алкенів відбувається і при дії тетраоксиду осмію. Тетраоксид осмію дуже дорогий і дуже отруйний, тому його використання як правило обмежено синтезами з малими кількостями речовин та окисненням важкодоступних сполук.

Взаємодія алкену з стехіометричною кількістю тетраоксиду осмію в присутності третинної основи (піридин, триетиламін) – найбільш ефективний спосіб *син*-гідроксилювання алкену. Тверді комплекси приєднання, які утворюються при відсутності основи, мають, найбільш ймовірно, будову мономерного складного діетеру осмію (1). За наявності основи, наприклад піридину, утворюється забарвлений комплекс етеру (2), в якому дві молекули основи координовані до осмію:

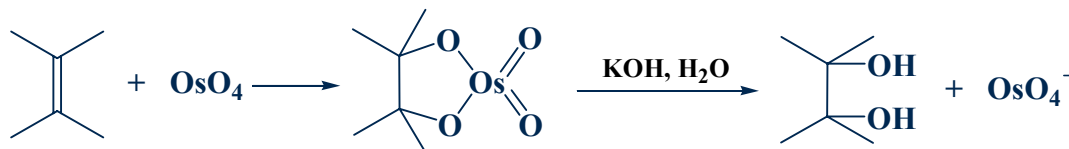


Гідроліз комплексів етерів осмію проводять дією відновників: сульфитів або бісульфітів лужних металів, алюмогідриду літію, сірководню. Можливий також окиснювальний гідроліз комплексів етерів осмію з використанням як окисників хлоратів металів, пероксиду гідрогену, *трет*-бутилгідропероксиду.

син-Гідроксилювання алкенів можливо здійснити з каталітичною кількістю тетраоксиду осмію в присутності пероксиду гідрогену в *трет*-бутиловому спирті (реагент Н.Майлса):



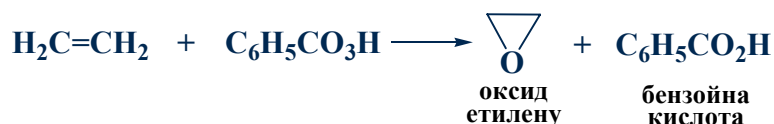
Реакцію гідроксилювання, розроблену вперше Майлсом, звичайно проводять в безводних умовах, хоча це не завжди необхідно. Реакція відбувається з водним пероксидом гідрогену в ацетоні або діетиловому етері. Використовують також суміші розчинників, наприклад діетиловий етер - бензен, або ацетон - діетиловий етер - *трет*-бутиловий спирт. Використання бензену в якості розчинника обмежено його повільним окисненням в умовах реакції, яка відбувається впродовж доби. Недоліком каталітичного методу є те, що може відбуватися подальше окиснення діолів до карбонільних сполук, внаслідок чого зменшується вихід цільового продукту. Цього можна уникнути, якщо використовувати методику проведення реакції в лужних умовах з *трет*-бутилгідропероксидом як окисником.



анти-Гідроксилювання

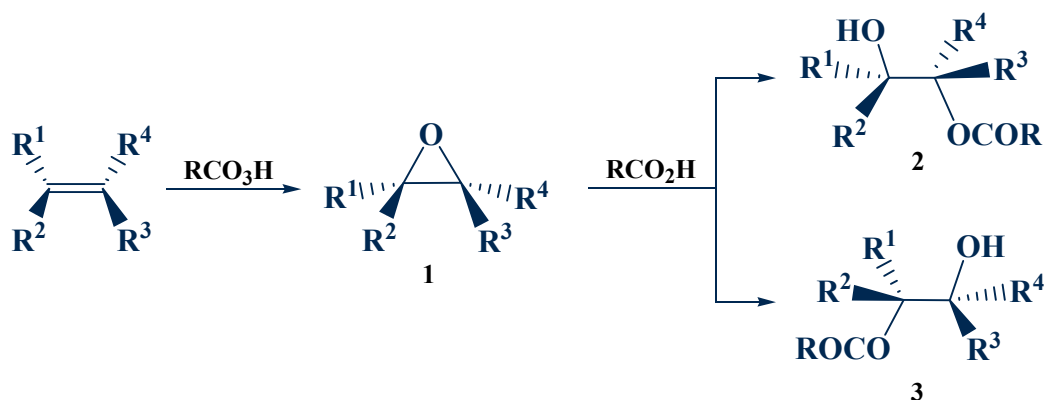
Епоксиди є дуже реакційноздатними сполуками, тому отримання їх прямим окисненням алкенів має важливе препаративне значення.

Російський вчений М. Прилежаєв (1909 р.) знайшов, що при окисненні алкенів надбензойною кислотою утворюються органічні оксиди – епоксиди:

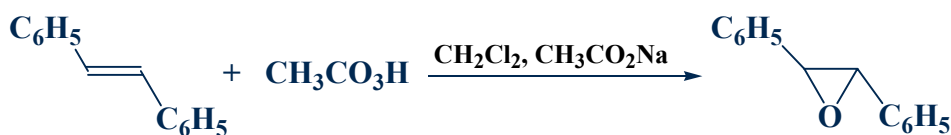


Пізніше було знайдено, що як окисники можна використовувати і інші надкислоти – надоцтову, мононафталеву, надтрифлуорооцтову, надмурашину.

Окиснення алкену пероксикислотою RC(O)OOH може давати, в залежності від типу застосованої пероксикислоти та експериментальних умов, або епоксид (1) або моноетер віцинального діолу (2 або 3). Останні дві сполуки утворюються в результаті розкриття епоксидного циклу за *анти*-типом при атаці карбоною кислотою, яка присутня в реакційній суміші, а їх гідроліз призводить до відповідних діолів, тобто до *анти*-гідроксилювання:

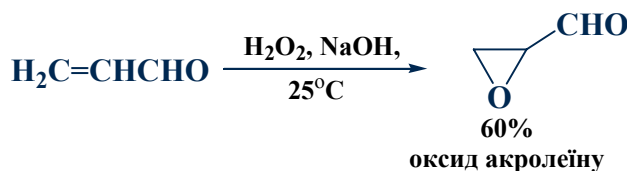


Синтез епоксидів проводять в інертних розчинниках (хлористий метилен, хлороформ, метиловий та етиловий естери оцтової кислоти). Реакція проходить або при низькій температурі, або в присутності основи. В більшості випадків окиснення алкенів надкислотами відбувається легко з високими виходами кінцевих продуктів



Процес окиснення алкенів надкислотами є стереоспецифічним, тобто епоксиди зберігають ту саму конфігурацію, що і вихідний алкен.

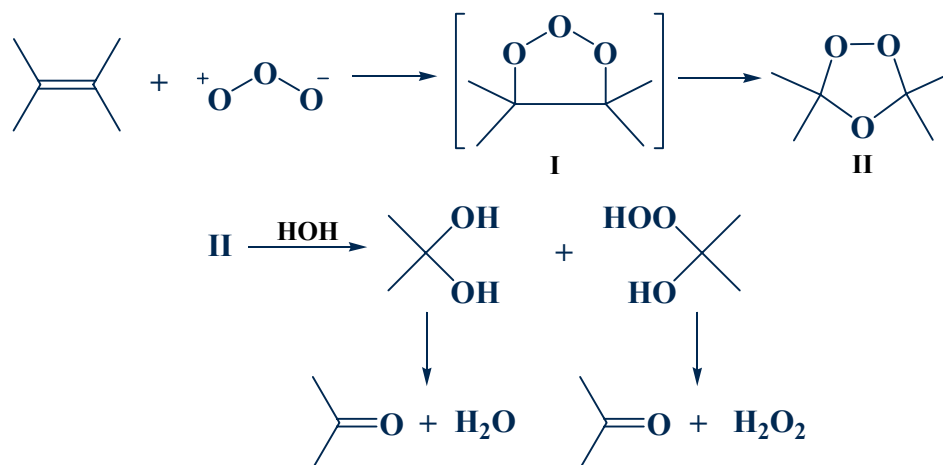
Електрофільні алкени (сполуки, в яких подвійний зв'язок C=C спряжений з електроноакцепторною групою) реагують з надкислотами набагато важче, ніж більш прості неспряжені алкени, однак використання лужного розчину пероксиду гідрогену або *трет*-бутилгідропероксиду дозволяє легко отримати епоксиди і в цьому випадку:



α,β-Ненасичені кетони окиснюють лужним розчином пероксиду гідрогену в метанольних, етанольних або піридинових розчинах при кімнатній температурі. Прості алкени та α,β-ненасичені кислоти в таких умовах не окиснюються. α,β-Ненасичені кислоти реагують з надкислотами дуже повільно. Реакція прискорюється, якщо використовувати більш енергійні окисники, наприклад надтрифлуорооцтову кислоту або більш жорсткі умови. Це призводить до значного зниження виходу відповідних епоксидів та унеможливорює препаративне застосування цієї реакції.

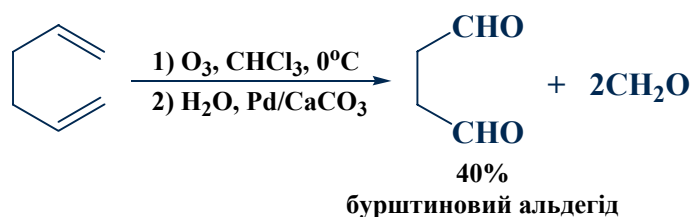
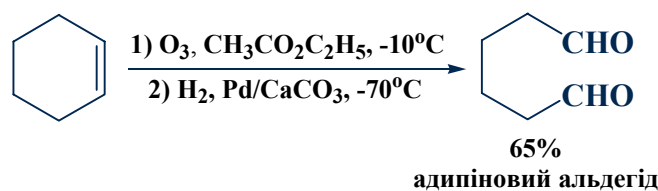
Окиснення ненасичених сполук з розщепленням їх карбонового скелету за кратним зв'язком

Реакція озонування (*К. Гаррієс, 1901-1916 pp.*) – це взаємодія субстрату з озоном, що призводить до селективного розриву подвійного зв'язку з утворенням, в залежності від способу обробки реакційної суміші, карбонільних сполук (альдегідів або кетонів), або карбонової кислоти. Озонування проводять 3-8%-м озоном, при низьких температурах (від -70⁰С до -30⁰С) в інертних розчинниках (гексан, тетрахлометан, хлороформ, діетиловий етер, метиловий та етиловий спирти, вода, оцтова кислота). Безпосередні продукти озонування звичайно не виділяють, а піддають гідролізу, відновленню або окисненню. Механізм озонування складний і до кінця не встановлений, але основні стадії складаються з утворення мольозоніду I, озоніду II та продуктів реакції. Спочатку озон електрофільно атакує алкен одним із кінцевих атомів Оксигену і утворюється мольозонід I, який самочинно перегрупується в більш стійкий озонід II:



Подальший гідроліз озонідів використовують для отримання кислот та кетонів. Для відновлюючого розкладу використовують майже всі можливі відновники. Наприклад, цинк в оцтовій кислоті, алюмогідрид літію, борогідрид натрію, хлорид стануму (II), трифенілфосфін, діоксид сульфуру, диметилсульфід, а також водень в присутності каталізаторів. При відновленні гідридами металів кінцевими продуктами є спирти, в той час як використання інших агентів відновлення призводить до утворення карбонільних сполук.

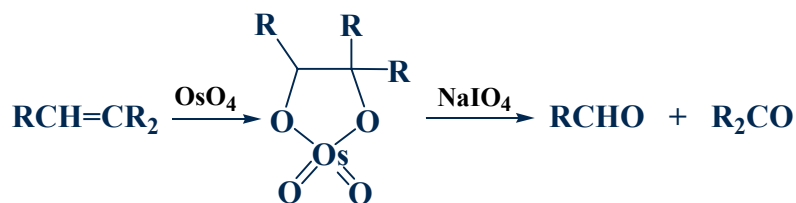
Нижче наведено декілька прикладів, які мають препаративне значення:



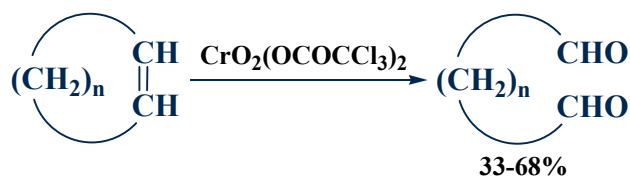
Взаємодія алкінів з озоном відбувається значно повільніше, порівняно з алкенами. Озонування вуглеводнів, які одночасно містять подвійний і потрійний зв'язки, відбувається переважно за подвійним зв'язком. Повне розщеплення потрійного C≡C зв'язку в загальному випадку призводить до утворення карбонових кислот.

Для розщеплення кратного зв'язку крім озону використовують і інші окисники.

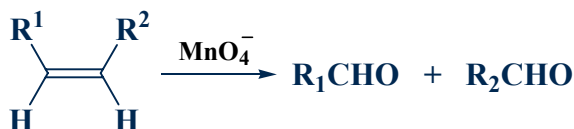
Для розщеплення подвійного C=C зв'язку з утворенням тих самих продуктів, що утворюються при озонуванні з наступною відновлюючою обробкою реакційної суміші використовують *реагент Лемьє-Джонсона* (тетраоксид осмію - періодат натрію). Перевага цього методу полягає в тому, що він потребує лише невеликих кількостей дорогого та отруйного тетраоксиду осмію:



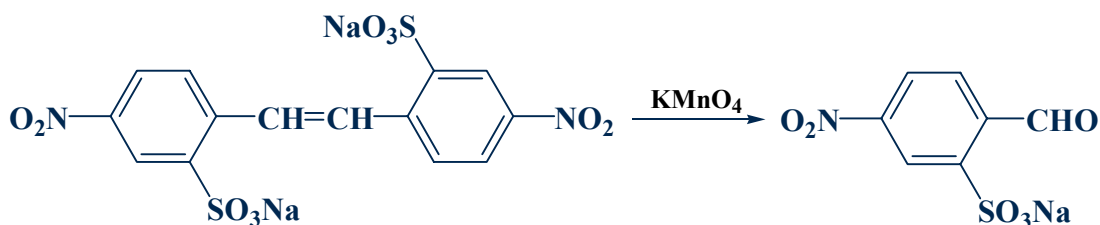
Хромілтрихлороацетат $CrO_2(OCOCCl_3)_2$ – цей реагент зручно отримувати в вигляді розчину в тетрахлорометані реакцією триоксиду хрому з трихлорооцтовим ангідридом і використовувати для добування діальдегідів з циклічних алкенів. За цим методом циклопентен, циклогексен, циклогептен та циклооктен перетворюються у відповідні діальдегіди:



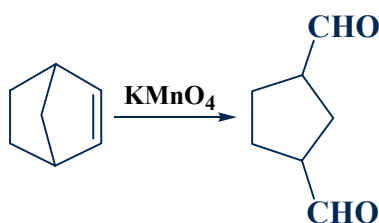
Існує відносно небагато прикладів розщеплення подвійного С=C зв'язку перманганат-іоном (в нейтральному середовищі або в неводних органічних розчинах) з утворенням альдегідів:



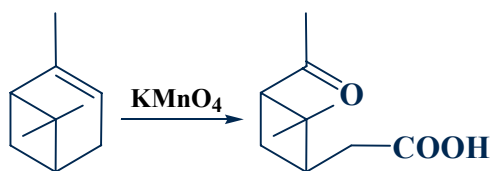
Деякі ароматичні альдегіди були отримані окисненням похідних арилетіленів, однак, в загальному випадку, реакція йде з гарними виходами лише тоді, коли в ароматичному альдегіді є електронноакцепторні замісники в *орто*- або *пара*-положеннях до альдегідної групи. Наприклад, натрієва сіль 5-нітро-2-формілбензенсульфоїкислоти одержана з майже кількісним виходом окисненням динатрієвої солі 4,4'-динітростильбен-2,2'-дисульфоїкислоти водним розчином перманганату:



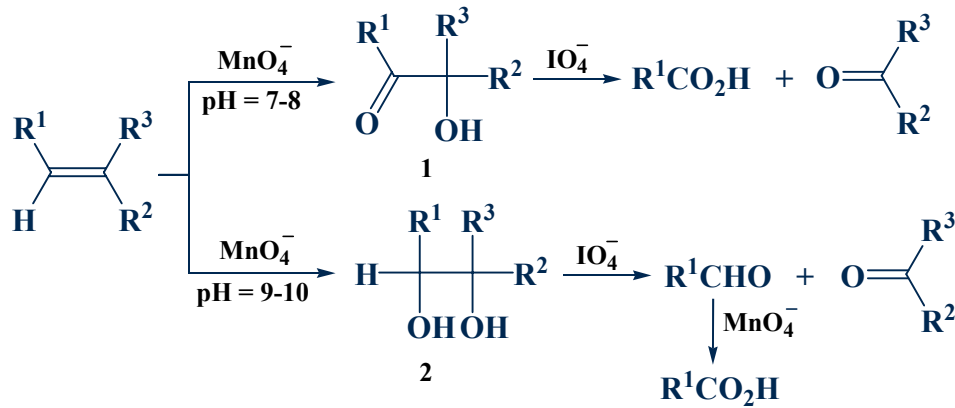
Біцикло[2,2,1]гепт-2-ен при обробці водним розчином перманганату в присутності сульфату магнію утворює циклопентан-1,3-дикарбоальдегід з виходом 54-60%:



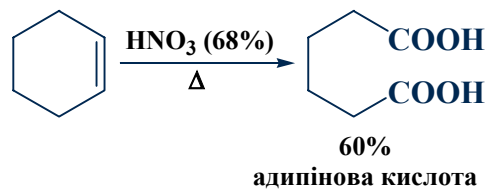
Цю та аналогічні реакції окиснення інших алкенів можна провести в неводних органічних розчинниках за допомогою агентів міжфазного каталізу. Так, перманганат калію розчиняється в деяких органічних розчинниках за наявності агентів, що комплексують катіон, таких, як макроциклічний поліетер дициклогексано-18-краун-6. Розчин перманганату калію в бензені, який містить еквімолярну кількість цього краун-етеру, є ефективним реагентом для розщеплення подвійного С=C зв'язку. Прикладом реакції цього типу є окиснення α -пінену до *цис*-пінонової кислоти:



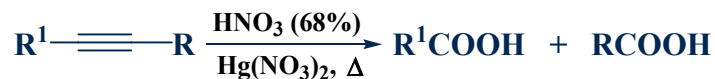
Окиснення алкену в водному розчині, який містить надлишок періодату натрію та каталітичну кількість перманганату калію (*реагент Лемьє – фон Рудлофа*), призводить до розщеплення подвійного С=C зв'язку і утворення кетону і (або) карбонової кислоти. Розглянемо окиснення тризаміщеного алкену. При рН 7-8 головною проміжною сполукою, яка утворюється при дії перманганату, є 1,2-кетол (1), тоді як при більш високих значеннях рН 9-10, утворюється переважно 1,2-діол (2). Потім інтермедіат 1 (або 2) розщеплюється періодатом з утворенням кетону та кислоти:



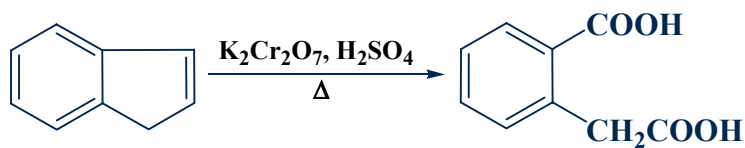
Якщо цільовими продуктами окиснення мають бути карбонові кислоти, то використовують нітратну кислоту:



Аналогічно окиснюються сполуки, що містять потрійний C≡C зв'язок:



Дуже легко проходить окиснення індену біхроматом калію до гомофталевої кислоти (вихід 70%):

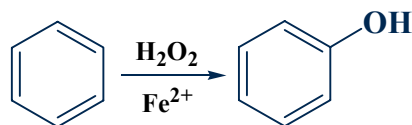


3. Окиснення ароматичних сполук

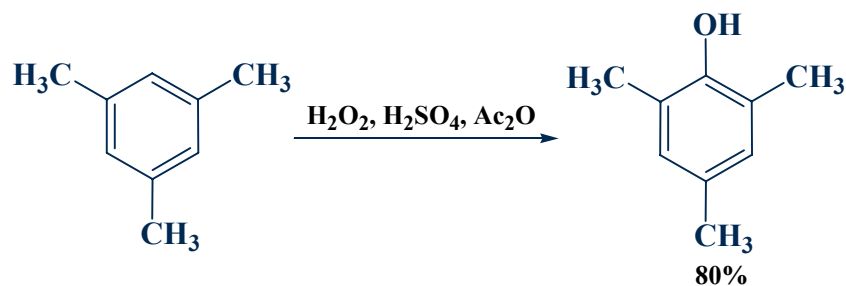
Синтез фенолів

Ароматичні сполуки достатньо стійкі до дії окисників, але в певних умовах можна здійснити пряме окиснення ароматичного ядра до фенолів.

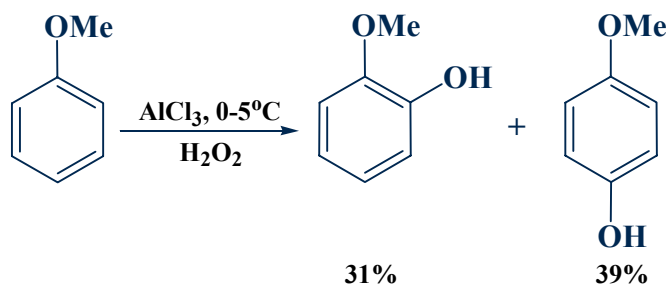
Гідроксилювання ароматичних сполук відбувається за вільнорадикальним механізмом з використанням, наприклад, суміші пероксиду гідрогену та йонів феруму (II) (*реактив Фентона*), або суміші кисню, йонів феруму (II), аскорбінової кислоти і етилендіамінотетраоцтової кислоти (*реактив Уденфрінда*)



Атака арену реагентами, які містять електрофільний атом кисню, також може призводити до утворення продуктів окиснення субстрату. Можливість електрофільного ароматичного гідроксилювання вперше була розглянута Дербішайром та Уотерсом, які показали, що 1,3,5-триметилбензен (мезитилен) при обробці пероксидом гідрогену в суміші оцтової та сульфатної кислот утворює 2,4,6-триметилфенол:

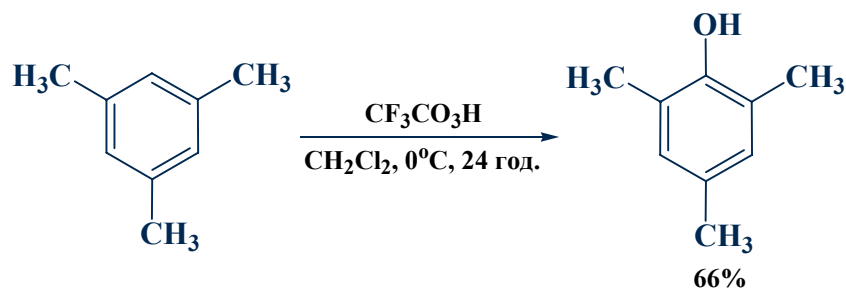


Прості ароматичні сполуки гідроксильються пероксидом гідрогену в присутності кислот Льюїса:



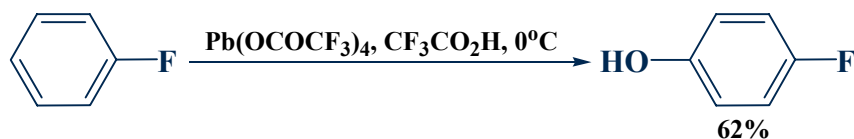
Ефективним каталізатором гідроксильовання ароматичних сполук є рідкий флуороводень.

З поліалкілбензенами, наприклад, мезитиленом відбувається електрофільне гідроксильовання при дії надтрифлуороцтової кислоти в дихлорометані:

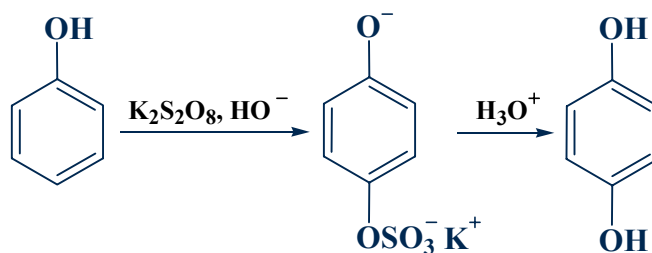


Суміш надтрифлуороцтової кислоти та трифлуориду бору ефективно окиснює поліалкілароматичні сполуки.

Тетра-(трифлуороацетат) плюмбуму в трифлуорооцтової кислоті є енергійним окисником, який перетворює в м'яких умовах бензен і монозаміщені бензени на відповідні феноли. З монозаміщених бензенів утворюються переважно *para*-заміщені феноли:



Фенол можна окиснити до гідрохінону обробкою лужним розчином персульфату калію (*реакція Елбса*). Реакція відбувається через утворення проміжного гідроксифенілсульфату калію, який потім гідролізує в кислому розчині:



Якщо *para*-положення в вихідному фенолі вже зайнято – реакція відбувається за *ortho*-положенням, але з меншим виходом кінцевого продукту.

Первинні, вторинні та третинні ароматичні аміни також окиснюються в умовах реакції Елбса з утворенням, головним чином, продуктів *ortho*-заміщення.

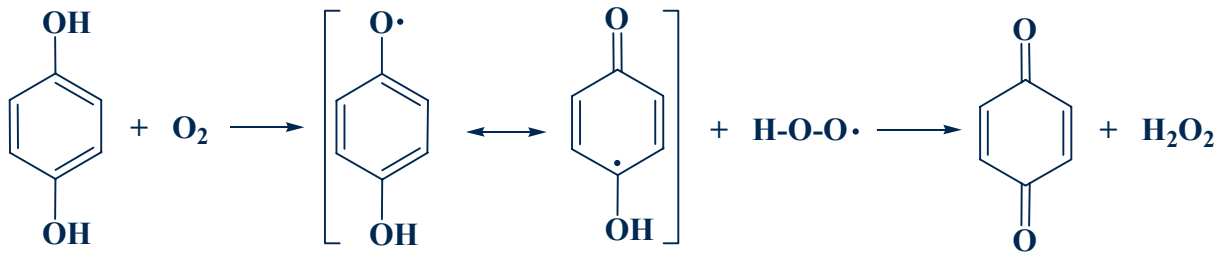
Синтез хінонів

Бензен та алкілбензени не можливо окиснити до відповідних хінонів з препаративними виходами. Введення в ароматичне кільце електронодонорних замісників призводить до полегшення реакцій окиснення. Окиснення бензен-1,2- та бензен-1,4-діолів, амінофенолів, ароматичних діамінів є загальним методом одержання хінонів.

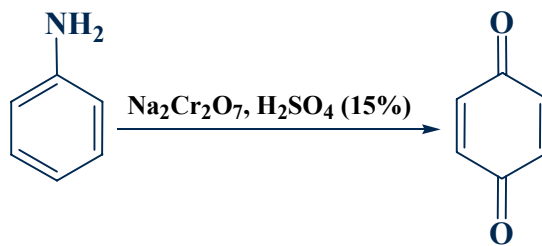
Як окисники використовують: триоксид хрому в оцтовій або сульфатній кислоті, хлорат натрію в суміші оцтової та сульфатної кислот, біхромат натрію в сульфатній кислоті з тетрахлорометаном, йодатну кислоту, гіпойодатну кислоту, пероксид гідрогену в оцтовій кислоті, хроматну кислоту, кисень повітря в присутності пентаоксиду ванадію.

Вважають, що ці реакції відбуваються за радикальним механізмом.

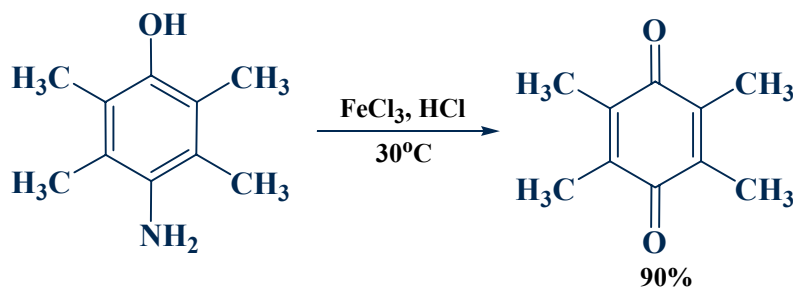
Утворення *para*-бензохінону відбувається за механізмом аутоокиснення киснем повітря в присутності пентаоксиду ванадію:



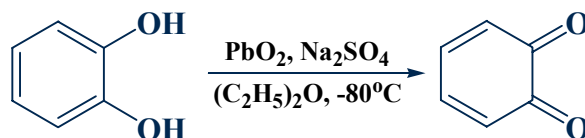
Незаміщений *para*-бензохінон отримують також окисненням аніліну:



Такі ж умови використовують для отримання моноалкіл-*para*-бензохінону ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 15%-а сульфатна кислота, 5°C). Ди- та поліалкіл-*para*-бензохінони синтезують, використовуюючи м'які окисники – солі феруму (III):

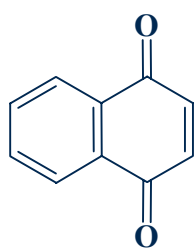


Незаміщений *ortho*-бензохінон – нестійка сполука, але його можна одержати, якщо проводити реакцію з пероксидом плюмбуму при низькій температурі:

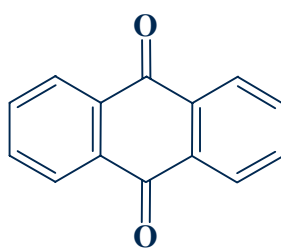


Синтез алкіл-*ortho*-бензохінонів не викликає труднощів. Окиснення відбувається при дії оксиду аргентуму або пероксиду плюмбуму в інертних розчинниках. Для отримання хінонів, які містять електронаакцепторні замісники використовують більш жорсткий окисник – нітратну кислоту.

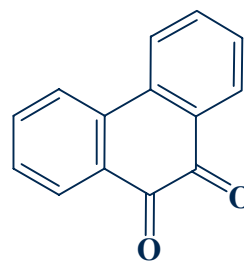
Конденсовані ароматичні сполуки окиснюються до хінонів значно легше, ніж бензен. Наприклад, нафтаден, антрацен і фенантрен окиснюються хромовим ангідридом в оцтовій кислоті з утворенням відповідних хінонів:



нафтохінон-1,4



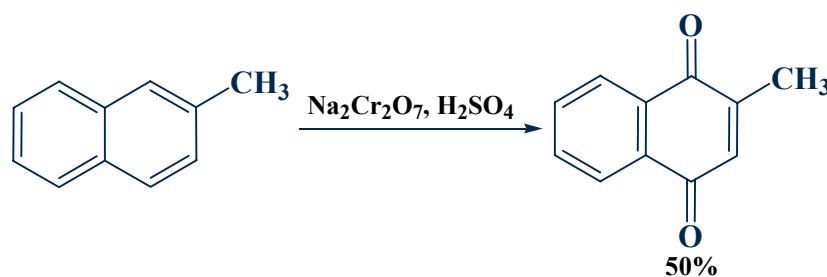
антрахінон



фенантренхінон

Антрацен окиснюється легше, ніж нафтаген, про що свідчить більш високий вихід цільового продукту – 90%.

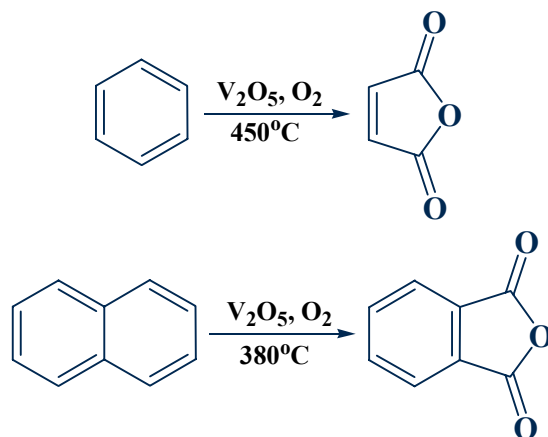
Алкіл- та арилнафтадени окиснюються за кільцем, в якому знаходяться алкільні та арильні групи:



Окиснювальна деструкція ароматичних кілець

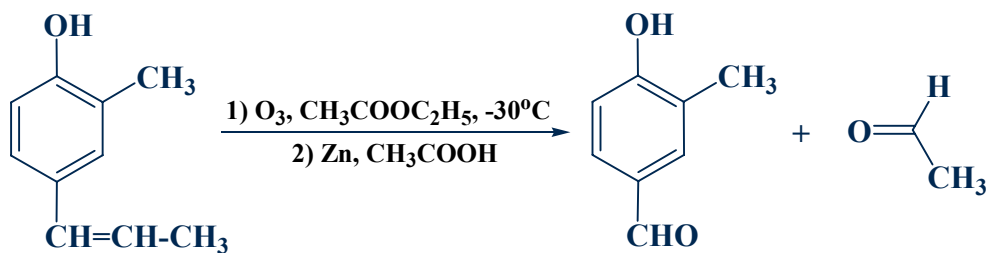
Окиснювальна деструкція аренів широко застосовується в промисловості, оскільки дає можливість отримати дві важливі органічні сполуки – малеїновий і фталевий ангідриди.

Бензен завдяки ароматичному характеру не окиснюється навіть при дії нітратної кислоти. Тільки в присутності пентаоксиду ванадію при температурі 450°C відбувається окиснення бензену молекулярним киснем з утворенням малеїнового ангідриду. Нафтаген окиснюється киснем при в присутності V_2O_5 та температурі 380°C до фталевого ангідриду:

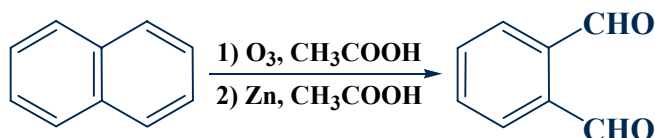


Окиснення бензенового кільця озonom проходить набагато важче, порівняно з ізольованим подвійним зв'язком в алкенах. Серед простих ароматичних сполук реакційна здатність сильно зростає від бензену до нафтагену і далі до фенантрени. При озонуванні електронодонорні замісники активують, а електроноакцепторні – дезактивують ароматичне ядро, з яким вони сполучені.

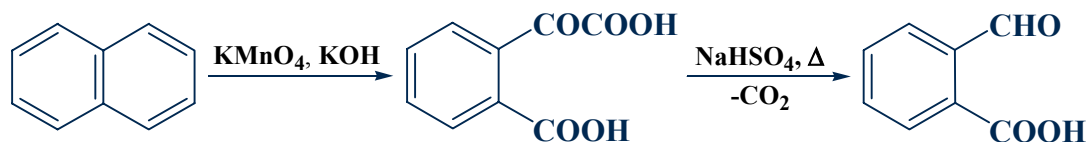
Арени окиснюються киснем, що містить 8-15% озону. Процес відбувається аналогічно озонуванню алкенів. Бензен та алкілбензени при взаємодії з озonom утворюють триозоніди (дуже нестійкі вибухові речовини). Враховуючи той факт, що ядро бензену реагує з озonom значно повільніше, ніж $C=C$ зв'язок в алкенах, можна окиснювати бокові ланцюги алкенілбензенів, не зачіпаючи ароматичної частини молекули. Наприклад, окиснення ізоевгенолу призводить до ваніліну. Ароматичне ядро в цьому випадку не окиснюється, тому що реакція відбувається при низькій температурі (-30°C) і при дії 3%-го озону:



Нафталенове ядро піддається озонуванню значно легше, ніж бензенове. Озонування нафталену зупиняється на стадії утворення діозоніду, з другим ядром реакція не відбувається. Відновленням діозоніду отримують фталевий діальдегід з виходом 55%:



Бензен стійкий до дії перманганату калію, в той час як конденсовані ароматичні системи при обробці лужним розчином цього окисника зазнають розщеплення одного або декількох циклів. Наприклад, нафтален окиснюється лужним розчином перманганату калію до фталенової кислоти, декарбоксилювання якої, під дією бісульфату натрію, призводить до альдегідофталенової кислоти:



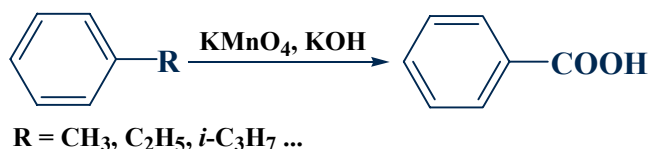
Розщепленню ароматичного кільця сприяє наявність електронодонорних замісників. Так, 1-метокси-, 2-метокси-, 1,4-диметокси- та 2,3-диметоксинафталени при дії перманганату калію (лужне середовище) окиснюються переважно до відповідних фталевих кислот з виходами 50-76%.

4. Окиснення бічних ланцюгів ароматичних сполук

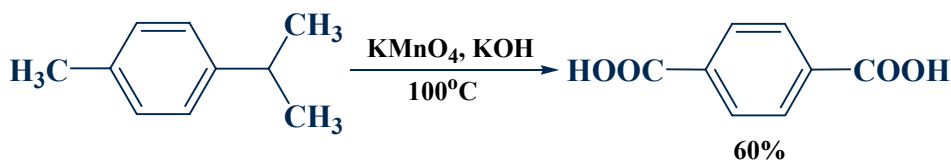
Синтез карбонових кислот

На відміну від бензену алкіларени відносно легко окиснюються до ароматичних кислот. Незалежно від довжини алкільного замісника при окисненні завжди утворюється кислота, де карбоксильна група сполучена безпосередньо з ядром бензену. Для окиснення бічних ланцюгів в алкіларенах використовують класичні окисники: перманганат калію, хромову суміш, хроматну кислоту в оцтовій або сульфатній кислоті, а також кисень в присутності солей кобальту або мангану.

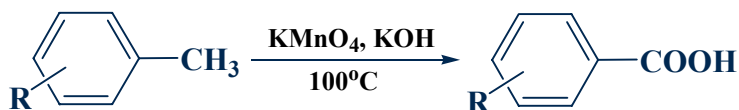
Перманганат калію є енергійним і тому менш селективним окисником, ніж сполуки Cr (VI). Необхідно пам'ятати, що його реакційна здатність залежить від рН середовища. Однак, саме перманганат калію використовують для перетворення алкільних бічних ланцюгів ароматичних та гетероароматичних сполук в карбоксильні групи. Так, толуен, етилбензен, кумен та інші моноалкілбензени при нагріванні з водним розчином перманганату калію легко перетворюються на бензойну кислоту:



Діалкілбензени при дії перманганату калію перетворюються на відповідні дикарбонові кислоти, наприклад *орто*-ксилен – на фталеву кислоту, кумен – на терефталеву кислоту:



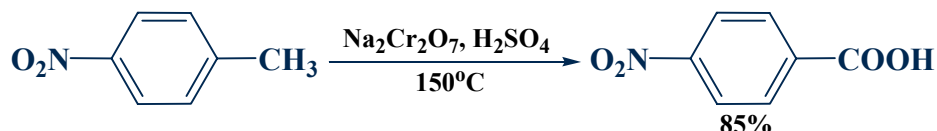
Функціонально заміщені алкілбензени окиснюються перманганатом калію з дуже високими виходами:



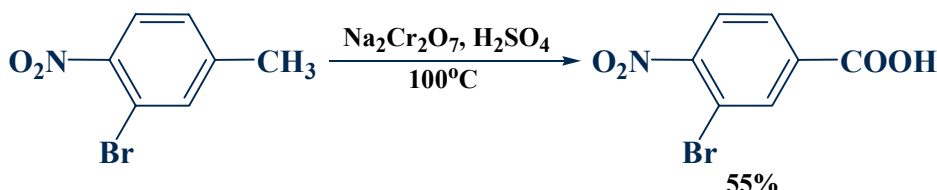
R = Cl, Br, COOH, OCH₃ ...

Природньо, що замісник R має бути стійким до окиснення та дії лугу, який утворюється в процесі реакції.

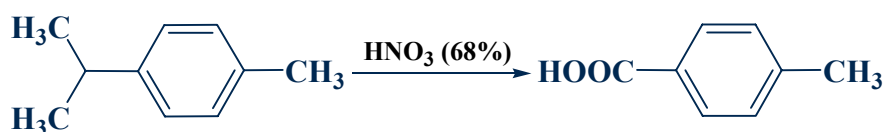
Дуже часто для окиснення бічних ланцюгів в алкілбензенах використовують суміш *біхромату натрію* і сульфатної кислоти. Вона добре підходить для окиснення бічного алкільного ланцюга в моно-, ди- та полінітроалкілбензенах:



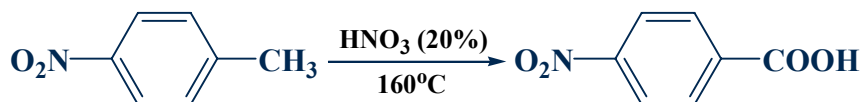
За цим методом можна окиснити сполуки, які мають в ароматичному кільці крім нітрогрупи і інші стійкі до дії хромової суміші замісники:



Для окиснення бічних ланцюгів в алкіларенах також використовують розведену *нітратну кислоту*. Варто зазначити селективну дію нітратної кислоти. Наприклад, окиснення *para*-цимену, який містить дві різні алкільні групи дає *para*-толуїлову кислоту з виходом 50%:



Окиснення нітратною кислотою дає практичну можливість добування бензенкарбонових кислот, що містять електроноакцепторні замісники:



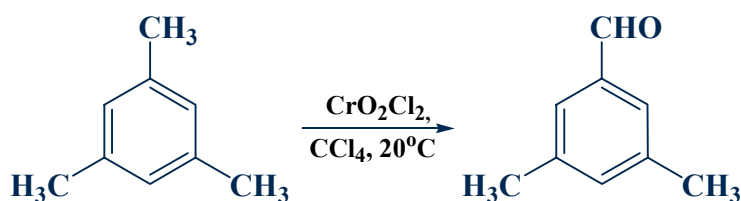
Синтез карбонільних сполук

Перетворення неактивованої метильної або метиленової групи на карбонільну функцію в лабораторних умовах є цікавим, але не дуже простим завданням.

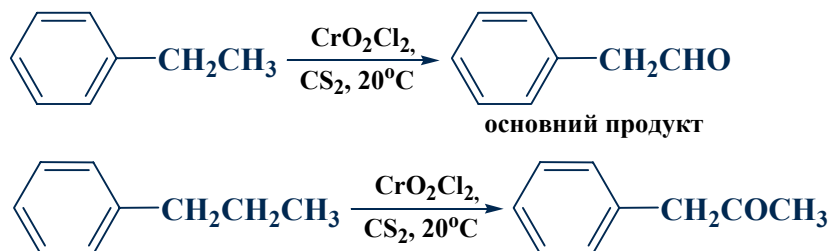
Введення функціональної групи в неактивоване положення, дуже часто пов'язано з вільно-радикальним механізмом реакції. Такі реакції характеризуються низькою регіоселективністю і в синтетичному плані мало корисні.

Активовану метильну і метиленову групи, можна окиснювати до карбонільної різними окисниками. Проблема в тому, щоб зупинити окиснення на стадії утворення альдегіду або кетону. Для цього використовують різні методи ізолювання цільових продуктів.

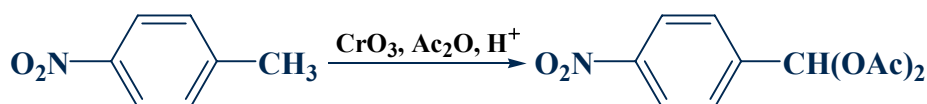
Активовані алкільні групи можна окиснювати в карбонільні групи, використовуючи сполуки хрому (VI). Похідні толуену перетворюються під дією *хромілхлориду* CrO₂Cl₂ на заміщені безальдегиди через стадію утворення проміжних комплексів, які як правило мають склад: C_xH_y · 2(CrO₂Cl₂). При обробці комплексу водою утворюється альдегід. Цей процес має назву *реакція Етара*. За цим методом можна окиснювати тільки одну метильну групу за наявності інших:



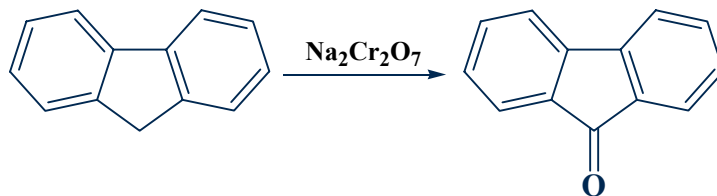
Із збільшенням довжини алкільного ланцюга окиснення відбувається, що дуже цікаво, переважно в β -положення до ароматичного кільця:



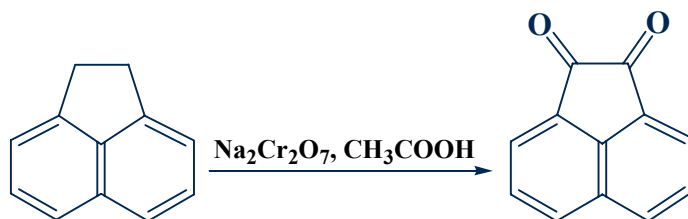
Хроміацетат $\text{CrO}_2(\text{OAc})_2$ отримують змішуванням триоксиду хрому з оцтовим ангідридом. Окиснення заміщених толуенів хроміацетатом призводить до утворення відповідних бензильден-ацетатів, які є замаскованою формою альдегіду. Утворення діацетату принципово важливо для успіху окиснення, тому що вільний альдегід, який існує при відсутності надлишку сильної кислоти, вкрай легко окиснюється до відповідної бензойної кислоти:



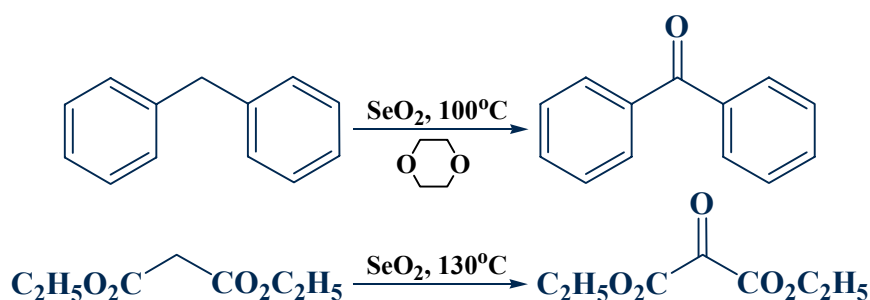
Біхромат натрію $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при 246°C окиснює етилбензен з утворенням суміші ацетофенону та бензойної кислоти в співвідношенні 4,4:1. Водний розчин біхромату використовують для окиснення флуорену в флуоренон з виходом 99%:

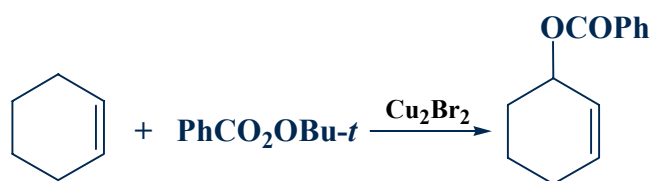


В оцтовокислому розчині біхромат натрію окиснює аценафтен до аценафтенхінону з виходом 38-60%:

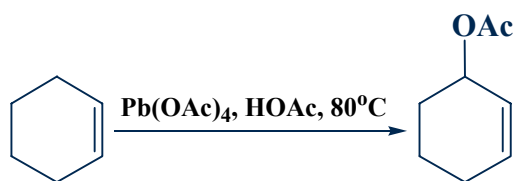


Діоксид селену SeO_2 є дуже корисним реагентом для окиснення метильних та метиленових груп в ароматичних і гетероароматичних циклах, внаслідок своєї високої селективності. Легко окиснюються практично будь-які активовані наявністю електронаакцепторних замісників метиленові групи. Наприклад, з високими виходами діарилметани перетворюються на діарилкетони, а малоновий естер на діетиловий естер мезоксалевої кислоти:

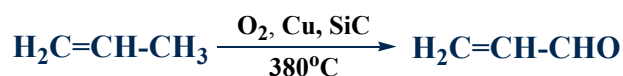




Атом Гідрогену в алільному положенні можна замінити на ацетоксигрупу обробкою тетраацетатом плюмбуму $\text{Pb}(\text{OAc})_4$.



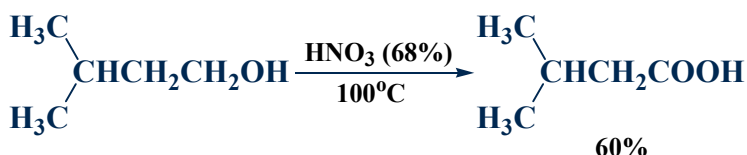
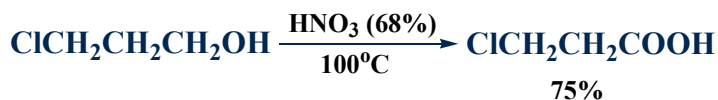
В промисловості застосовується метод окиснення пропілену, за яким метильна група перетворюється на альдегідну. Реакція має дуже велике значення, тому що пропілен дешевий, а акролеїн, який з нього утворюється, широко використовується як вихідна сполука для багатотонажних синтезів:



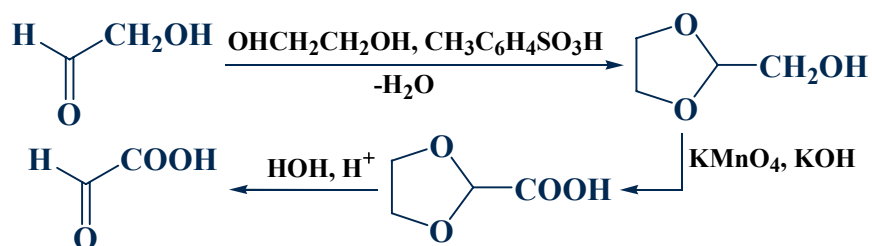
6. Окиснення спиртів

Окиснення первинних спиртів до карбонових кислот

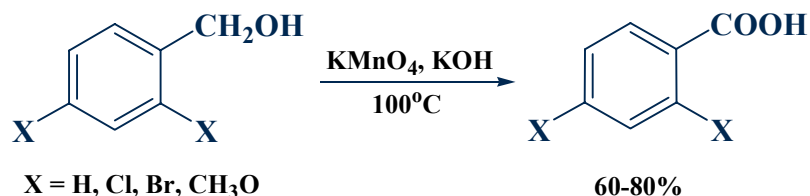
Окиснення первинних спиртів у відповідні карбонові кислоти легко здійснити дією більшості відомих окисників. Так, концентрована нітратна кислота швидко перетворює спирти на відповідні карбонові кислоти. Цей метод можна застосувати до всіх первинних спиртів, за умови, якщо вони не містять груп, чутливих до дії нітратної кислоти:



Карбонові кислоти також утворюються при окисненні первинних спиртів лужним розчином перманганату калію. Треба зазначити, що за цих умов не руйнуються групи, чутливі до кислого середовища. Ця обставина може бути використана для окиснення первинних спиртових груп в присутності альдегідних. Для цього з альдегідспирту отримують ацеталь, потім окиснюють первинну спиртову групу до карбоксильної, і кислотним гідролізом знімають захист, звільнюючи альдегідну групу. Наприклад, таким шляхом можна перетворити гліколевий альдегід на гліоксильову кислоту:



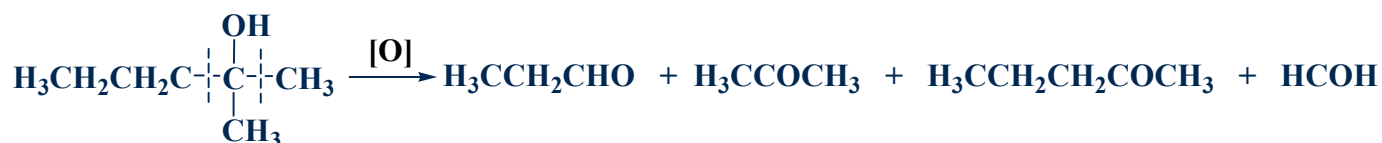
Окиснення лужним розчином перманганату калію ароматичних первинних спиртів є зручним методом синтезу ароматичних кислот:



Окиснення спиртів до карбонільних сполук

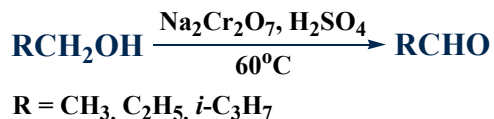
Для окиснення первинних та вторинних спиртів у відповідні альдегіди або кетони використовують суміш біхромату з сульфатною кислотою, хромовий ангідрид, перманганат калію, діоксид мангану, а також каталітичне дегідрування.

Третинні спирти стійкі до дії окисників. В жорстких умовах вони окиснюються з розривом зв'язку С-С у β-положенні до гідроксильної групи та утворенням суміші альдегідів (кислот) та кетонів:



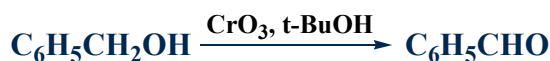
Добування альдегідів

Принциповою проблемою, яка виникає при справі окиснити спирт до альдегіду, є те, що альдегіди дуже легко піддаються подальшому окисненню порівняно з вихідними спиртами. По суті альдегіди є активними органічними відновниками. Так, при окисненні первинних спиртів біхроматом натрію в сульфатній кислоті (суміш Бекмана), альдегід, що утворився необхідно захистити від подальшого окиснення до карбонової кислоти. Можна, наприклад, видаляти альдегід з реакційної суміші. І це широко застосовується, тому що температура кипіння альдегіду як правило нижча, ніж температура кипіння вихідного спирту. Таким шляхом можуть бути одержанні, в першу чергу, низькокиплячі альдегіди, наприклад, оцтовий, пропіоновий, ізомаляний:



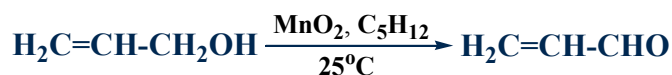
Кращі результати можна отримати, якщо замість сульфатної кислоти використовувати льодяну оцтову кислоту.

Для добування висококиплячих альдегідів з відповідних первинних спиртів як окисник використовують *трет*-бутиловий естер хроматної кислоти:



При окисненні *трет*-бутилхроматом ненасичених спиртів (в апротонних неполярних розчинниках) кратні зв'язки не займаються, і ненасичені альдегіди утворюються з високими виходами.

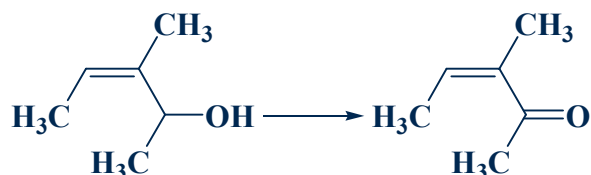
Достатньо селективним є метод окиснення, в якому використовують діоксид мангану в органічному розчиннику, наприклад пентані або хлористому метилені. Наприклад, алілові і бензилові спирти таким чином можна окиснити до відповідних альдегідів. Вихідні спирти мало розчинні в неполярних розчинниках, а альдегіди, які утворюються внаслідок окиснення, значно краще розчинні в пентані або хлористому метилені. Тому карбонільні сполуки переходять в шар розчинника і таким чином можна запобігти контакту з окисником та подальшому окисненню:



Добування кетонів

Проводити окиснення вторинних спиртів в кетони значно простіше, ніж первинних спиртів в альдегіди. Виходи тут вищі, оскільки, по-перше, реакційна здатність вторинних спиртів вища, ніж первинних, а по-друге, кетони, які утворюються значно більш стійки до дії окисників ніж альдегіди.

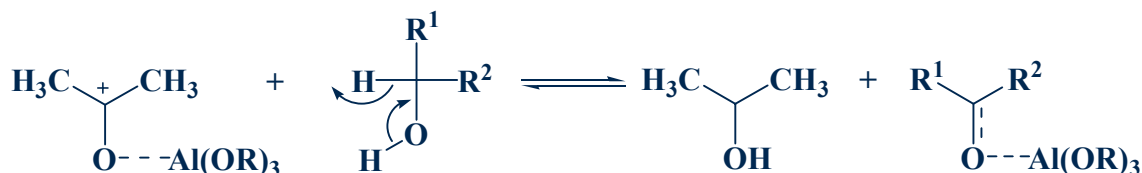
Загальним методом є окиснення оксидом хрому (VI) у воді або розведеної оцтової кислоти. Хромовий ангідрид в ацетоні та дихромати піридинію можна використовувати для окиснення ненасичених вторинних спиртів, не порушуючи подвійного та потрійного зв'язків:



Вторинні спирти складної будови, які містять чутливі до дії окисників групи, можна з гарними виходами окиснювати до відповідних кетонів, використовуючи *метод Опенауера*. В системі, яка містить вторинний спирт та кетон (як правило ацетон), в присутності алкоголятів алюмінію встановлюється рівновага:

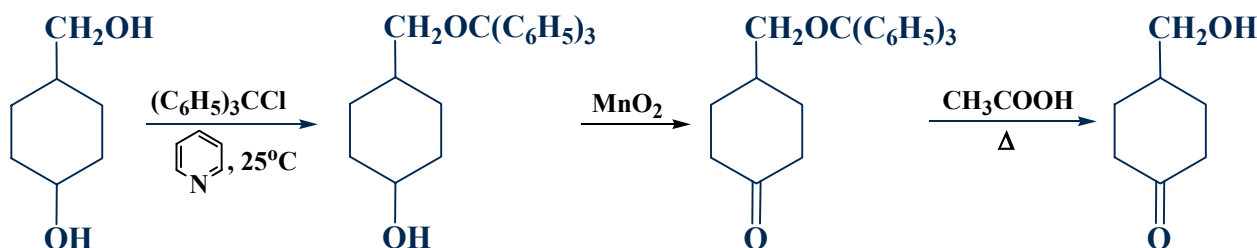


Якщо в систему ввести великий надлишок ацетону, то відбувається зсув рівноваги в бік утворення кетону з вторинного спирту, тобто відбувається окиснення спирту. Після встановлення рівноваги реакційну суміш обробляють 30%-ю сульфатною кислотою, відгоняють надлишок ацетону і ізопропілового спирту, який утворився, та відокремлюють продукт окиснення – кетон. Роль алкоголятів алюмінію зводиться до утворення комплексу з ацетоном, тобто він діє як кислота Льюїса, збільшуючи частковий позитивний заряд на атомі карбону карбонільної групи. Завдяки цьому в реакційному комплексі, який містить спирт, легше відбувається гідридний перехід від атома Карбону, зв'язаного з гідроксильною групою, що призводить до перетворення вихідного спирту в кетон:

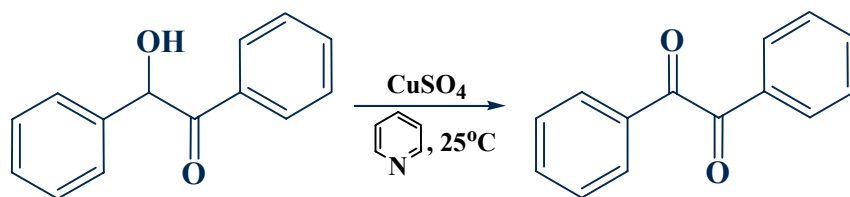


Як акцептор водню замість ацетону (надлишок 50-200 моль) іноді використовують циклогексанон (надлишок 20 моль). Каталізаторами можуть бути *трет*-бутилат або ізопропілат алюмінію (1-3 моль на моль вихідного спирту). Розчинник в якому проводять реакцію – бензен або толуен.

Вторинну гідроксильну групу можна окиснювати до карбонільної і при наявності в молекулі інших замісників, наприклад, первинної спиртової групи. Для цього, первинну гідроксильну групу захищають перетворенням на трифенілметильовий етер (тритильний захист) обробкою діолу трифенілхлорометаном в присутності основи (піридин) при кімнатній температурі. Етер, який утворився, стійкий в нейтральному та лужному середовищі, а незахищену вторинну спиртову групу можна окиснювати діоксидом мангану. Тритильний захист знімають при нагріванні з розведеною оцтовою або хлоридною кислотою:



Окиснення α -оксикетонів (ацилоїнів) у відповідні дикарбонільні сполуки легко відбувається при дії солей купруму (II). Наприклад, бензоїн окиснюється до бензилу при дії сульфату купруму в піридині:



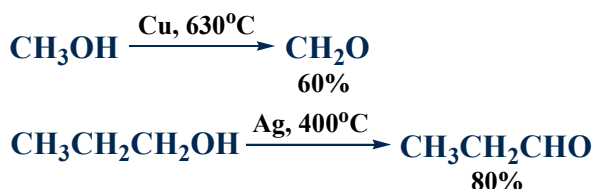
Каталітичне дегідрування спиртів

Власне кажучи, окиснення спиртів до карбонільних сполук зводиться до відщеплення водню від молекули вихідного спирту. Таке відщеплення можна здійснити не тільки за допомогою розглянутих раніше методів окиснення, а і використовуючи каталітичне дегідрування. Каталітичне дегідрування – процес відщеплення водню від спиртів в присутності каталізатора (мідь, срібло, оксид цинку, суміш оксидів хрому і купруму) як за участю кисню, так і без нього. Реакція дегідрування в присутності кисню називається реакцією *окиснювального дегідрування*.

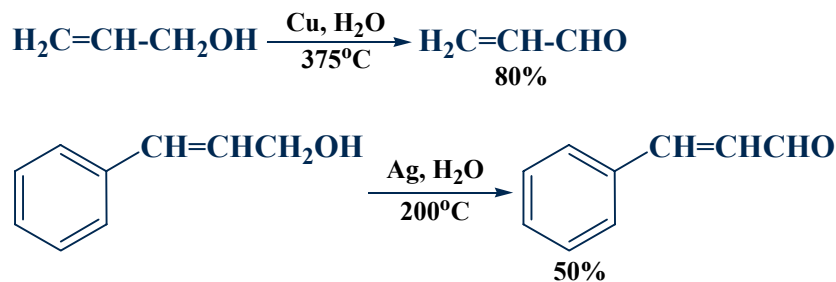
Як каталізатори частіше всього використовують тонкодисперсні мідь і срібло, а також оксид цинку. Каталітичне дегідрування спиртів особливо зручно використовувати для синтезу альдегідів, які дуже легко окиснюються до кислот.

Вищезазначені каталізатори наносять у високодисперсному стані на інертні носії, з розвинутою поверхнею, наприклад, азбест, пемза. Рівновага реакції каталітичного дегідрування встановлюється при температурі 300-400°C. Щоб запобігти подальшого перетворення продуктів дегідрування, реакційні гази необхідно швидко охолоджувати. Дегідрування є дуже ендотермічною реакцією ($\Delta H = 70-86$ кДж/моль). Водень, що утворюється можна спалювати, якщо додавати в реакційну суміш повітря, тоді сумарна реакція буде сильно екзотермічною ($\Delta H = -(160-180)$ кДж/моль). Такий процес має назву *окиснювальне дегідрування або аутоермічне дегідрування*. Хоча дегідрування використовується головним чином в промисловості, цей метод можна застосовувати також і в лабораторії для препаративного синтезу.

Дегідрування насичених спиртів аліфатичного ряду відбувається з гарними виходами:

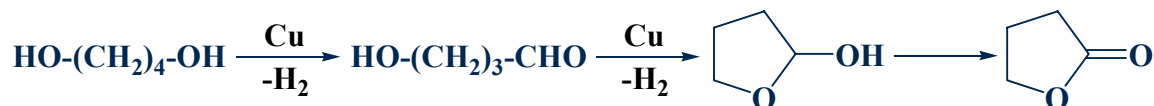


У випадку висококиплячих спиртів реакцію проводять при зниженому тиску. Ненасичені спирти в умовах дегідрування перетворюються на відповідні насичені карбонільні сполуки. Гідратування кратного $\text{C}=\text{C}$ зв'язку відбувається воднем, який утворюється в процесі реакції. Щоб запобігти цієї побічної реакції і мати можливість одержувати каталітичним дегідруванням ненасичені карбонільні сполуки, процес проводять в вакуумі при 5-20 мм в присутності пари води. Такий метод дозволяє одержувати цілу низку ненасичених карбонільних сполук:

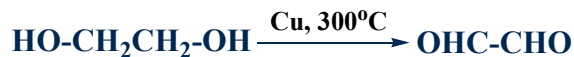


Дегідрування спиртів є важливим промисловим методом синтезу альдегідів та кетонів, наприклад формальдегіду, ацетальдегіду, ацетону. Ці продукти в великих об'ємах добувають як дегідруванням, так і окиснювальним дегідруванням на мідному або срібному каталізаторі.

Дегідроциклізацією бутан-1,4-діолу на мідному каталізаторі при 250°C з високими виходами отримують γ -бутиролактон:



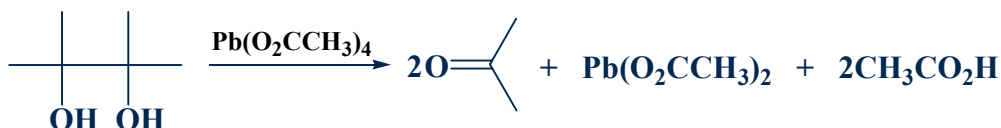
Глюксаль синтезують в промисловості за умов каталітичного окиснювального дегідрування етиленгліколю при 300°C:



Поліоли більш складної будови, наприклад, пентаеритрит, цукри в умовах каталітичного дегідрування руйнуються.

Розщеплення α -гліколей

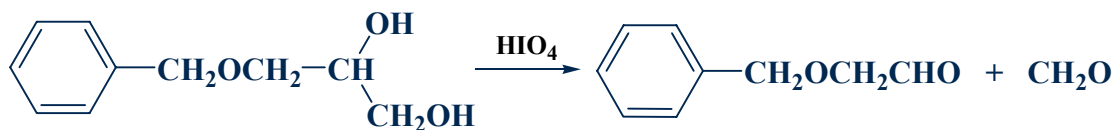
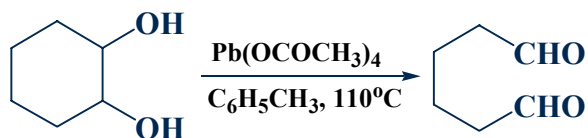
При дії на α -гліколі специфічних окисників – йодатної кислоти або тетраацетату свинцю відбувається розщеплення C–C зв'язку, та, залежно від будови вихідного гліколя, утворюються альдегіди або кетони:



Механізм цієї реакції повністю ще не з'ясовано. Як правило, *цис*-гліколі розщеплюються значно швидше, ніж *транс*-гліколі. Йодатна кислота, на відміну від тетраацетату свинцю, розчина в воді і тому може бути використана як реагент для розщеплення нерозчинних в органічних розчинниках цукрів. Вона використовується для визначення розмірів кілець глікозидів.

Окиснення йодатною кислотою α -гліколей відбувається в водному розчині при кімнатній температурі впродовж 4-20 годин.

При окисненні тетраацетатом свинцю реакцію проводять при кімнатній температурі або при нагріванні, і як розчинник застосовують бензен, толуен або оцтову кислоту. Чудовою особливістю обох методів є можливість розщеплення C–C зв'язку в м'яких умовах та забезпечення достатньо високих виходів карбонільних сполук (50-95%):



7. Окиснення карбонільних сполук

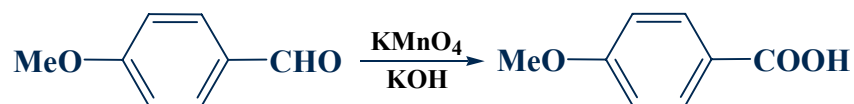
Окиснення альдегідів

Альдегіди окиснюються значно легше, ніж первинні та вторинні спирти. Альдегіди окиснюються до карбонових кислот при дії багатьох окисників: нітратної кислоти, сполук хрому (VI), лужного розчину йоду, пероксиду водню, оксиду аргентуму, перманганату калію, гідроксиду купруму.

Альдегіди значно менш доступні, ніж відповідні кислоти. Виняток складають альдегіди, які добувають з природних сполук. В зв'язку з чим, препаративне значення має в першу чергу окиснення саме цих альдегідів.

Дуже широко використовують окиснення перманганатом калію в лужному середовищі. Але цей метод можна використовувати тільки для альдегідів, які в силу своєї будови, не можуть вступати

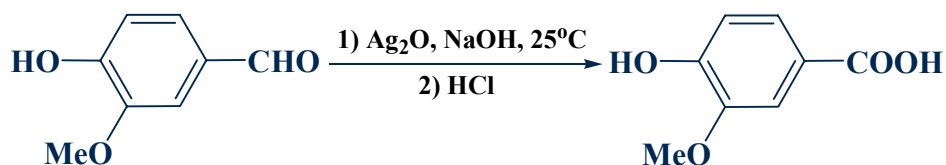
в конденсації типу альдольної або кротонової, тобто тих, що не містять атомів Гідрогену в α -положенні до альдегідної групи. Наприклад, з анісового альдегіду синтезують анісову кислоту з виходом 85%:



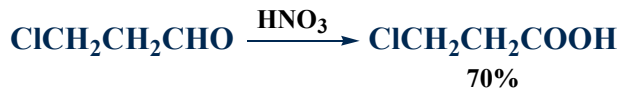
Важливе значення має метод, який базується на використанні як окисника оксиду аргентуму в лужному середовищі. Замість оксиду аргентуму та луку часто використовують розчин солі аргентуму, наприклад, нітрату, в водному аміаку. Окиснення альдегідів аміачним розчином аргентуму (*реактив Толленса*) називається реакцією “срібного дзеркала”. Ця реакція є якісною пробою на наявність альдегідної групи:



Ароматичні альдегіди, які містять чутливі до дії інших окисників групи, добре перетворюються на відповідні кислоти при дії оксиду аргентуму в лужному середовищі. Так, наприклад, ванілін окиснюється до ванілінової кислоти:

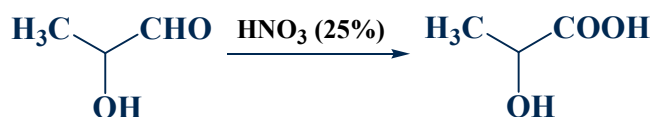


Окиснення альдегідів нітратною кислотою різної концентрації можна використовувати для одержання карбонових кислот як аліфатичного, так і ароматичного рядів. Наприклад, окиснення β -хлоропропіонового альдегіду димучою нітратною кислотою призводить до утворення β -хлоропропіонової кислоти з виходом 70%:



Аналогічно з хлоральгідрату одержують трихлороцтову кислоту з виходом 55%.

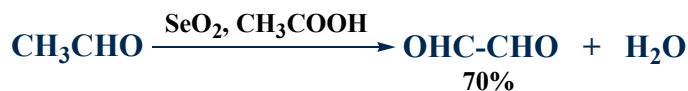
Застосовуючи менш концентровану 25%-у нітратну кислоту можна окиснити альдегідну групу в присутності вторинної спиртової групи. Цим методом із молочного альдегіду отримують молочну кислоту:



Варто зазначити, що первинні спиртові групи в цих умовах окиснюються як і альдегідні.

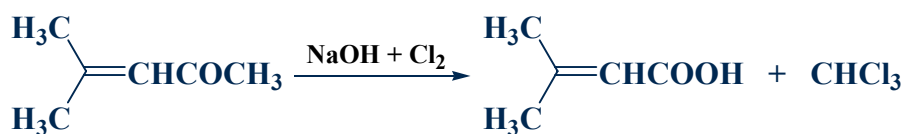
Особливістю альдегідів є їх здатність окиснюватися киснем повітря. Ця реакція відбувається за вільнорадикальним механізмом. Наприклад, окиснення бензальдегіду призводить до бензойної кислоти через утворення проміжної сполуки – надбензойної кислоти.

Принципово іншим шляхом відбувається окиснення альдегідів, які містять алкільні фрагменти, діоксидом селену (SeO_2). В цьому випадку відбувається окиснення метильної або метиленої групи, яка знаходиться поряд з альдегідною, а альдегідна група не зачіпається. Наприклад, оцтовий альдегід при дії діоксиду селену в оцтовій кислоті утворює гліоксаль:

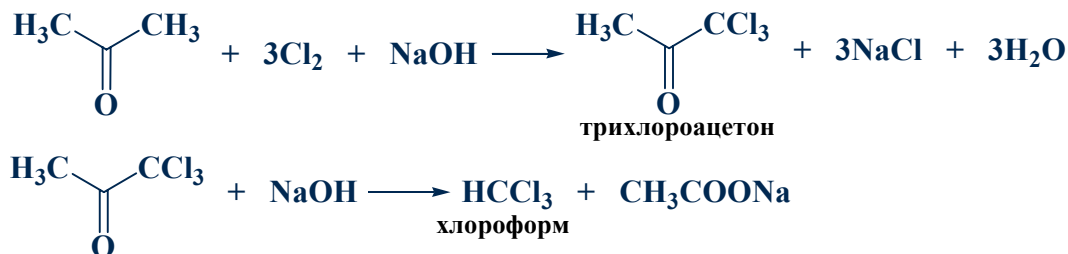


Окиснення кетонів

Стійкість кетонів до дії окисників досить висока. Достатньо відмітити, що розчин перманганату калію в ацетоні можна зберігати місяцями, захистивши склянку з розчином від дії сонячного світла. Тому, окиснення кетонів потребує більш жорстких умов, ніж окиснення альдегідів, і завжди

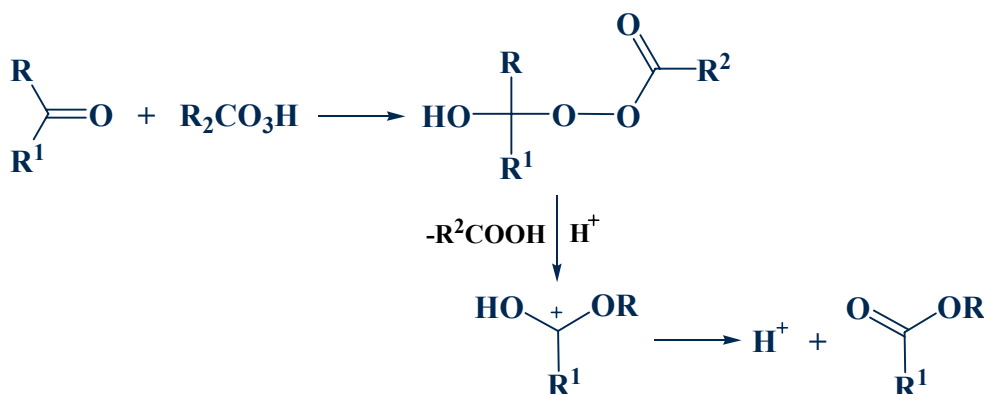


Це перетворення має назву *галоформна реакція*. Спочатку утворюються трихлорокетиони, які в лужному середовищі нестійкі і легко розщеплюються на *галоформ* CHHal_3 і сіль карбонової кислоти (*галоформне розщеплення*):



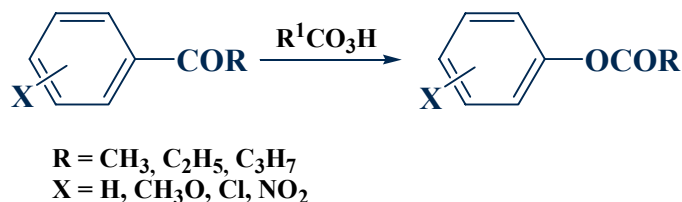
Галоформну реакцію застосовують для якісного визначення метилкетонів.

Значний інтерес викликає окиснення кетонів надкислотами, яке теж супроводжується розщепленням карбонового скелету і призводить до утворення естерів (*реакція Байєра – Віллігера*). Ця реакція була запропонована авторами спочатку для кетонів аліциклічного ряду (ментону і камфори), які під дією надкислот перетворюються на лактони ω -оксикислот. Реакція відбувається при кімнатній температурі в полярних розчинниках, стійких до дії надкислот, наприклад, хлороформі, оцтовій кислоті, оцтовому ангідриді. Сьогодні ця реакція використовується і для лінійних кетонів, (перокси-сполуки зазнають перегрупування в реакційній суміші без виділення):

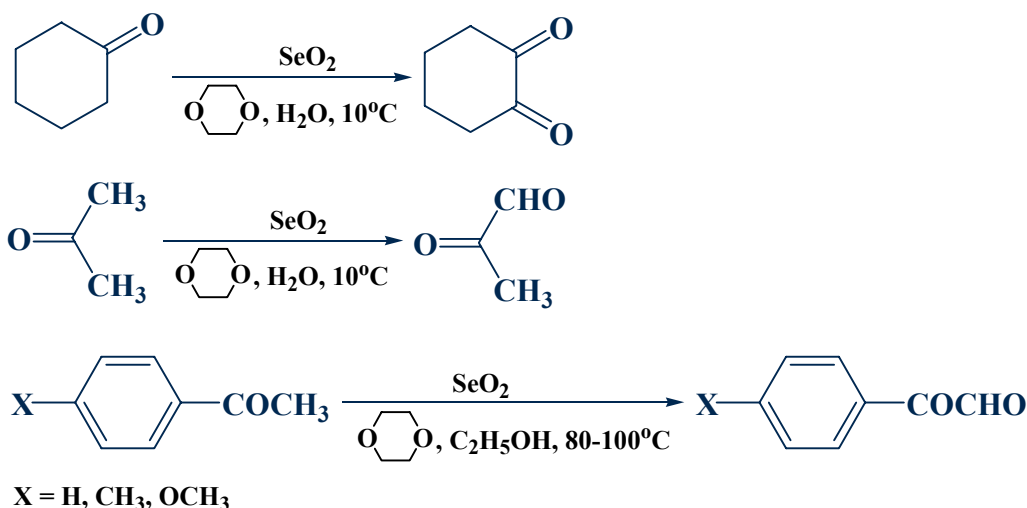


За таким шляхом з лінійних кетонів одержують естери карбонових кислот, а з циклоalkanів – лактони.

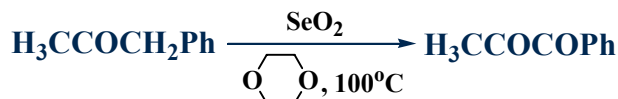
При окисненні органічними надкислотами алкіларилкетонів утворюються відповідні арилові естери аліфатичних кислот:



Окиснення кетонів *діоксидом селену* (SeO_2) відбувається подібно до окиснення альдегідів, а саме за α -метильною або α -метиленою групою і не супроводжується розривом $\text{C}-\text{C}$ зв'язків. α -Дикарбонільні сполуки утворюються при цьому з більш високими виходами, ніж з альдегідів. Метод застосовують до різних кетонів, але кращі результати отримують при окисненні симетрично побудованих кетонів або тих, які містять лише одну α -метиленову (метильну) групу:



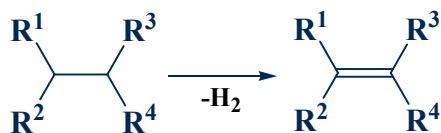
Особливо легко відбувається окиснення метиленових груп, які розташовані між ароматичним кільцем і карбонільною групою. Наприклад, метилбензилкетон окиснюється діоксидом селену до метилфенілгліоксалу, тобто вдається окиснити α -метиленову групу, не зачіпивши α -метильну:



8. Дегідрування

В органічній хімії до реакцій окиснення відносять як пряме введення атомів Оксигену в молекулу, так і відщеплення водню. Реакція останнього типу має назву *дегідрування*.

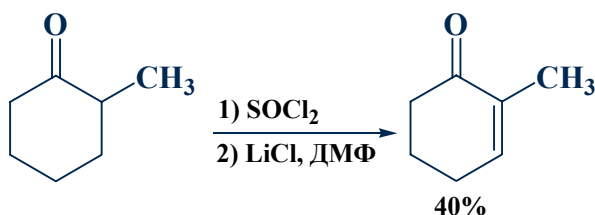
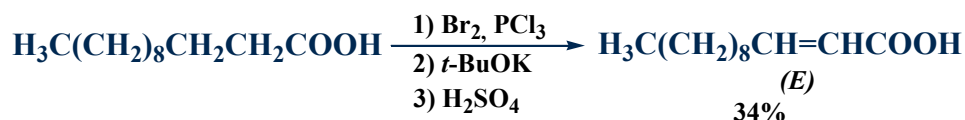
Реакції дегідрування – каталітичне і термічне – використовують в промисловості, наприклад в синтезі бутадієну з бутану, стирену з етилбензену. Нажаль, ці реакції не знаходять застосування в лабораторних умовах. В лабораторії взагалі важко провести наступне перетворення:

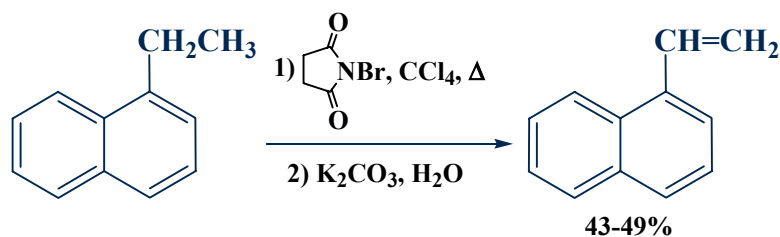


Однак, введення подвійного зв'язку можливо здійснити методами, які наведені нижче, за умов, що один з метинових атомів Карбону зв'язаний з sp^2 -гібридизованим атомом Карбону, наприклад, з карбонілом або 1-алкенілом, арильним фрагментом або гетероатомом.

Дегідрування через галогенування-дегідрогалогенування

В загальному випадку галогенування в α -положення до активуючої групи, такої як карбонільна, карбоксильна, арильна і т.і. відбувається легко. Заміщення атома Гідрогену на галоген є окисненням, а дегідрогалогенування сполуки, яка утворилася, призводить до появи подвійного C=C зв'язку:

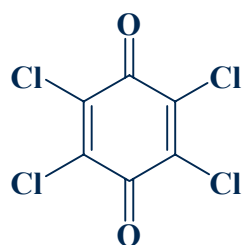




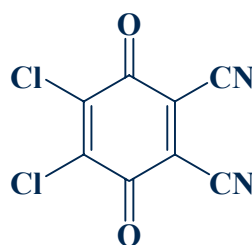
Регіоконтроль за утворенням подвійного С=С зв'язку іноді можна здійснити, застосовуючи відповідну основу на стадії елімінування хлорводню.

Дегідрування під дією хінонів як акцепторів водню

Пряме дегідрування деяких органічних субстратів відбувається під дією хінонів. *para*-Бензохінон є слабким дегідруючим агентом і може реагувати лише з найактивнішими сполуками, наприклад викликати ароматизацію циклогексадієну. Насичені вуглеводні інертні до дії хінонів, і тому для проходження реакції необхідна деяка активація субстрату, наприклад, наявність в ньому подвійних зв'язків. Найбільш широко використовуються такі хінони, які містять електроноакцепторні замісники, наприклад, 2,3,5,6-тетрахлоро-1,4-бензохінон (хлораніл) і 2,3-дихлоро-5,6-диціано-1,4-бензохінон (ДДХ):

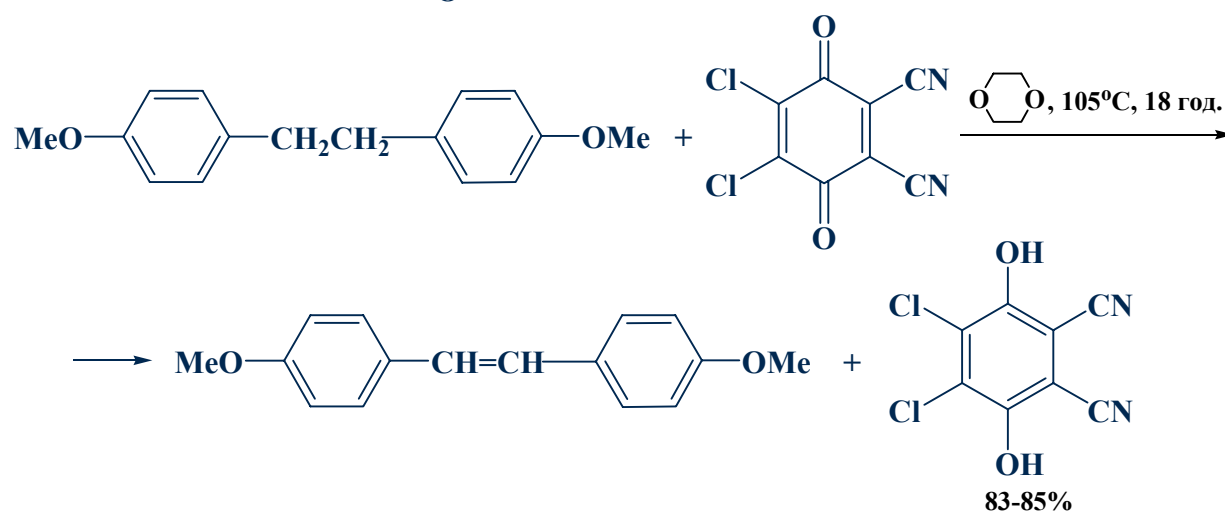
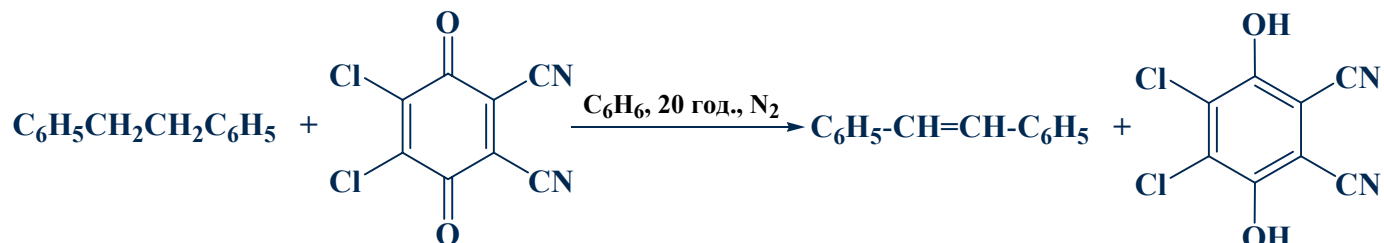


хлораніл



ДДХ

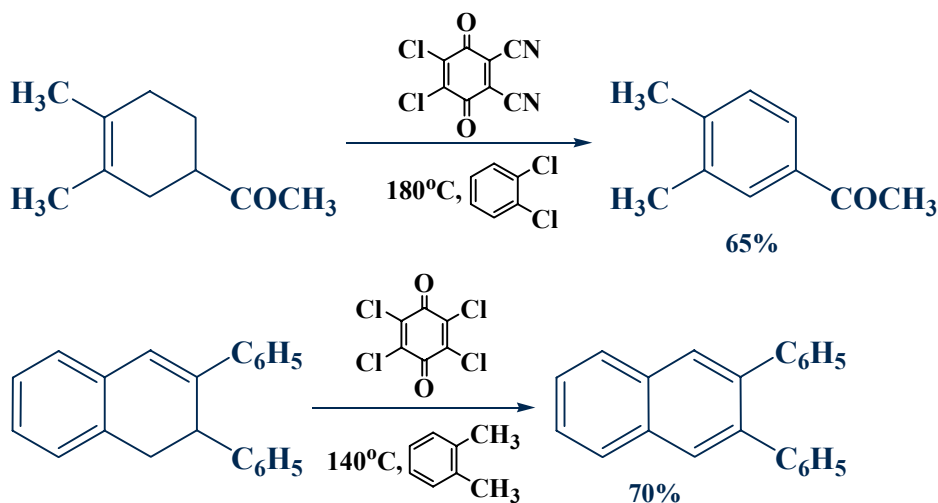
Ці окисники легко реагують з 1,2-діарилалканами з утворенням відповідних 1,2-діарилетенів, причому процес включає перенос гідриду на атом Оксигену хінону і утворення відповідного фенолу:



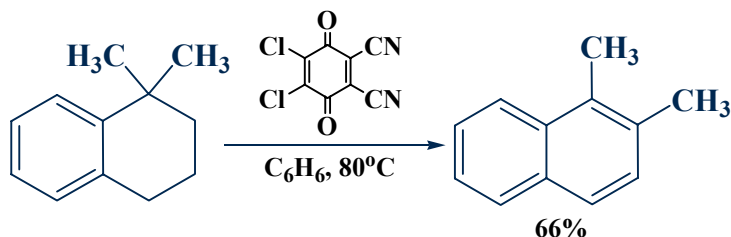
Окиснення гідроароматичних субстратів такими хінонами часто проводять у відповідних розчинниках – бензені ($T_{\text{кип.}} 80^{\circ}\text{C}$), ксилені ($T_{\text{кип.}} \approx 140^{\circ}\text{C}$), хлоробензені ($T_{\text{кип.}} 132^{\circ}\text{C}$) або *орто*-дихлоробензені ($T_{\text{кип.}} 180^{\circ}\text{C}$) – залежно від температури, при якій необхідно проводити реакцію. Атоми

Хлору в хінонах достатньо рухливі, тому і сполука, яка підлягає дегідуванню, і розчинник не повинні містити нуклеофільних груп і бути ретельно висушені.

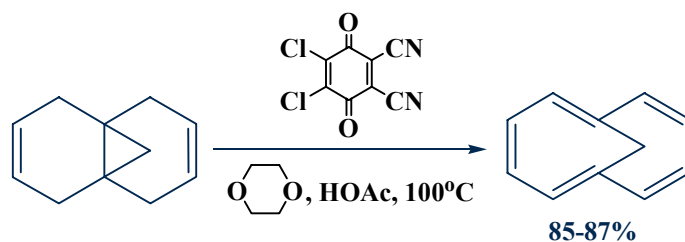
Ароматизацію гідроароматичних сполук хінонами використовують для синтезу похідних бензену і нафталену:



Однією з переваг реакції дегідування за допомогою хінонів є те, що в ряду карбоциклічних сполук ароматизація циклічних систем, які містять четвертинний атом Карбону, відбувається без втрати атомів Карбону, за рахунок перегрупування, яке відбувається, найбільш ймовірно, за йонним механізмом:



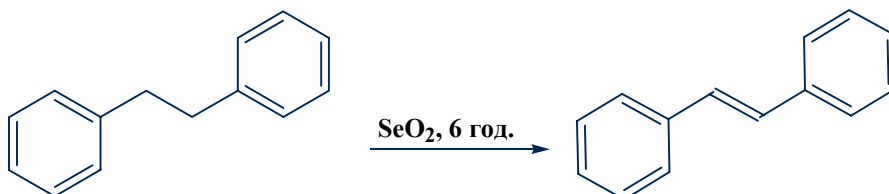
2,3-Дихлоро-5,6-диціано-1,4-бензохінон (ДДХ) є зручним реагентом для синтезу небензоїдних ароматичних систем, наприклад 1,6-метано[10]аннулену:

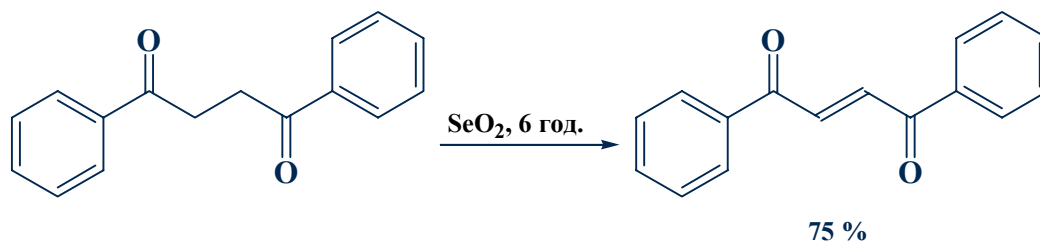


Дегідування під дією селеновмісних реагентів та сірки

Похідні селену широко використовуються як реагенти для добування алкенів. Як ви вже пере-свідчилися в попередніх розділах, найбільш відомим є діоксид селену, хоча в останій час все більш використовують і ангидрид фенілселенітної кислоти $PhSe(O)OSe(O)Ph$.

Діоксид селену як правило окиснює активовану метиленову групу до карбонільної, однак якщо атом Карбону, зв'язаний з метиленовою групою, також активований, то домінуючою реакцією може стати дегідування:

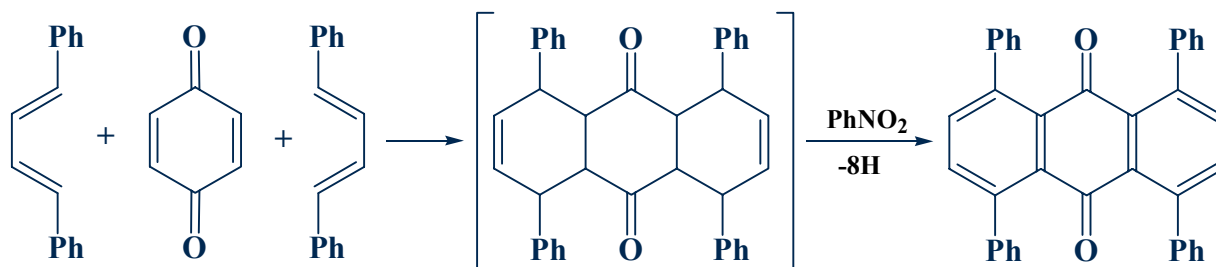




Елементна сірка або селен також використовуються як акцептори водню при дегідуванні. Цей процес полягає у взаємодії субстрату з розрахованою кількістю сірки або селену. В першому випадку реакція проходить при нижчій температурі (200-250°C), ніж в останньому (250-300°C). Але використання селену як окисника в багатьох випадках переважає, оскільки процедура обробки реакційної суміші при цьому простіша.

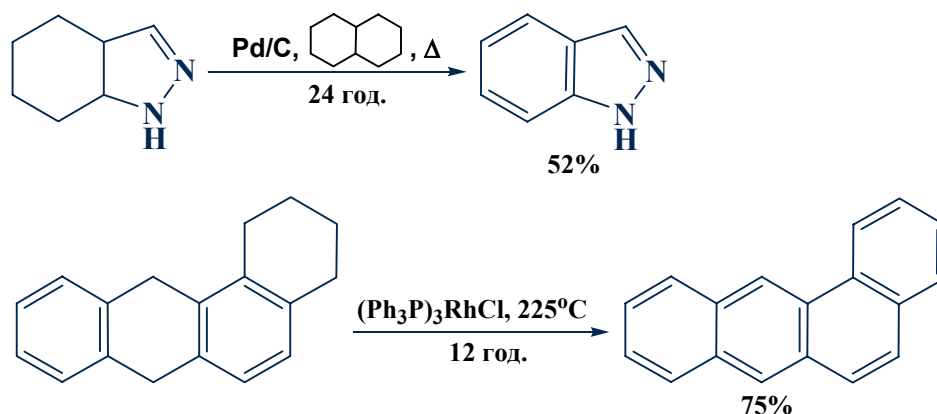
Дегідування під дією нітробензену

Нітробензен використовують як акцептор водню, переважно при дегідуванні продуктів реакції Дільса – Альдера. Реакцію проводять при температурі близько 200°C впродовж 5-6 годин. Знайдено, що нітробензен ароматизує тільки ті кільця, які містять дві C=O групи біля сусідніх атомів Карбону:



Каталітичне дегідування

Цей процес частіше всього проводять за допомогою паладієвих або платинових каталізаторів, хоча використовують і розчинні каталізатори, наприклад хлорид трис(трифенілфосфін)родію – $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$:



Реакцію як правило проводять в висококиплячих (150-250°C) розчинниках або просто нагріванням суміші каталізатора і субстрату. Більш повному проходженню процесу сприяє видалення з системи водню, що утворився, або струмом азоту, або діоксидом карбону, або за допомогою акцепторів водню. Побічними процесами в реакціях цього типу є перегрупування і відщеплення атомів Карбону.