

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ
С УЧАСТИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ**

Степень окисления в органической химии

Для органической химии важна не степень окисления атома, а **смещение электронной плотности**, в результате которого на атомах появляются частичные заряды, никак не согласующиеся со значениями степеней окисления.

$C \rightarrow$ - смещение электронной плотности **от углерода** на более электроотрицательный атом

$\rightarrow C$ - смещение электронной плотности **на углерод**

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ АЛГЕБРАИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

1. АЛГЕБРАИЧЕСКИЙ СПОСОБ (В МОЛЕКУЛЕ ОДИН УГЛЕРОД)



ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

2. Графический метод:

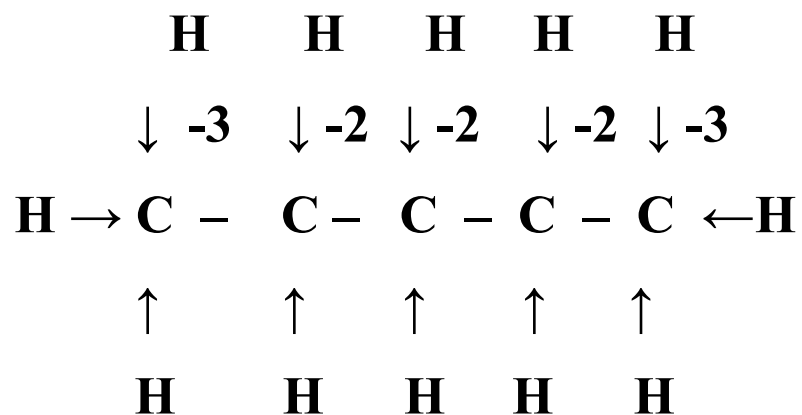
1) изображается полная структурная формула вещества;

2) по каждой связи стрелкой показывается смещение электронов к наиболее электроотрицательному элементу;

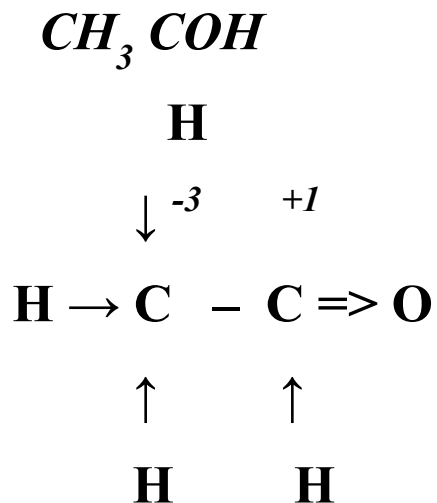
3) все связи C – C считаются неполярными;

4) далее ведется подсчет: сколько стрелок направлено к атому, столько «-», сколько от атома – столько «+». Сумма «-» и «+» определяет степень окисления атома. Рассмотрим несколько примеров:

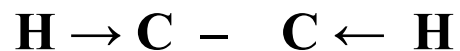
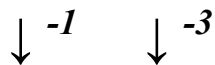
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ



ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ



ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

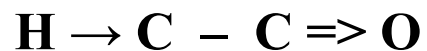


ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ



Н

↓⁻³ +3



↑ ↓

Н ОН

В органической химии *окисление* определяют как процесс, при котором в результате превращения функциональной группы соединение переходит из одной категории в более высокую:

алкен → спирт → альдегид (кетон)
→ карбоновая кислота.

Большинство реакций окисления включает введение в молекулу атома кислорода или образование двойной связи с уже имеющимся атомом кислорода за счет потери атомов водорода.

ОКИСЛИТЕЛИ

Для окисления органических веществ обычно используют соединения переходных металлов, кислород, озон, пероксиды и соединения серы, селена, иода, азота и другие.

Из окислителей на основе переходных металлов преимущественно применяют соединения хрома (VI) и марганца (VII), (VI) и (IV).

Наиболее распространенные соединения хрома (VI) – это раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ в серной кислоте, раствор триоксида хрома CrO_3 в разбавленной серной кислоте.

ОКИСЛИТЕЛИ

При окислении органических веществ хром (VI) в любой среде восстанавливается до хрома (III), однако, окисление в щелочной среде в органической химии не находит практического применения.

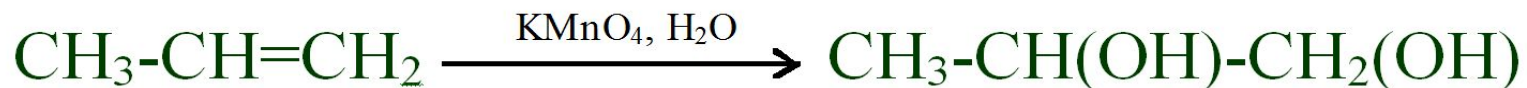
Перманганат калия KMnO_4 в разных средах проявляет различные окислительные свойства, при этом сила окислителя увеличивается в кислой среде.

Манганат калия K_2MnO_4 и оксид марганца (IV) MnO_2 проявляют окислительные свойства только в кислой среде

АЛКЕНЫ

В зависимости от природы окислителя и условий реакции образуются различные продукты: двухатомные спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты

При окислении водным раствором KMnO_4 при комнатной температуре происходит разрыв π -связи и образуются двухатомные спирты (реакция Вагнера):



**Обесцвечивание раствора перманганата калия
качественная реакция на кратную связь**

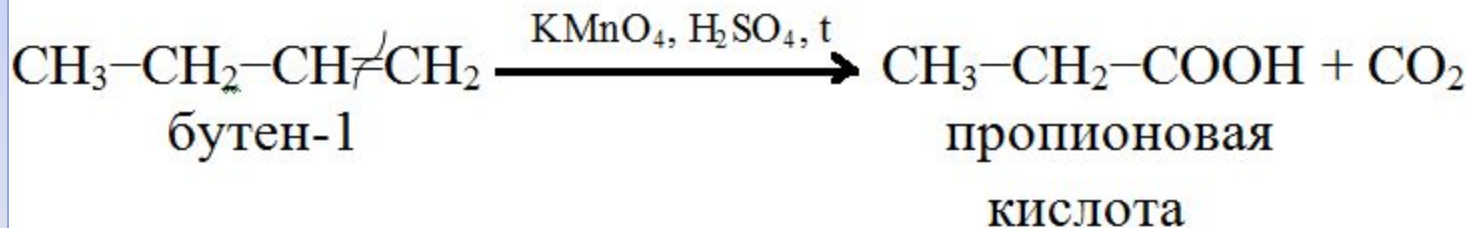
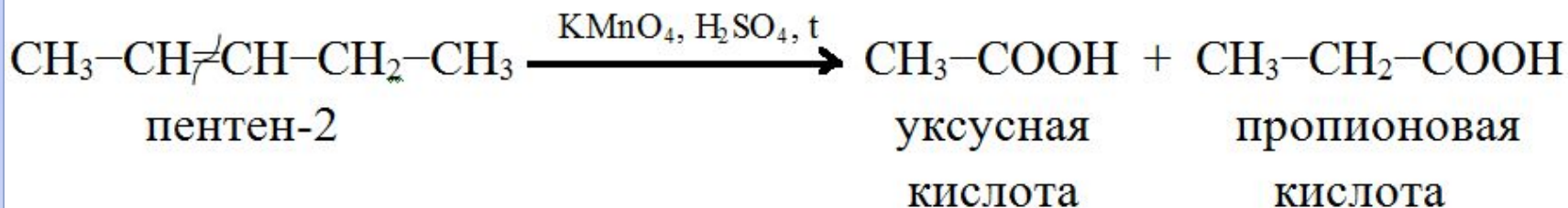
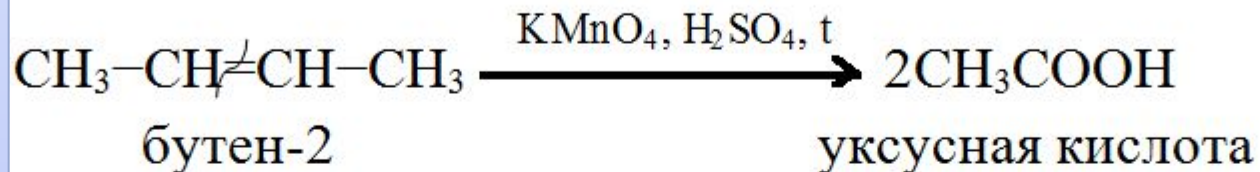


АЛКЕНЫ

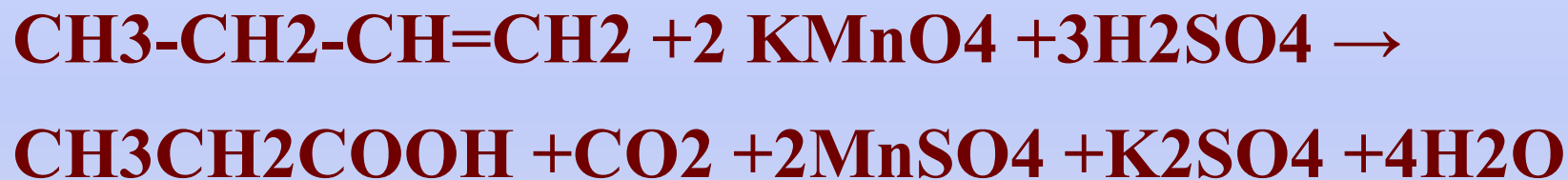
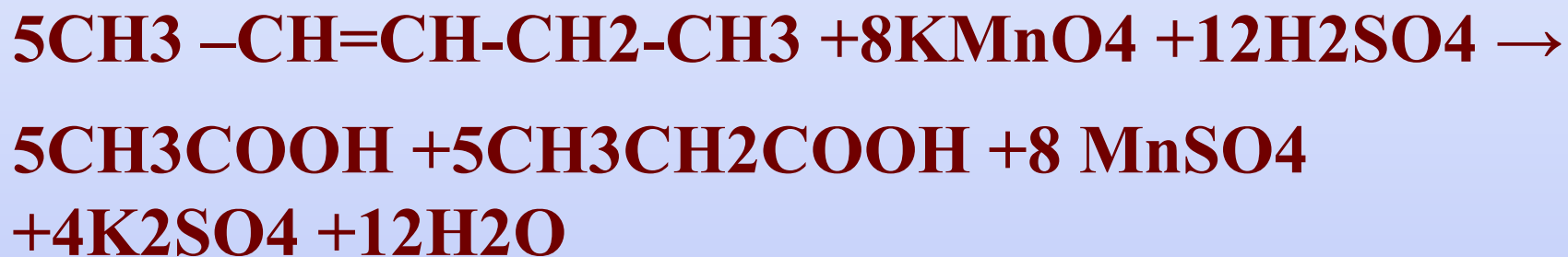
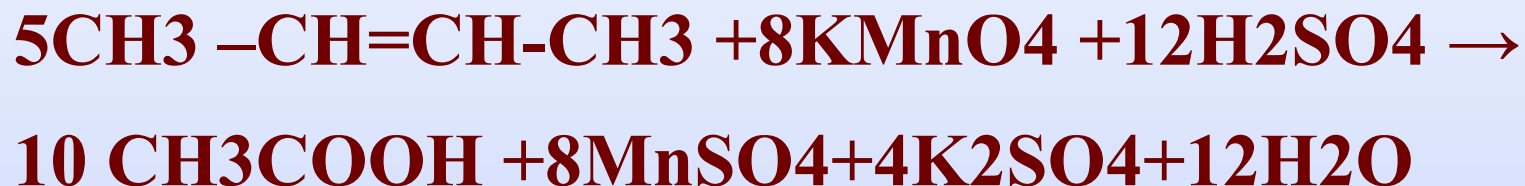
Окисление алкенов концентрированным раствором перманганата калия KMnO_4 или дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде сопровождается разрывом не только π -, но и σ -связи

Продукты реакции – карбоновые кислоты и кетоны (в зависимости от строения алкена)

С помощью этой реакции по продуктам окисления алкена можно определить положение двойной связи в его молекуле:

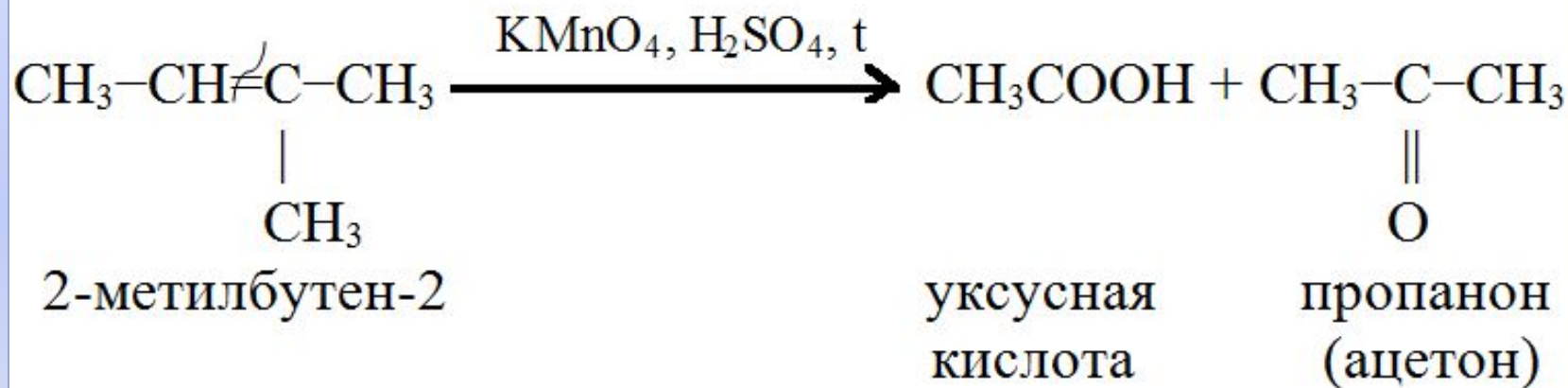


АЛКЕНЫ



АЛКЕНЫ

Алкены разветвленного строения, содержащие углеводородный радикал у атома углерода, соединенного двойной связью, при окислении образуют смесь карбоновой кислоты и кетона:

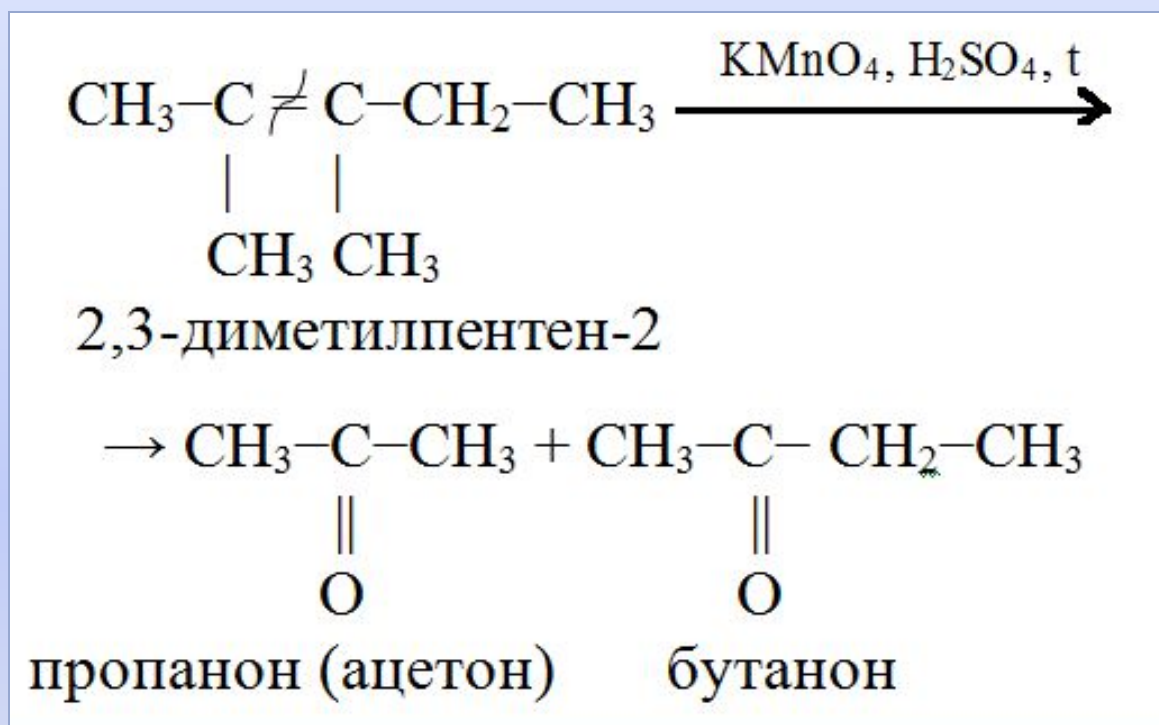


АЛКЕНЫ



АЛКЕНЫ

Алкены разветвленного строения, содержащие углеводородные радикалы у обоих атомов углерода, соединенных двойной связью, при окислении образуют смесь кетонов:

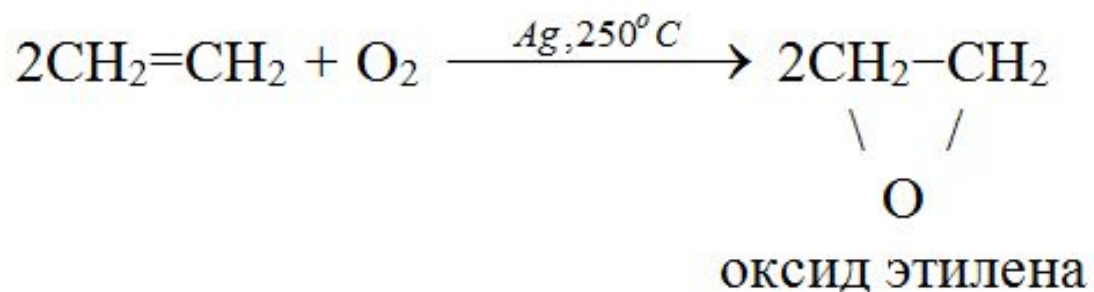


АЛКЕНЫ

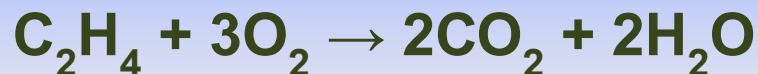


АЛКЕНЫ

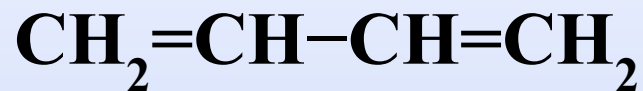
В результате каталитического окисления алкенов кислородом воздуха получают эпоксины:



В жестких условиях при сжигании на воздухе алкены, как и другие углеводороды, сгорают с образованием углекислого газа и воды:



АЛКАДИЕНЫ



В окисляемой молекуле две концевых двойных связи, следовательно, образуются две молекулы углекислого газа. Углеродный скелет не разветвленный, поэтому при окислении 2-го и 3-го углеродных атомов образуются карбоксильные группы

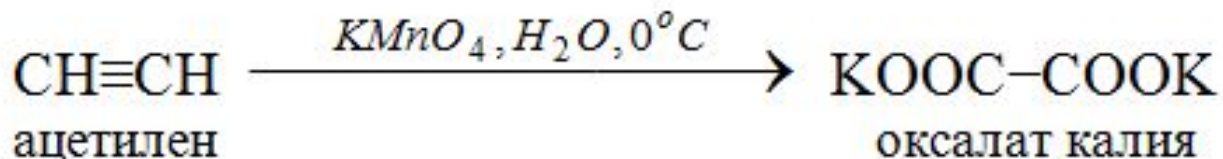


АЛКИНЫ

Алкины легко окисляются перманганатом калия и дихроматом калия по месту кратной связи

При действии на алкины водным раствором KMnO_4 происходит его обесцвечивание (качественная реакция на кратную связь)

При взаимодействии *ацетилен* с водным раствором *перманганата калия* образуется соль щавелевой кислоты (оксалат калия):

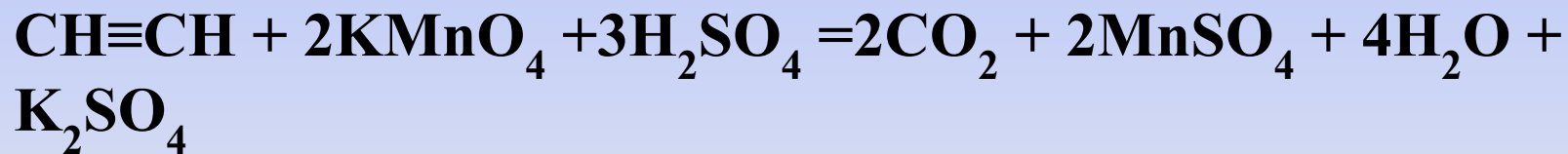
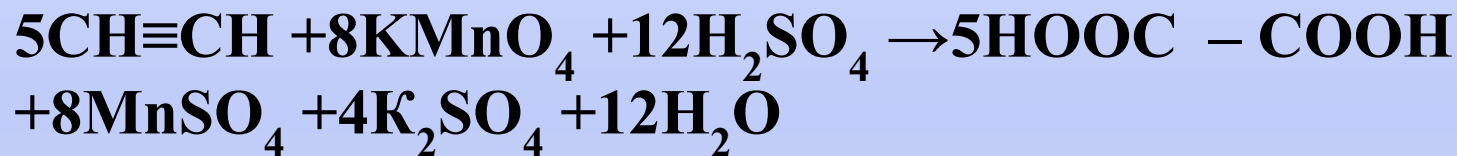


АЛКИНЫ

Ацетилен может быть окислен перманганатом калия в нейтральной среде до оксалата калия:

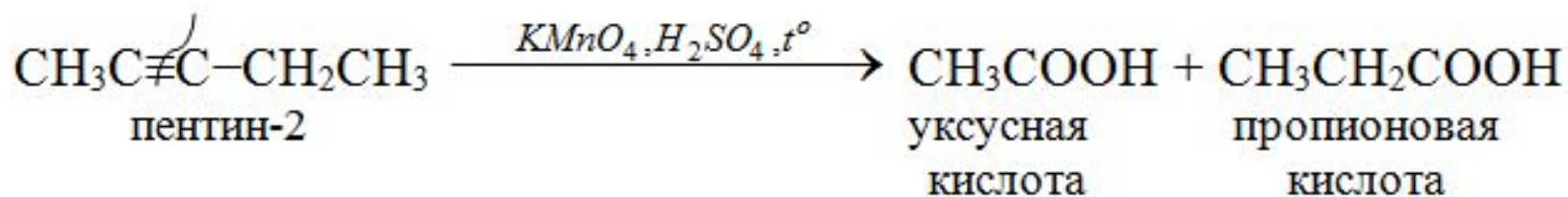


В кислотной среде окисление идет до щавелевой кислоты или углекислого газа:

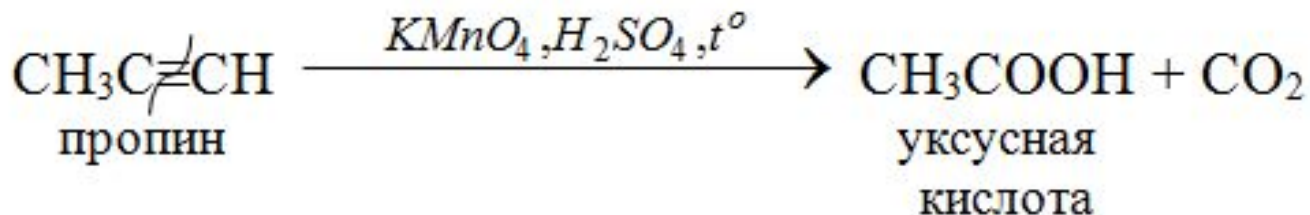


АЛКИНЫ

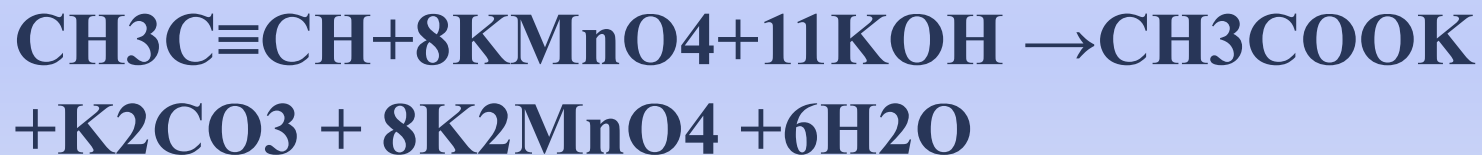
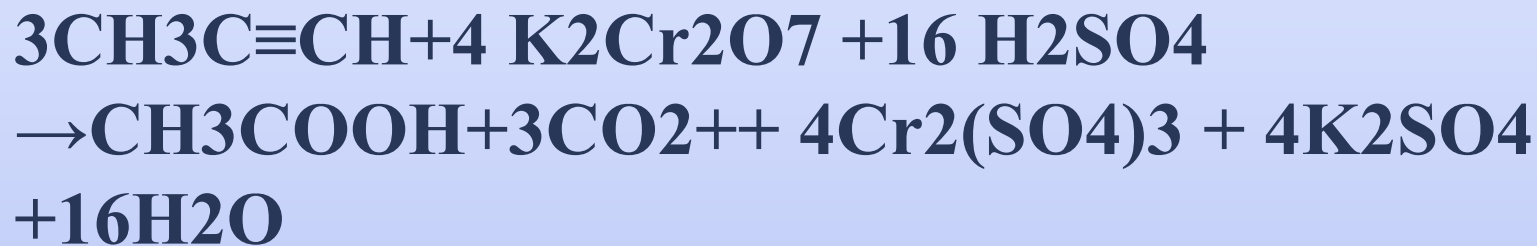
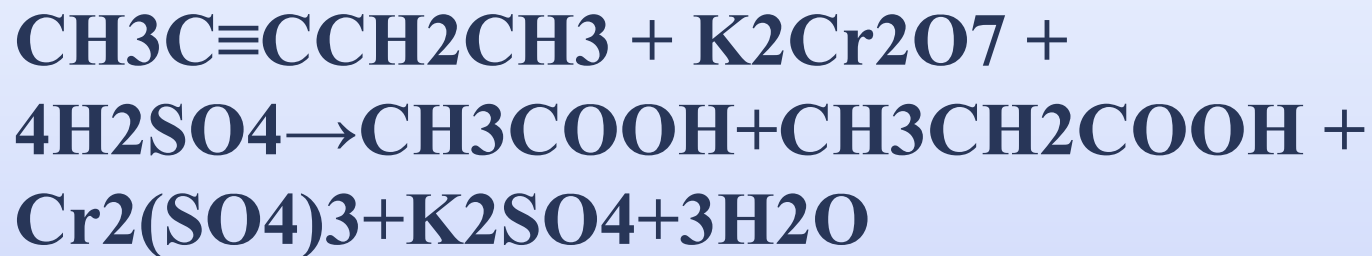
Окисление перманганатом калия в кислой среде при нагревании сопровождается разрывом углеродной цепи по месту тройной связи и приводит к образованию кислот:



Окисление алкинов, содержащих тройную связь у крайнего атома углерода, сопровождается в этих условиях образованием карбоновой кислоты и CO_2 :

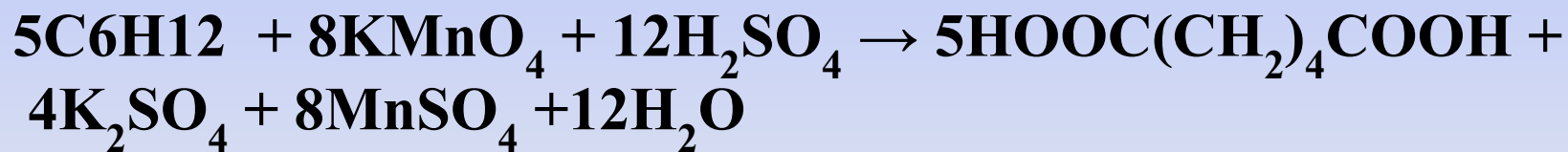
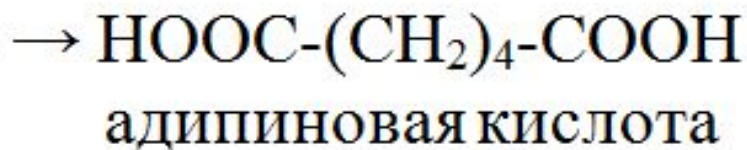


АЛКИНЫ

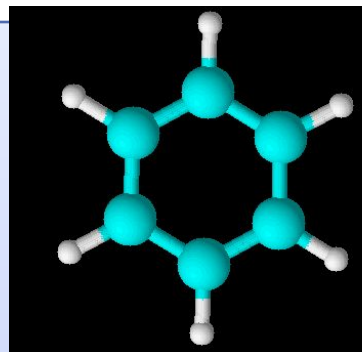


ЦИКЛОАЛКАНЫ И ЦИКЛОАЛКЕНЫ

При действии *сильных окислителей* (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.) циклоалканы и циклоалкены образуют двухосновные карбоновые кислоты с тем же числом атомов углерода:



АРЕНЫ



Бензол

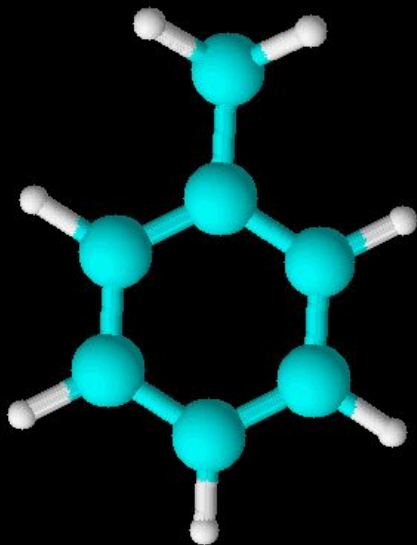
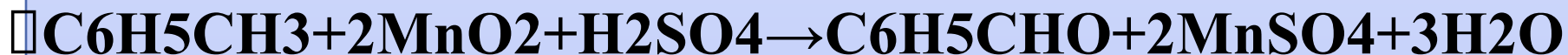
- *Устойчив к окислителям при комнатной температуре*
- Не реагирует с водными растворами перманганата калия, дихромата калия и других окислителей
- Можно окислить *озоном* с образованием диальдегида:



АРЕНЫ

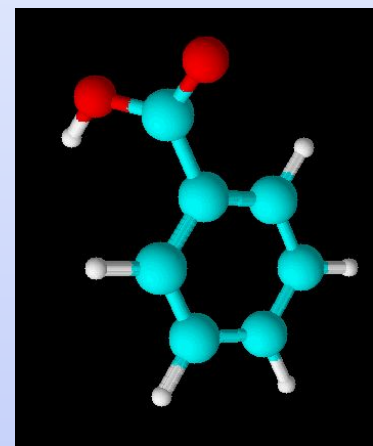
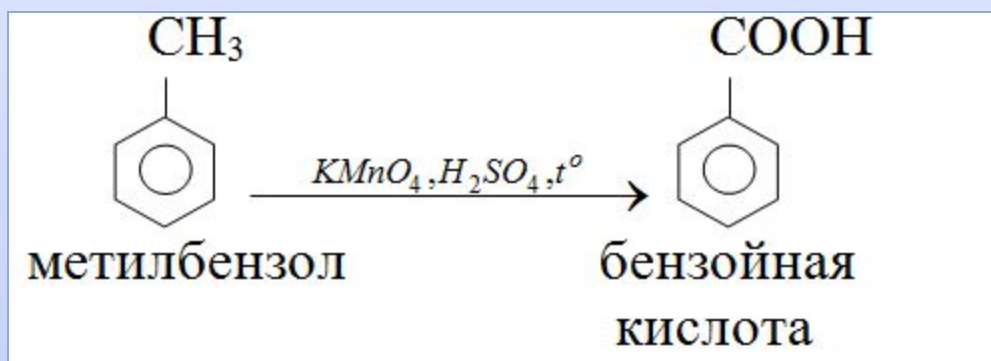
Гомологи бензола

□ Окисляются относительно легко. Окислению подвергается боковая цепь, у толуола – метильная группа. Мягкие окислители (MnO_2) окисляют метильную группу до альдегидной группы:

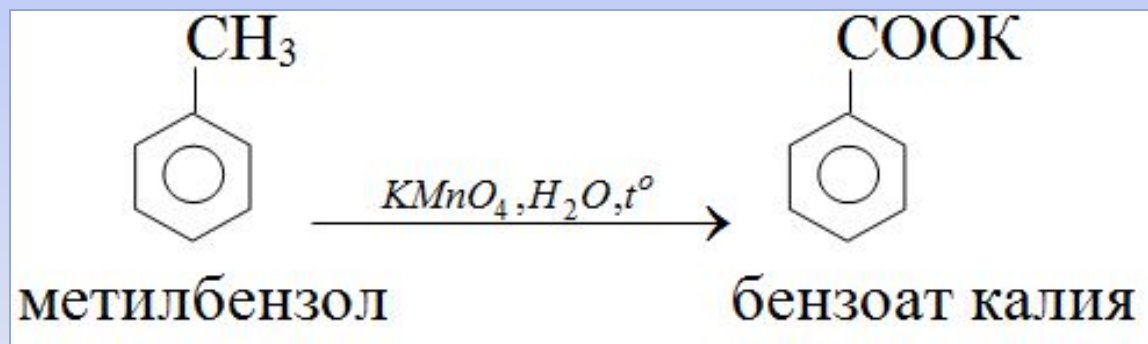


АРЕНЫ

Более сильные окислители – KMnO_4 в кислой среде или хромовая смесь при нагревании окисляют метильную группу до карбоксильной:

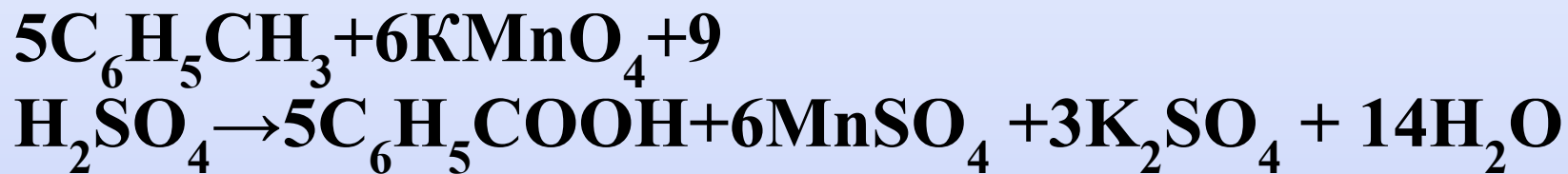


В нейтральной или слабощелочной среде образуется не сама бензойная кислота, а ее соль - бензоат калия:

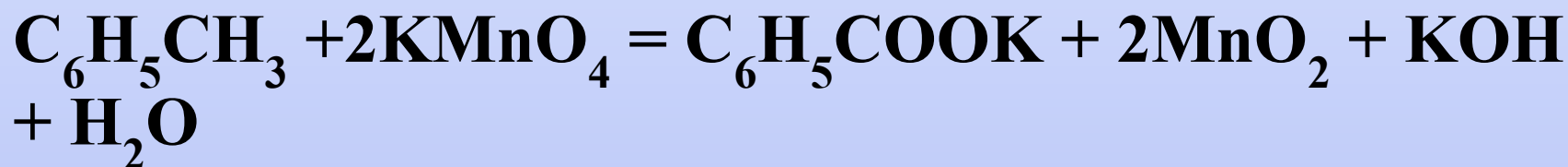


АРЕНЫ

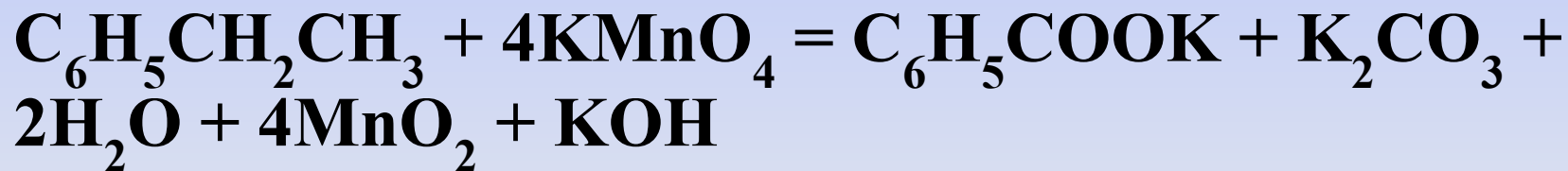
В кислой среде



В нейтральной среде

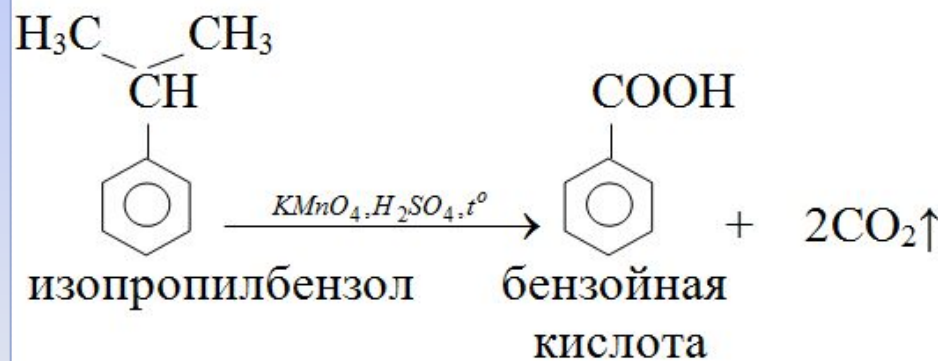
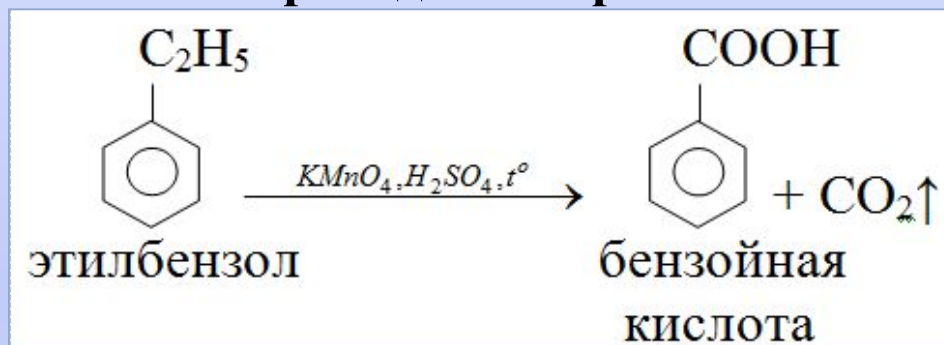
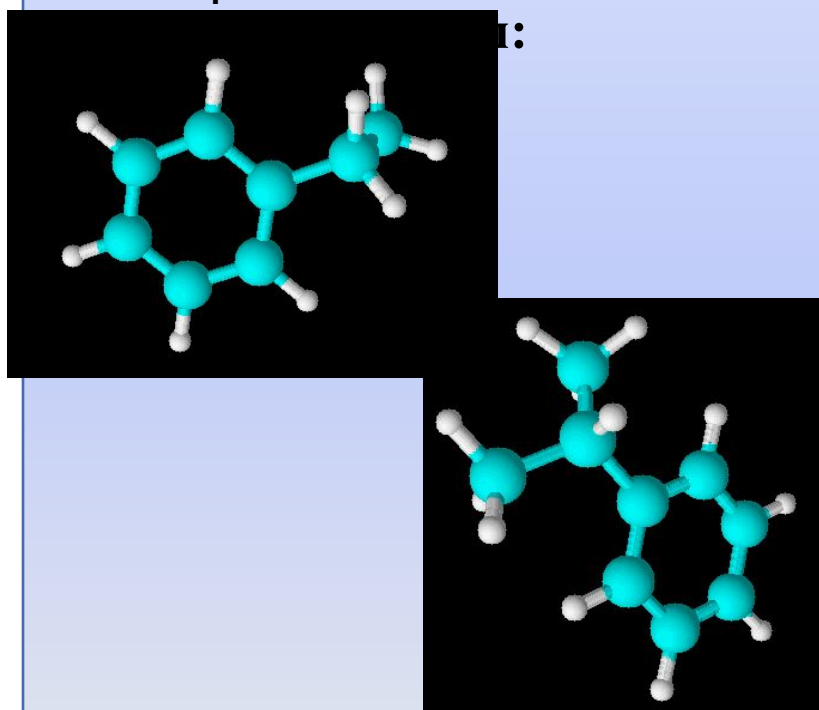


В щелочной среде



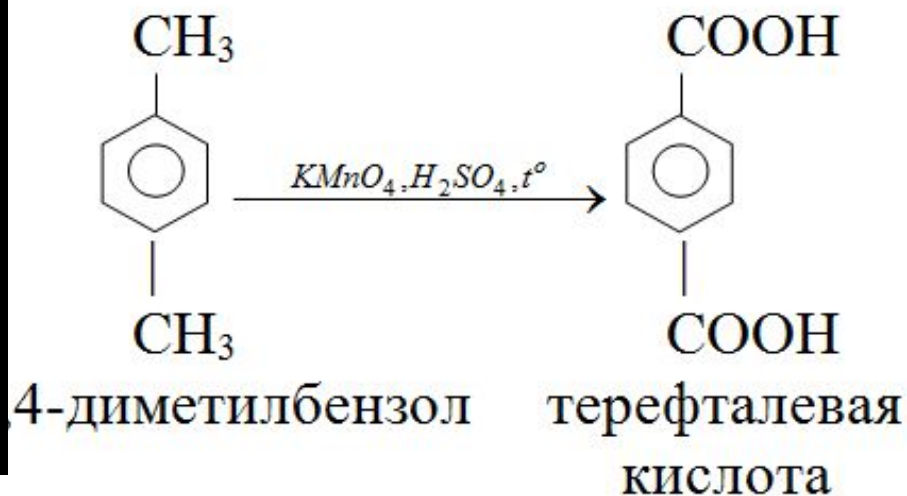
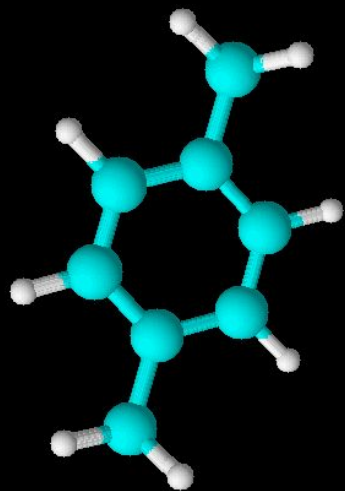
АРЕНЫ

- Под действием сильных окислителей (KMnO_4 в кислой среде или хромовая смесь) боковые цепи окисляются независимо от строения: атом углерода, непосредственно связанный с бензольным ядром, до карбоксильной группы, остальные атомы углерода в боковой цепи - до CO_2
- Окисление любого гомолога бензола с одной боковой цепью под действием KMnO_4 в кислой среде или хромовой смеси приводит к образованию



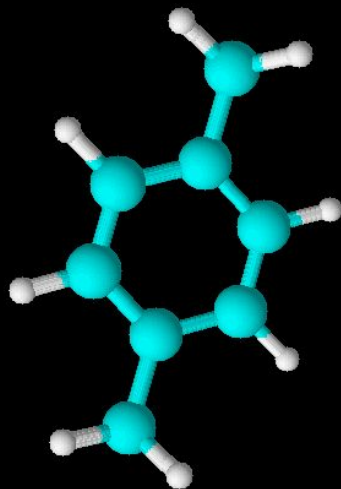
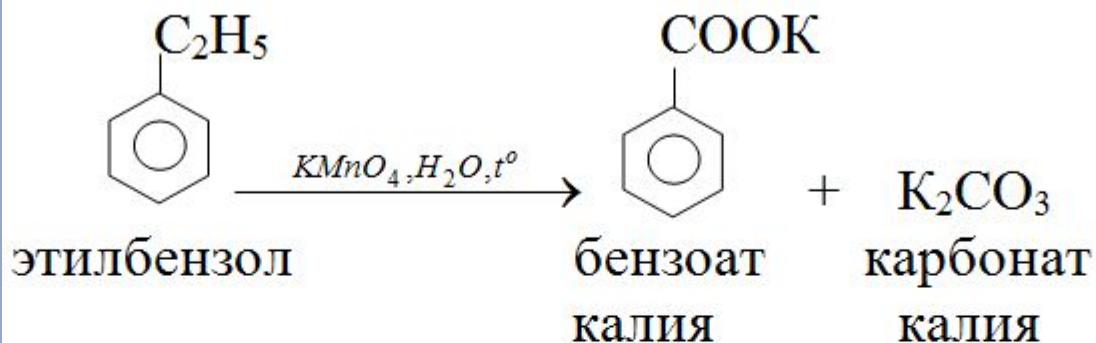
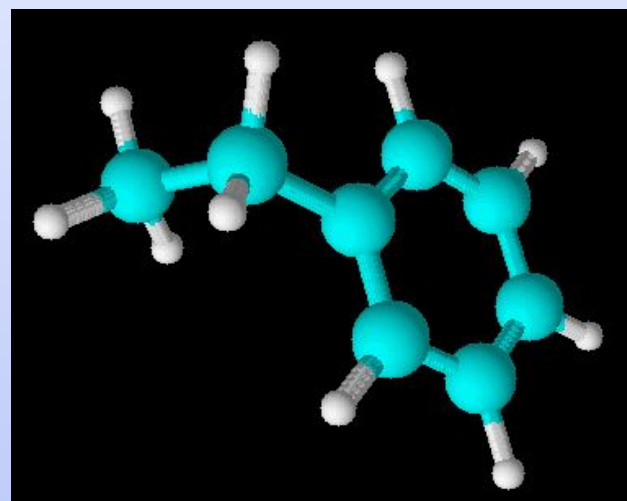
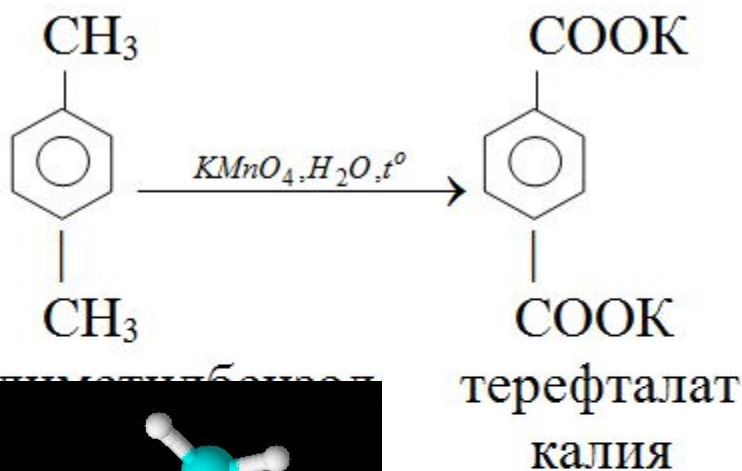
АРЕНЫ

Гомологи бензола, содержащие **несколько боковых цепей**, при окислении образуют соответствующие **многоосновные ароматические кислоты**:

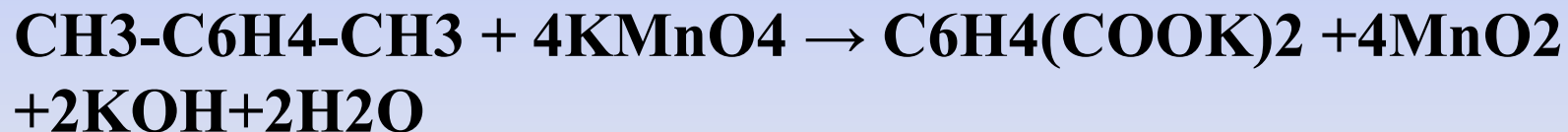
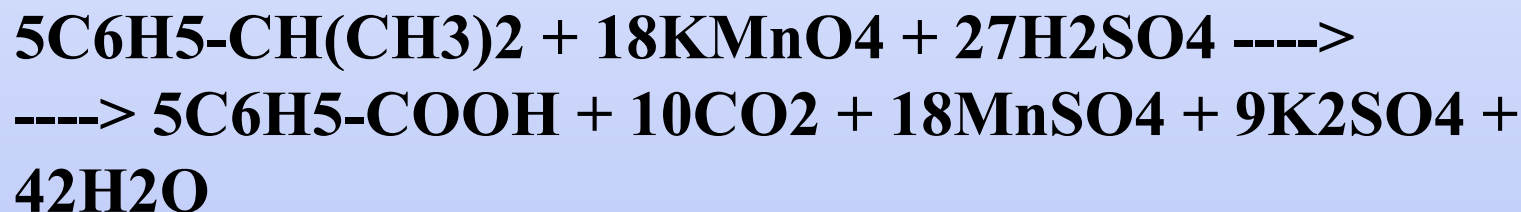
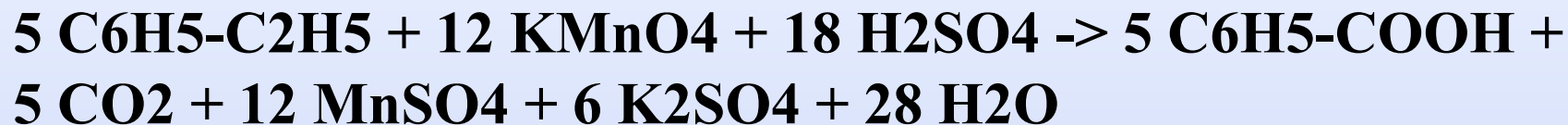


АРЕНЫ

□ В нейтральной или слабощелочной среде при окислении перманганатом калия образуются соль карбоновой кислоты и карбонат калия:

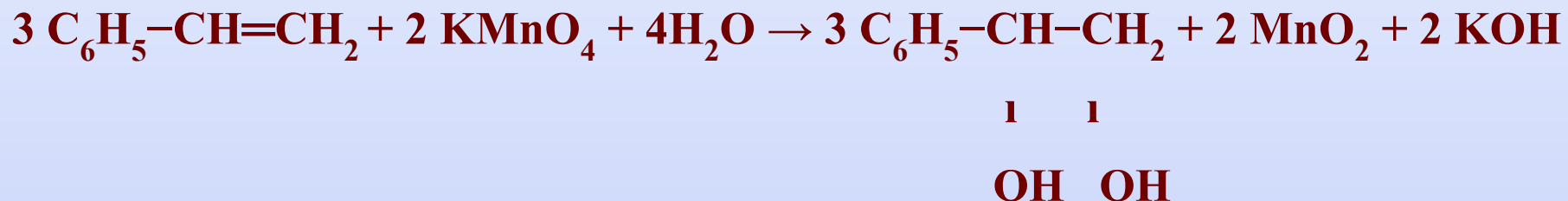


АРЕНЫ

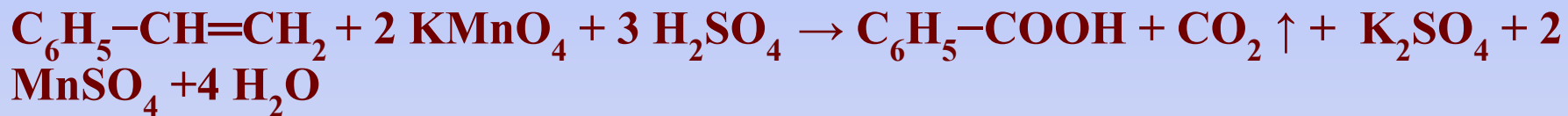


СТИРОЛ

Окисление стирола (винилбензола) раствором перманганата калия в кислой и нейтральной среде:



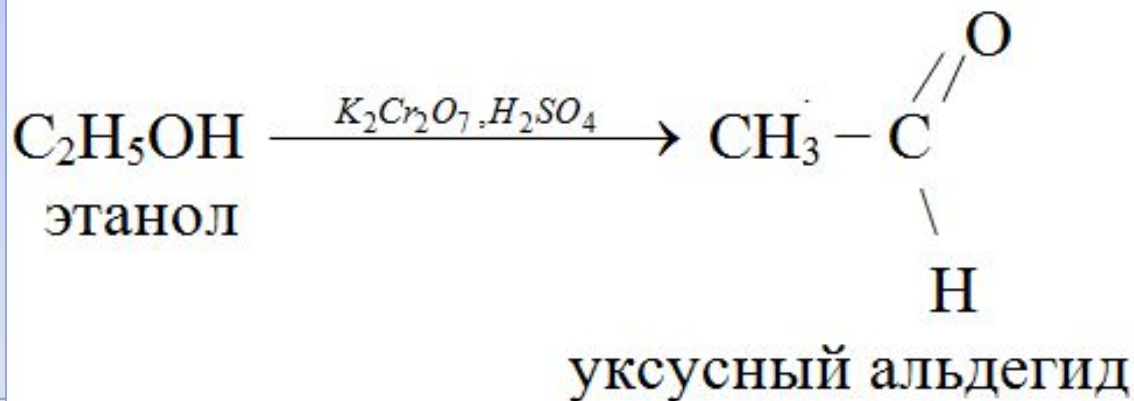
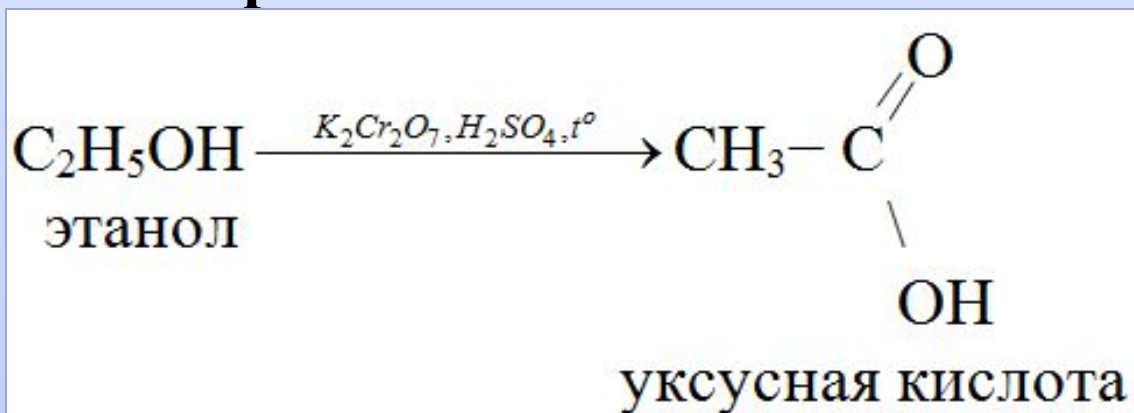
Окисление сильным окислителем - перманганатом калия в кислой среде - приводит к полному разрыву двойной связи и образованию углекислого газа и бензойной кислоты, раствор при этом обесцвечивается.



СПИРТЫ

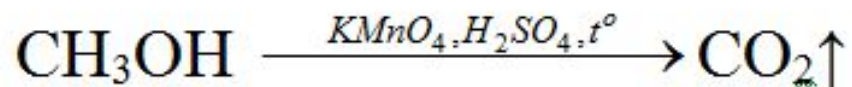
Наиболее подходящие окислители для первичных и вторичных спиртов: KMnO_4 , хромовая смесь.

Первичные спирты, кроме метанола, окисляются до альдегидов или карбоновых кислот:

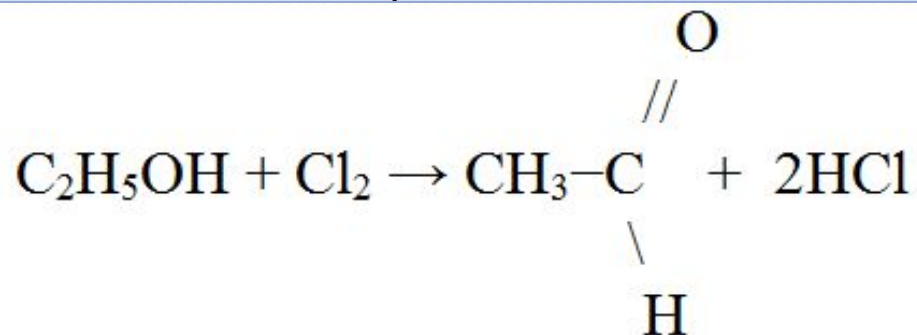


СПИРТЫ

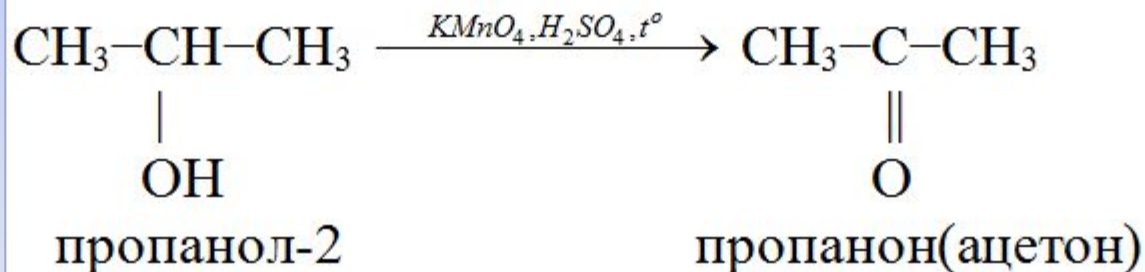
Метанол окисляется до CO_2 :



Этанол под действием Cl_2 окисляется до уксусного альдегида:



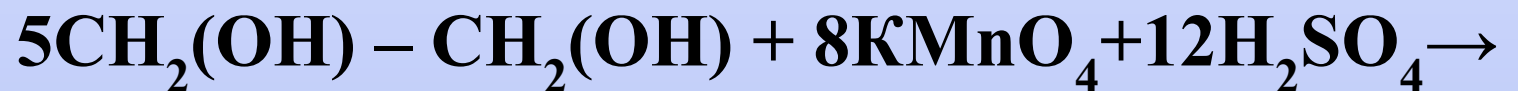
Вторичные спирты окисляются до кетонов:



СПИРТЫ

□ Двухатомный спирт, этиленгликоль

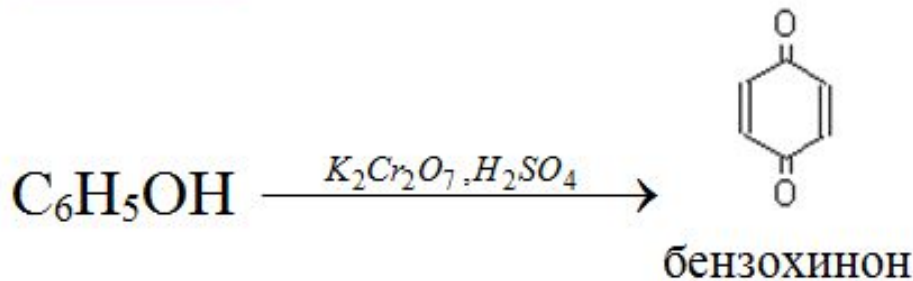
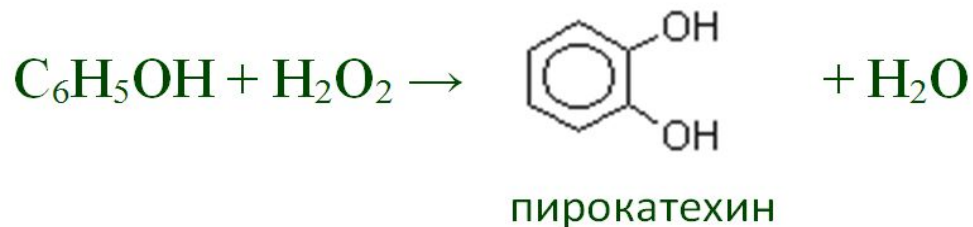
$\text{HOCH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$, при нагревании в кислой среде с раствором KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ легко окисляется до щавелевой кислоты, а в нейтральной – до оксалата калия.



ФЕНОЛЫ

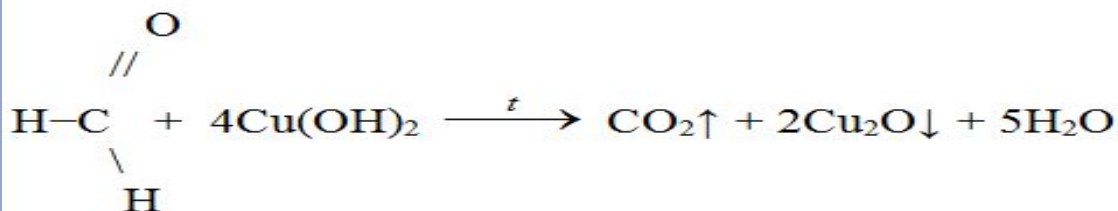
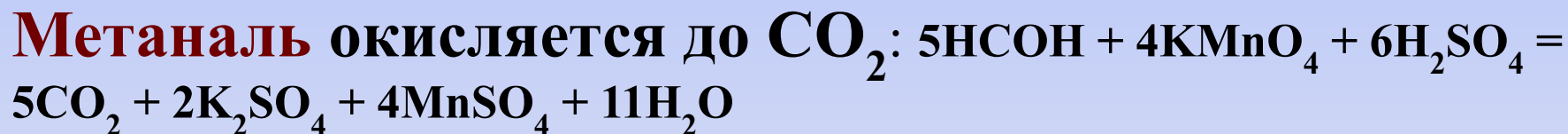
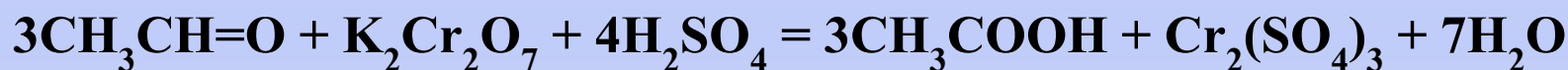
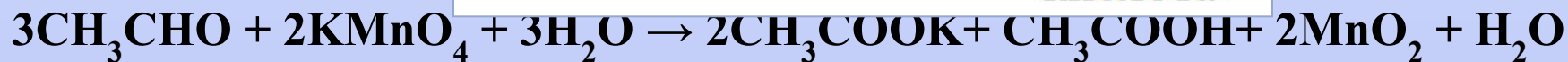
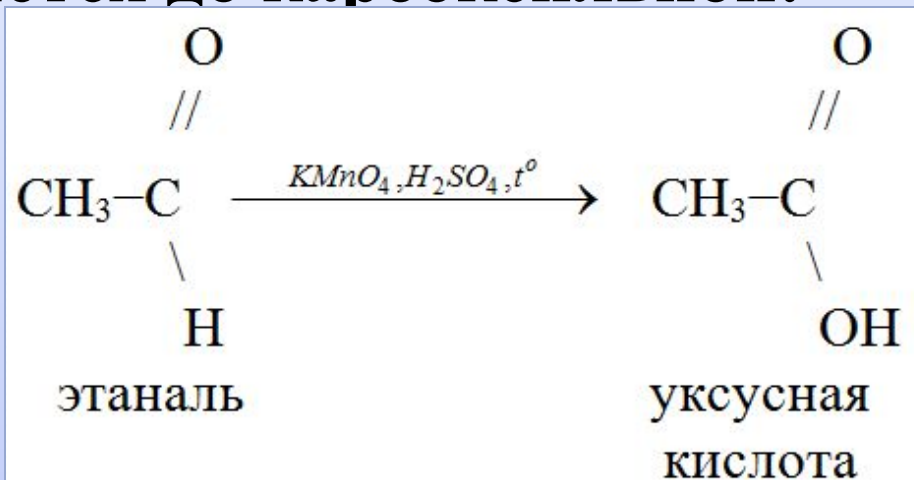
Окисляются легко благодаря наличию гидроксогруппы, соединенной с бензольным кольцом

Фенол окисляется *пероксидом водорода* в присутствии катализатора до двухатомного фенола *пирокатехина*, при окислении *хромовой смесью* – до *пара-бензохинона*:



АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

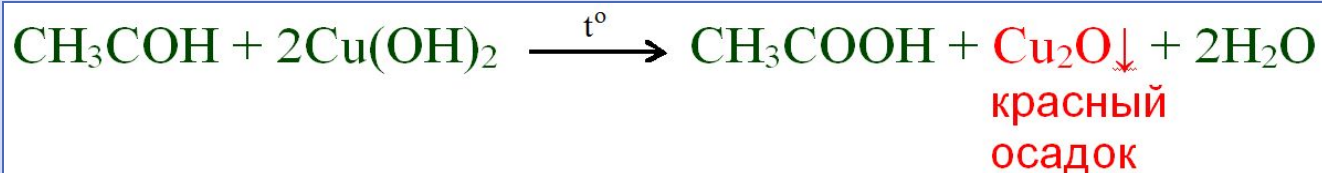
Альдегиды окисляются легко, при этом альдегидная группа окисляется до карбоксильной:



АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Качественные реакции на альдегиды:

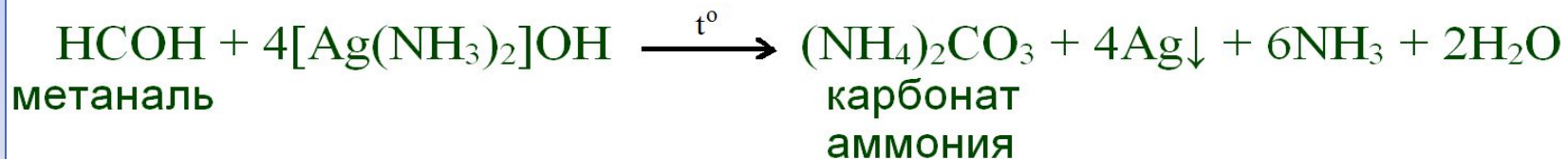
□ окисление гидроксидом меди(II)



□ реакция «серебряного зеркала»



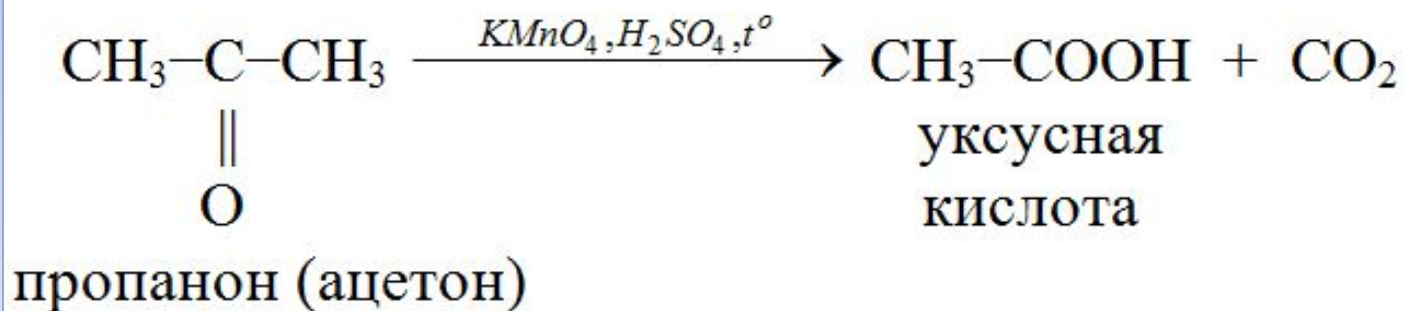
Соль, а не кислота!



АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Кетоны окисляются с трудом, слабые окислители на них не действуют

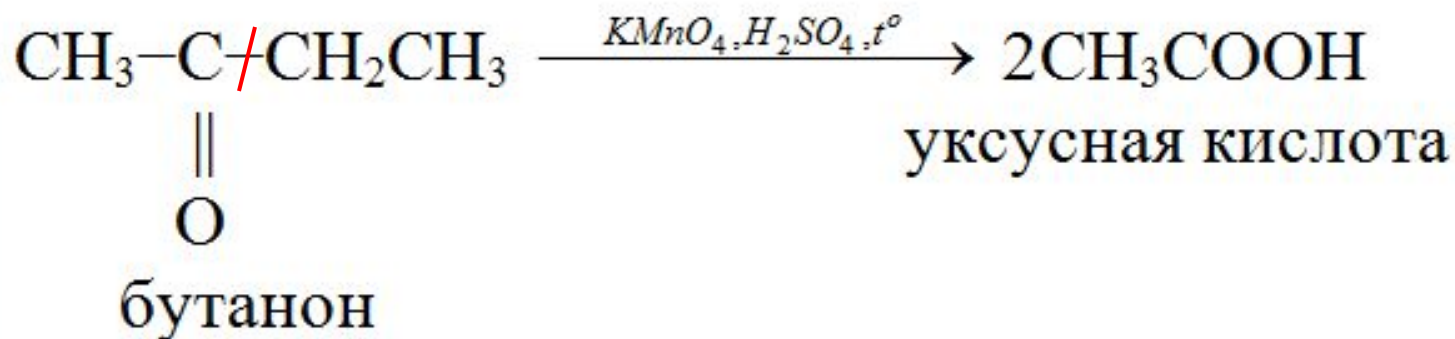
- Под действием сильных окислителей происходит разрыв C - C связей по обе стороны карбонильной группы с образованием смеси кислот (или кетонов) с меньшим числом атомов углерода, чем в исходном соединении:



АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

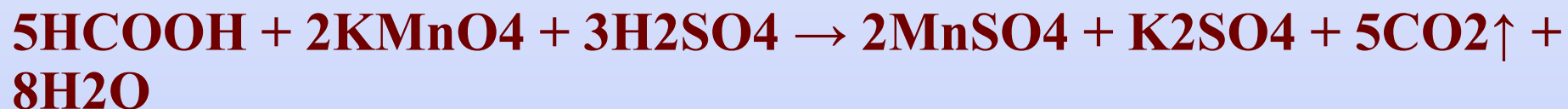
□ В случае несимметричного строения кетона окисление преимущественно осуществляется со стороны менее гидрированного атома углерода при карбонильной группе (правило Попова – Вагнера)

По продуктам окисления кетона можно установить его строение:

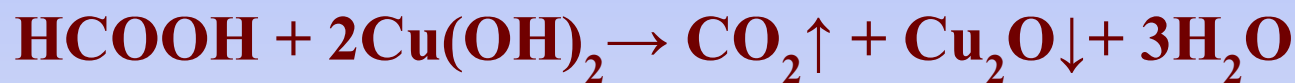


МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА

Среди предельных одноосновных кислот легко окисляется только муравьиная кислота. Это связано с тем, что в муравьиной кислоте кроме карбоксильной группы можно выделить и альдегидную группу.



Муравьиная кислота реагирует с аммиачным раствором оксида серебра и гидроксидом меди (II)

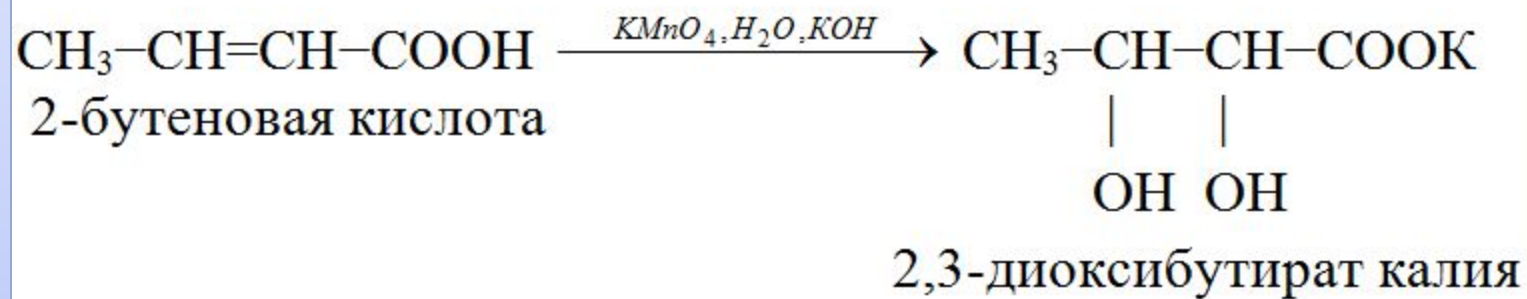


Кроме того, муравьиная кислота окисляется хлором:

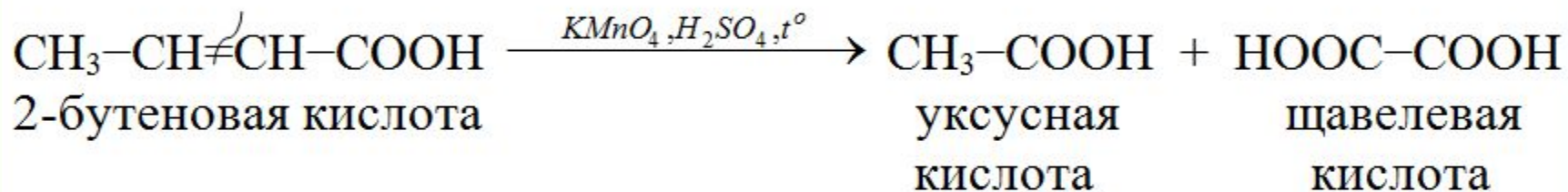


НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Легко окисляются водным раствором KMnO_4 в слабощелочной среде с образованием дигидрооксикислот и их солей:

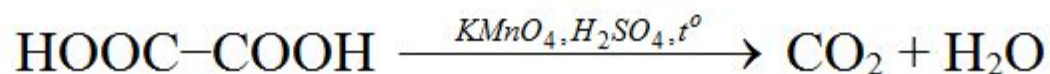


В кислой среде происходит разрыв углеродного скелета по месту двойной связи $\text{C}=\text{C}$ с образованием смеси кислот:

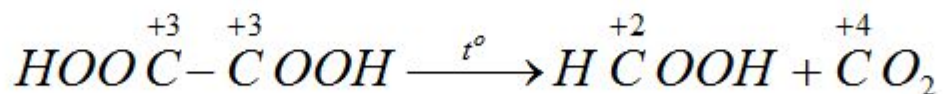


ЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА

Легко окисляется под действием $KMnO_4$ в кислой среде при нагревании до CO_2 (метод перманганатометрии):

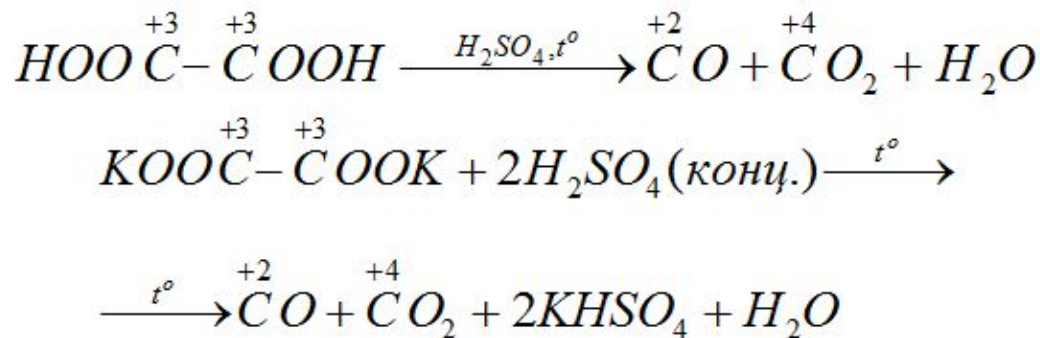


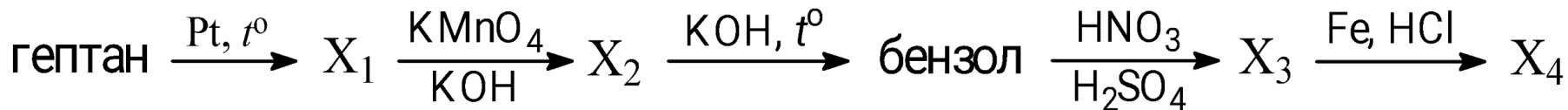
При нагревании подвергается декарбоксилированию (реакция диспропорционирования):



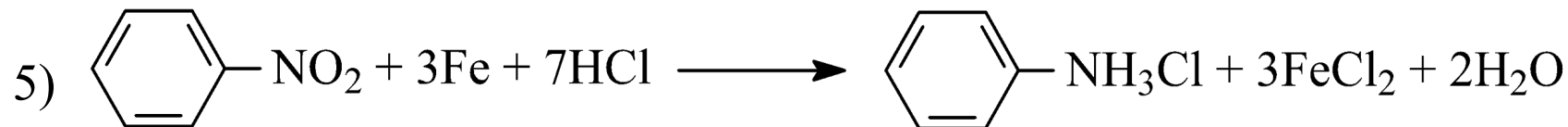
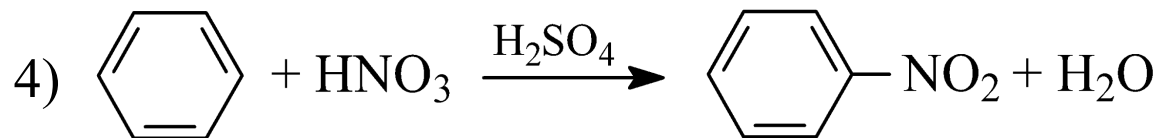
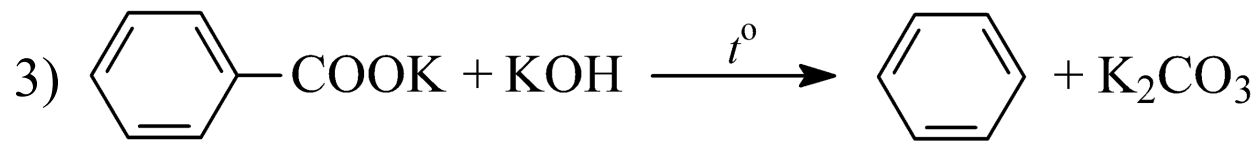
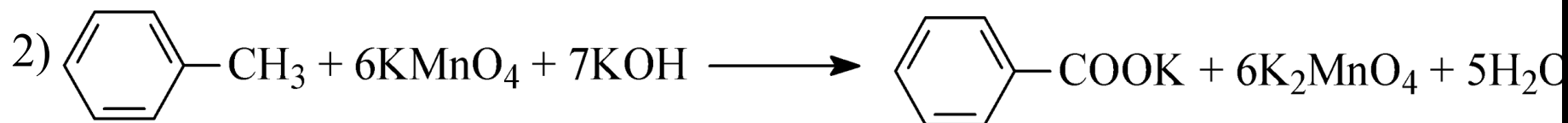
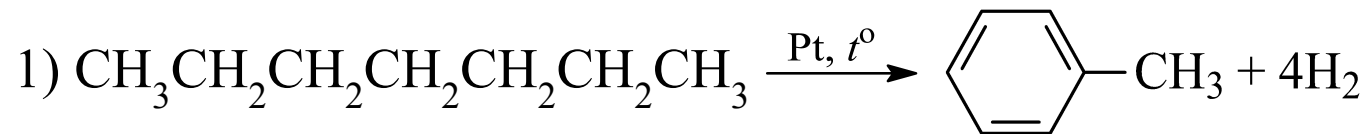
В присутствии концентрированной H_2SO_4 при нагревании щавелевая кислота и ее соли (оксалаты)

диспропорционируют:



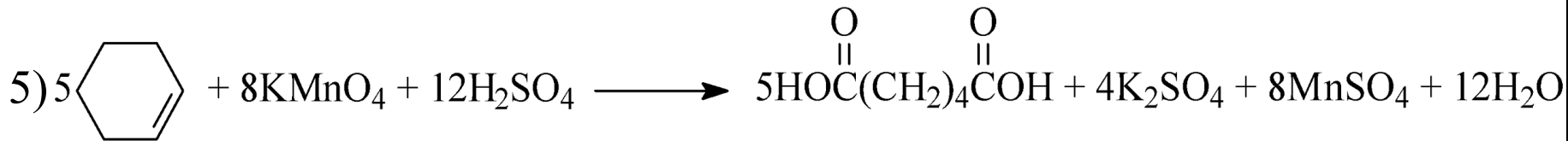
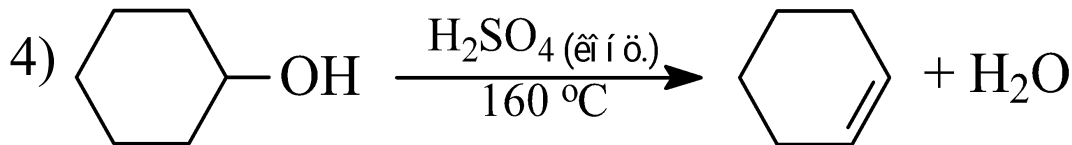
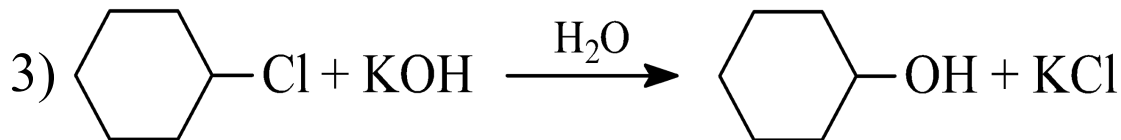
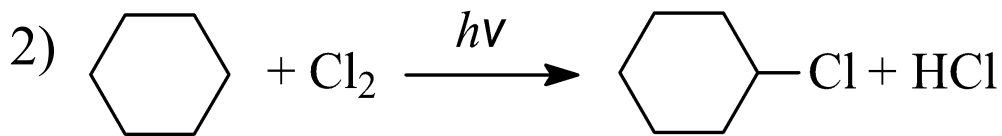
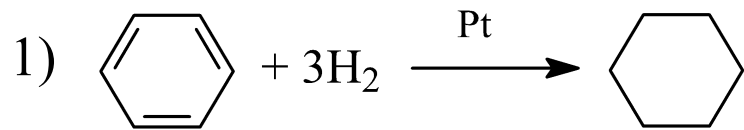


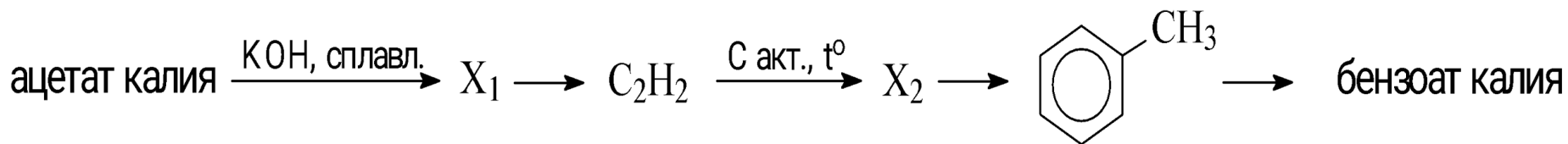
Записываем уравнения реакций:





Записываем уравнения реакций:





Записываем уравнения реакций:

