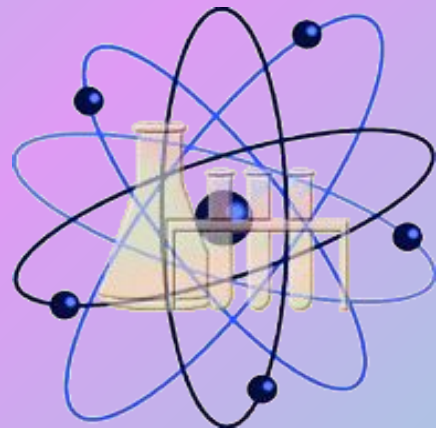




Окислительно- восстановительные реакции в органической химии

План презентации:

1. Определение понятия «окислительно-восстановительные реакции»
2. Определение степени окисления атомов углерода в органических веществах
3. Реакции окисления органических соединений
 - 3.1. Окислители органических соединений
 - 3.2. Классификация реакций окисления
 - 3.3. Механизмы реакций окисления органических соединений
4. Реакции восстановления органических соединений
 - 4.1. Классификация реакций восстановления
 - 4.2. Восстановители органических соединений
 - 4.3. Механизмы реакций восстановления органических соединений
5. Литература



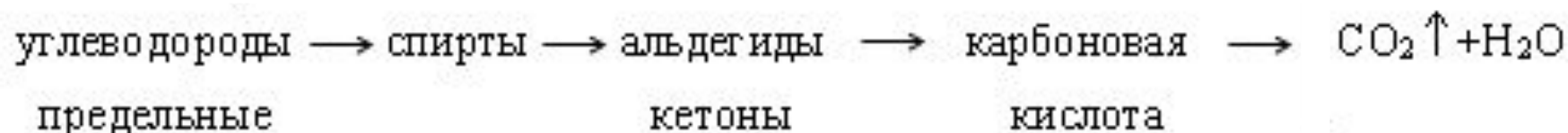
Окислительно-восстановительные реакции

(реакции окисления-восстановления)

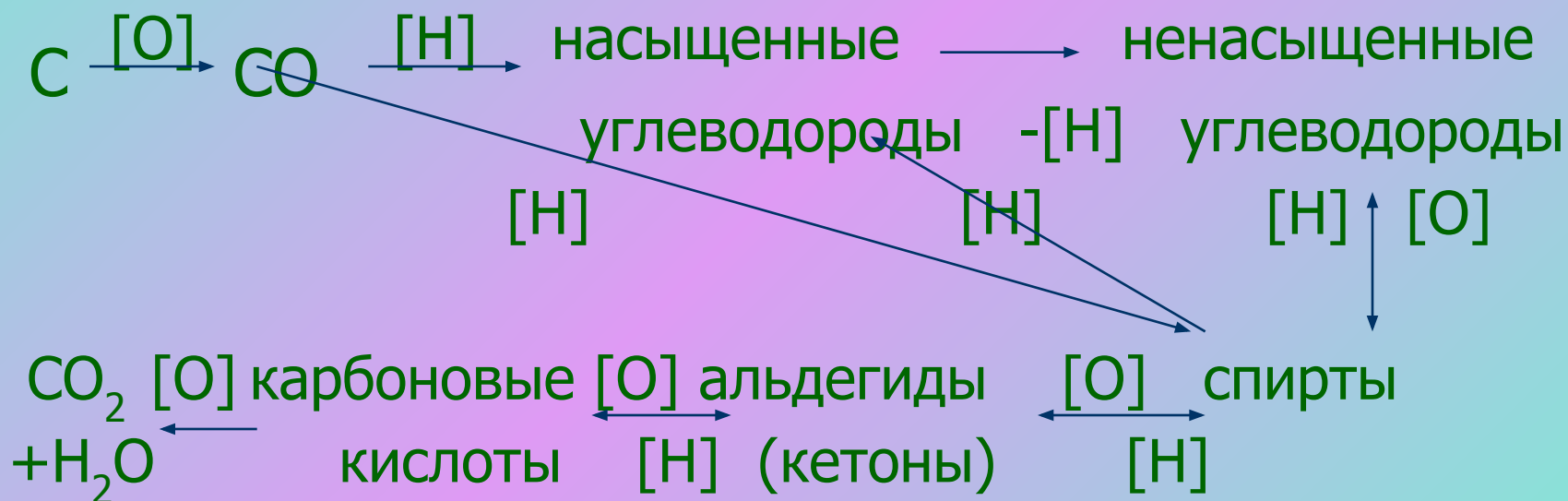
– реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, в результате перемещения электронов от атома одного из реагентов (восстановителя) к атому другого (окислителя)



Генетическая связь органических веществ



Модифицированная генетическая связь органических и неорганических соединений



Определение степени окисления атомов в органических веществах

Например:

+1 -3 -2 +1 -3 +1



-3 +1 -1+1 -2 +1





Класс органических соединений		Степень окисления атома углерода							
		-4/-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4
Алканы		$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	-	-	-	-
Алкены		-	$\text{H}_2\text{C}=\text{H}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}=\text{H}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	-	-	-	-
Алкины		-	-	$\text{H} \equiv \text{H}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C} \equiv \text{H}$	-	-	-	-
Спирты		-	-	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	-	-	-
Галогеналканы		-	-	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	-	-	-
Альдегиды и кетоны		-	-	-	-	$\text{H}_3-\text{C}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O}$	$\text{H}_3-\text{C}-\text{H}$	-	-
Карбоновые кислоты		-	-	-	-	-	-	$\text{H}_3-\text{C}-\text{H}$	-
Производные карбоновых кислот	сложные эфиры	-	-	-	-	-	-	$\text{H}_3-\text{C}-\text{O}-\text{H}_5$	-
	амиды	-	-	-	-	-	-	$\text{H}_3-\text{C}-\text{H}$	-
Продукты полного окисления		-	-	-	-	-	-	-	O_2



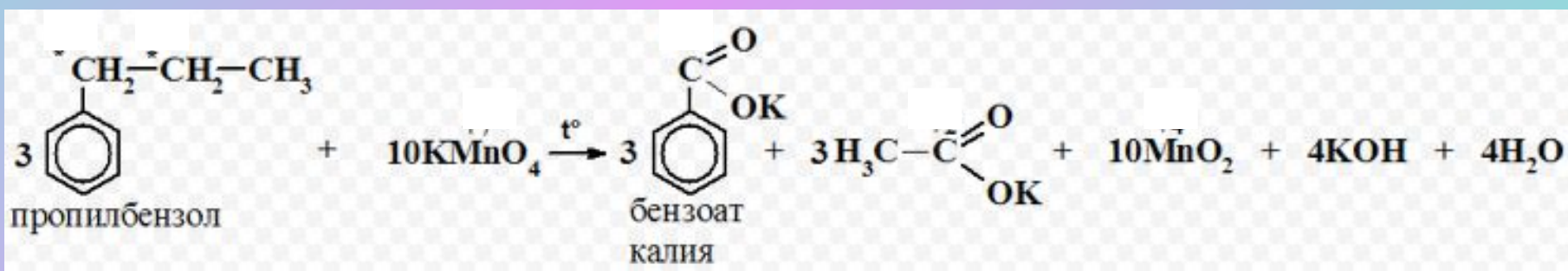
Изменение степени окисления углерода в органических соединениях

Значения СО	-4 -3 -2 -1 0	-2 -1 0	-1 0 $+1$	$+1$ $+2$	$+3$
Класс органических соединений	Насыщенные углеводороды	Ненасыщенные углеводороды	Спирты	Альдегиды (кетон ы)	Карбоновые кислоты



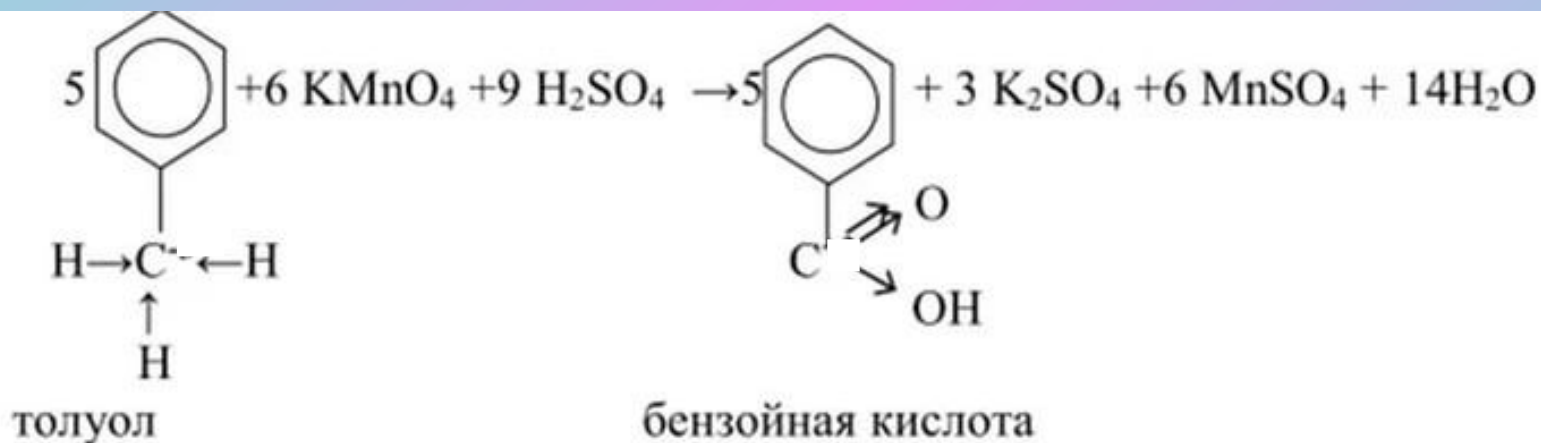
Примеры окислительно-восстановительных реакций органических соединений

Окисление пропилбензола



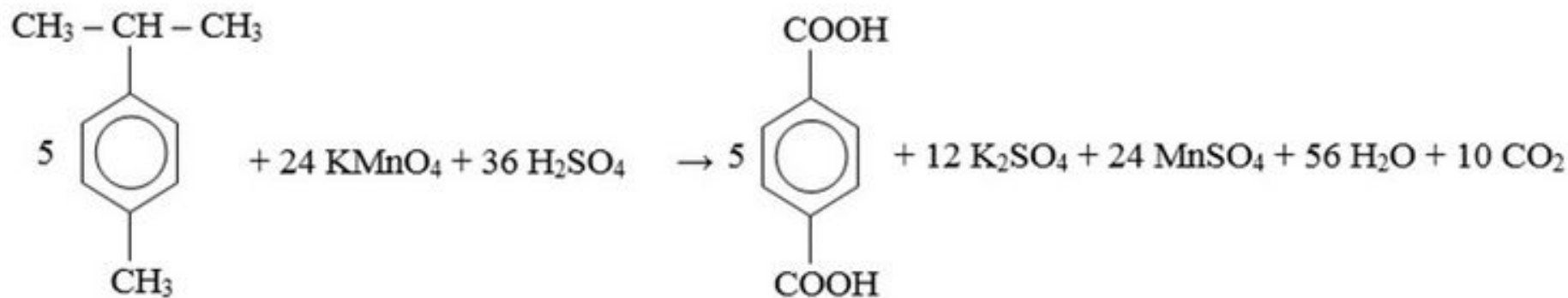
Примеры окислительно-восстановительных реакций органических соединений

Окисление толуола



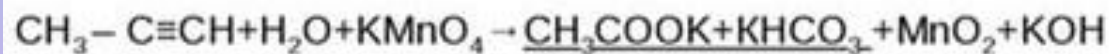
Примеры окислительно-восстановительных реакций органических соединений

Окисление цимола



Примеры окислительно-восстановительных реакций органических соединений

Окисление алкинов (нейтральная среда)



Примеры окислительно-восстановительных реакций органических соединений

Окисление алкинов (щелочная среда)



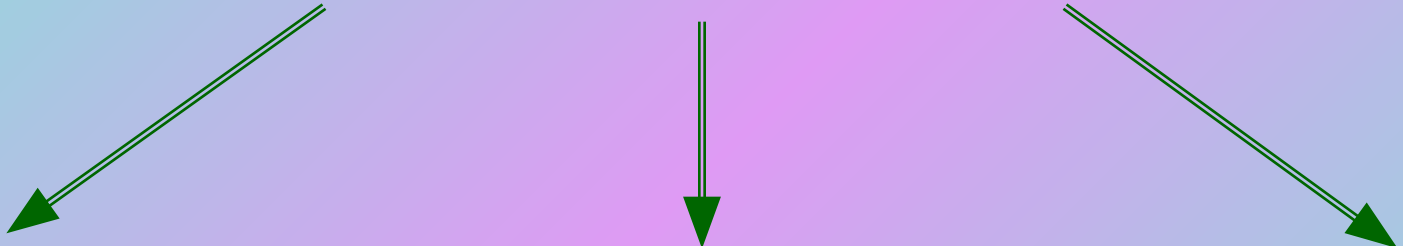
Реакции окисления

- 📧 процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом (по Г.П. Хомченко, с. 168);
- 📧 образование новых связей углерода с более электроотрицательными элементами (галогены, кислород, азот, сера, фосфор и др.), но обычно с кислородом (по А.М. Киму, с. 138);
- 📧 увеличение массовой доли кислорода и уменьшение массовой доли водорода.



Окислители органических соединений

(по агрегатному состоянию)



газообразные

- O_2 воздуха без нагревания;
- O_2 воздуха до 300-350 $^{\circ}C$;
- O_3 — озон

жидкие

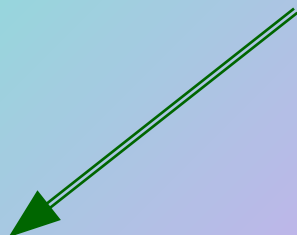
- $Ag_2O/NH_3 \cdot H_2O$ (водные р-ры);
- $Cu(OH)_2$ или $CuOH, H_2O/H_2O_2$;
- H_2SO_4 (конц.), CH_3COOH/CrO_3 ;

твердые

- $KMnO_4, K_2Cr_2O_7$,
- CrO_3 (кристал.)

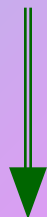


Жидкие окислители органических соединений (по силе окислительного действия)



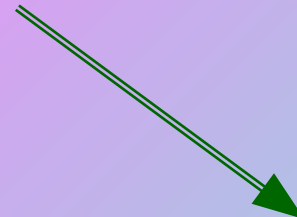
мягкие

- $\text{Ag}_2\text{O}/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu}(\text{OH})_2$
- Br_2/NaOH
- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
- $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}$
- 25% p-p HNO_3



средней силы

- $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$
- $\text{CrO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$
- 40% p-p HNO_3

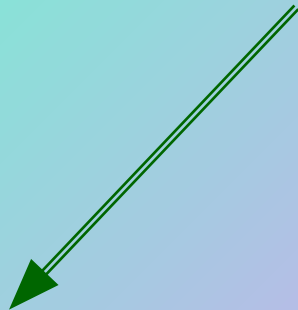


жесткие

- H_2SO_4 (конц.)
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.)
- $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.)



Классификация реакций окисления



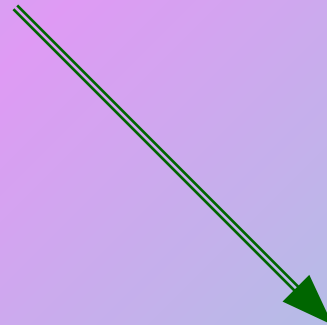
Горение

При нагревании происходит разрыв C-H, C-C. Практика процесса горения разработана Н.Н. Семёновым.



Жидкофазное окисление

Основная цель - окисление алканов до спиртов предельного ряда.



Твердофазное окисление

(окислительная деструкция) наблюдается при старении полиолефинов под действием атмосферного кислорода.

Все эти процессы – радикально-цепные, автокаталитические и разветвленные – имеют единый механизм реакции

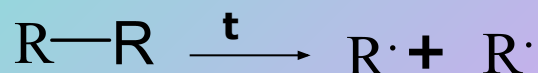


МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

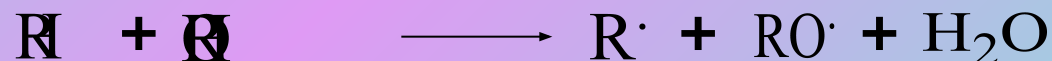
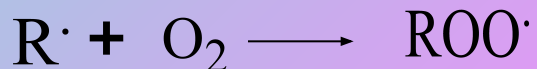


Радикальный механизм окисления органических соединений

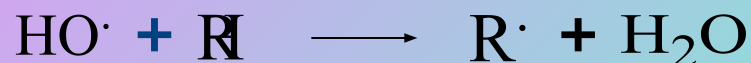
Инициирование



Рост цепи



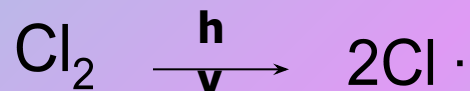
Обрыв цепи





ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ АЛКАНОВ

Инициирование



Рост цепи

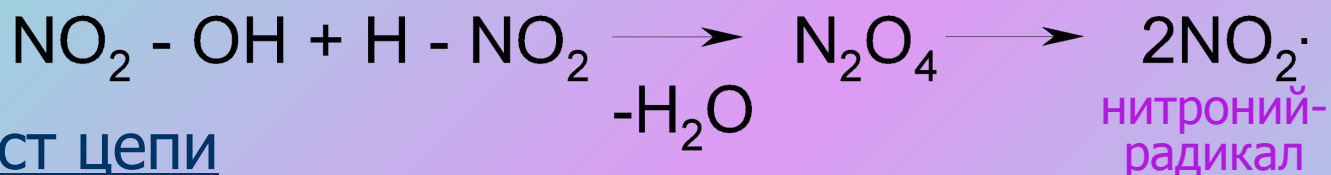


Обрыв цепи



НИТРОВАНИЕ АЛКАНОВ

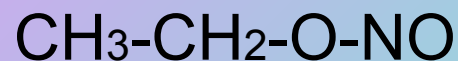
Инициирование



Рост цепи



или



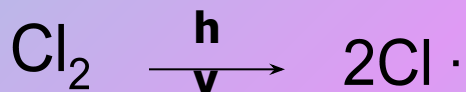
эфир азотистой кислоты

Обрыв цепи

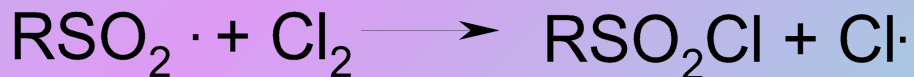


СУЛЬФОХЛОРИРОВАНИЕ АЛКАНОВ

Инициирование

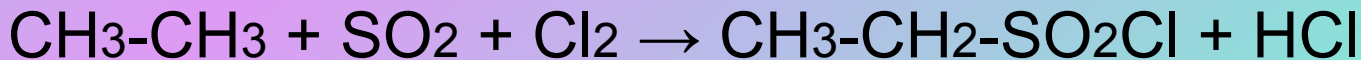


Рост цепи



алкилсульфохлорид

Например



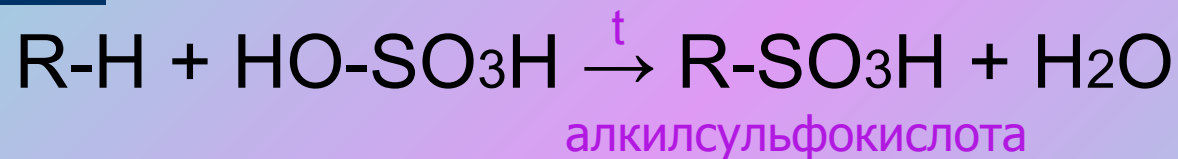
этилсульфохлорид



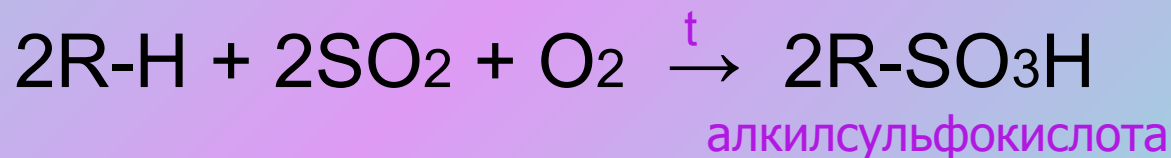


СУЛЬФООКИСЛЕНИЕ АЛКАНОВ

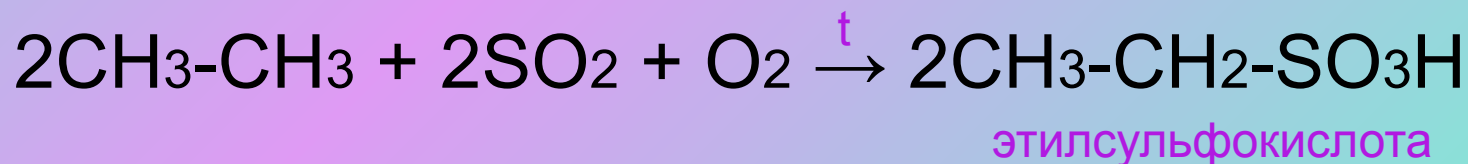
I способ



II способ



Например

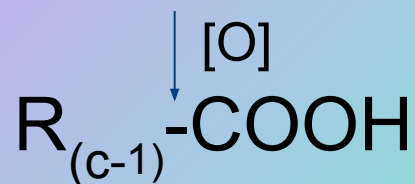
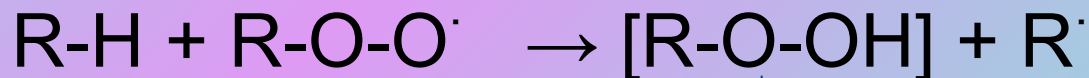
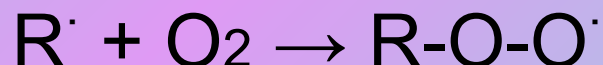
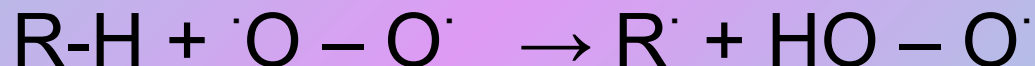


ОКИСЛЕНИЕ АЛКАНОВ

Инициирование



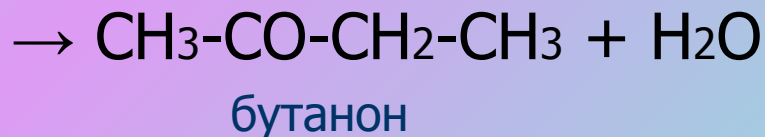
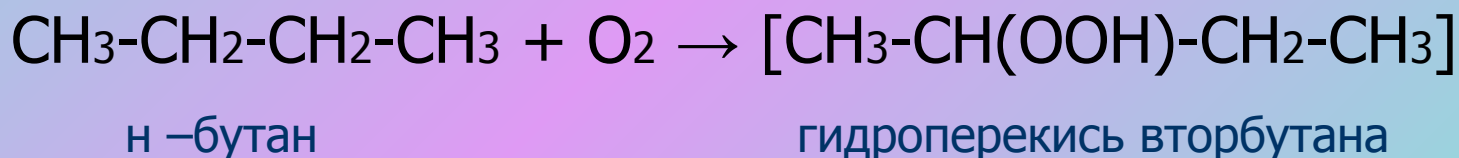
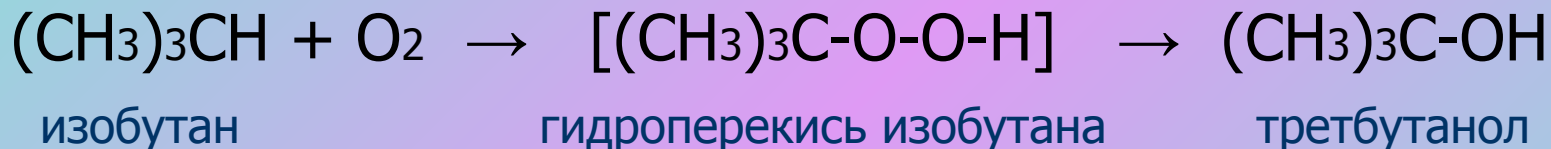
Рост цепи





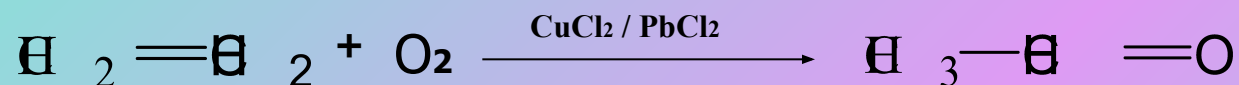
ОКИСЛЕНИЕ АЛКАНОВ

Например

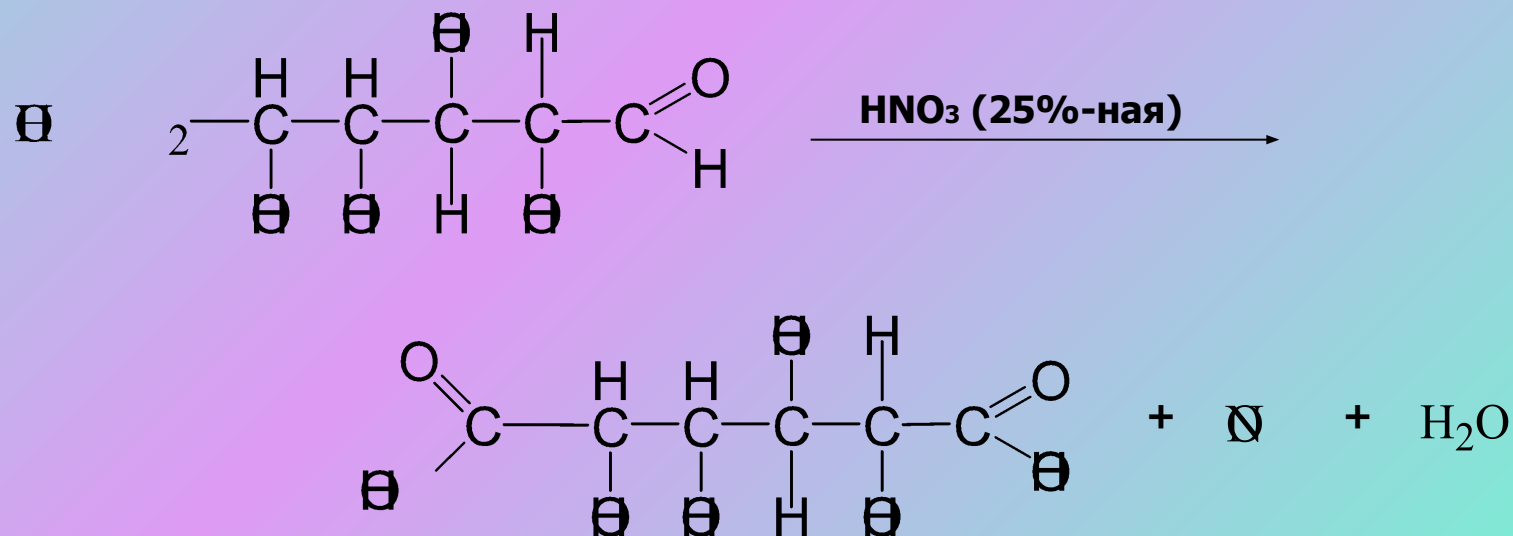


Каталитическое и хемоселективное окисление органических соединений

а) каталитическое окисление этилена до уксусной кислоты



б) синтез сахарной кислоты из глюкозы



Реакции восстановления

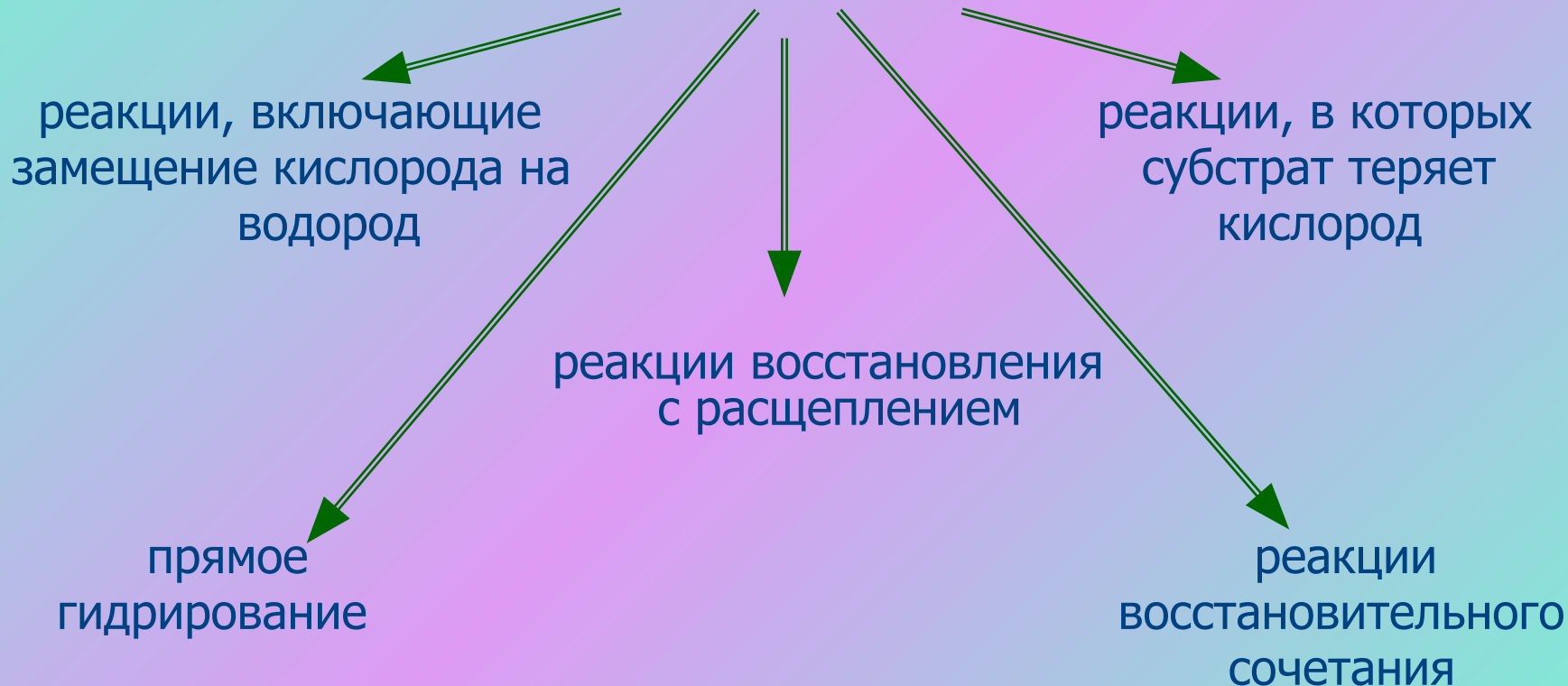
- процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом (по Г.П. Хомченко, с. 168);
- образование новых С-Н связей (по А.М. Киму, с. 138);
- увеличение массовой доли водорода и уменьшение массовой доли кислорода.

Гидрогенизация (гидрирование) – присоединение водорода к различным веществам (Химия. Большой энциклопедический словарь, с. 131).



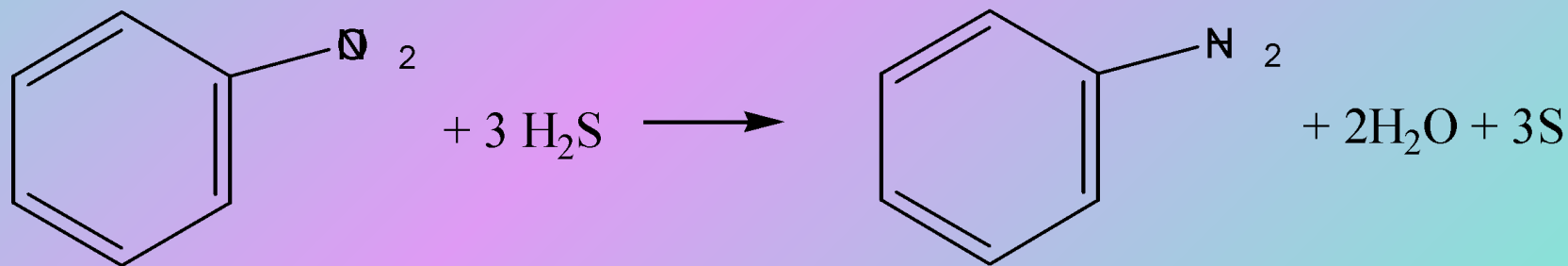
Реакции восстановления

(по типу изменения связей)



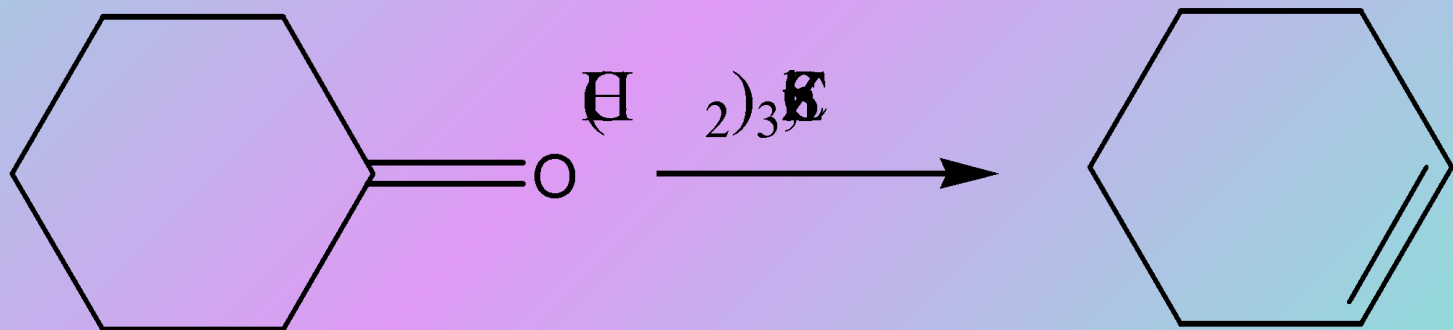
Реакции восстановления

Реакции, включающие замещение кислорода на водород



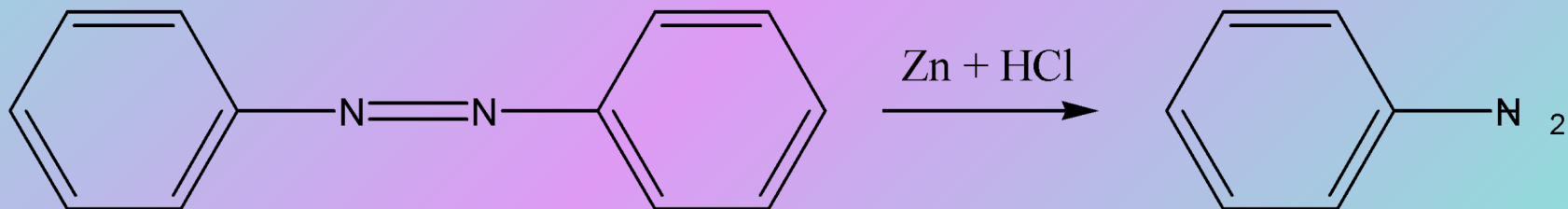
Реакции восстановления

Реакции, в которых субстрат теряет кислород



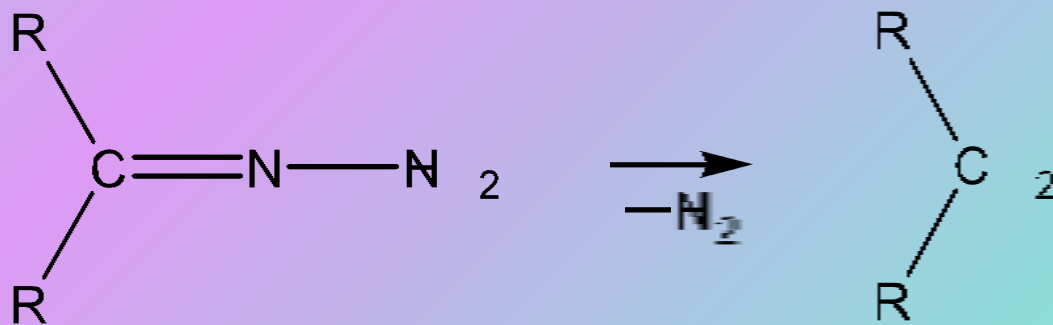
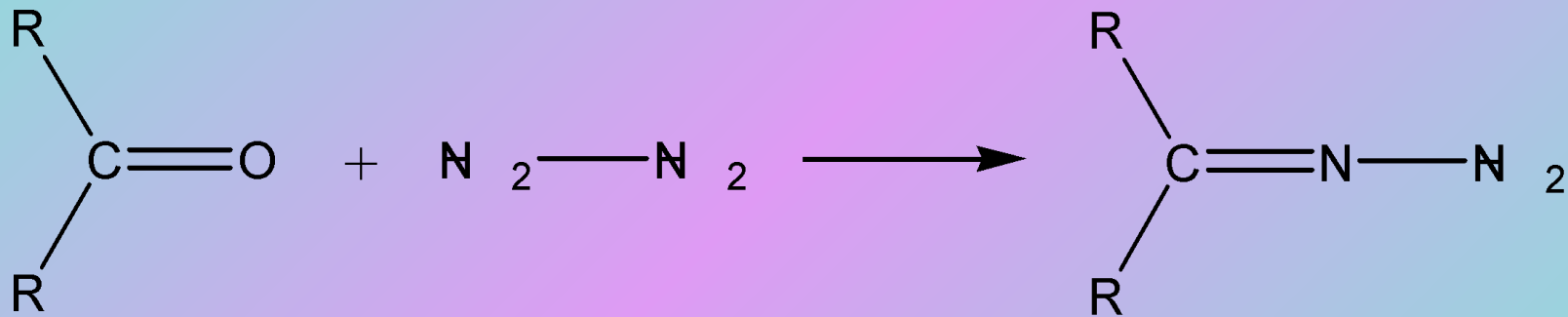
Реакции восстановления

Реакции восстановления с расщеплением



Реакции восстановления

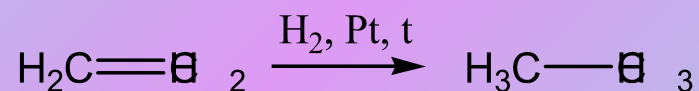
Реакции восстановительного сочетания



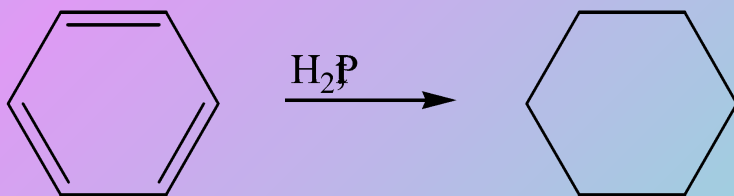
Реакции восстановления

Прямое гидрирование углеводородов

Восстановление алифатических углеводородов



Восстановление ароматических углеводородов



Восстановители органических соединений

Агрегатное состояние восстановителя	Восстановитель	Природа восстановителя	Название процесса восстановления
Газообразное	H_2, t°	неорганическая	Высокотемпературное гидрирование
	$H_2/Pt, BaSO_4$		Гетерогенный катализ
	$H_2/Pt, t^\circ$		



Агрегатное состояние восстановителя	Восстановитель	Природа восстановителя	Название процесса восстановления
Жидкое	$\text{RbCl}_3 + 3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, t^\circ$	смешанная	Гомогенный катализ
	$\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		Водородом в момент выделения
	$\text{Na} + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$		
	$\text{Zn} + \text{HCl},$	неорганическая	
	$\text{Zn} + \text{CH}_3\text{COOH}$	смешанный	
	$\text{Na(Hg)} + \text{HCl}$	неорганическая	Амальгамами металлов
	$\text{Zn(Hg)} + \text{HCl},$		Амальгамами металлов
	$\text{Na/NH}_3 (\text{ж})$		Раствор металла в сжиженном газе
	$\text{HI} (\text{I}_2 + \text{P} + \text{H}_2\text{O})$		Раствором йодоводородной кислоты



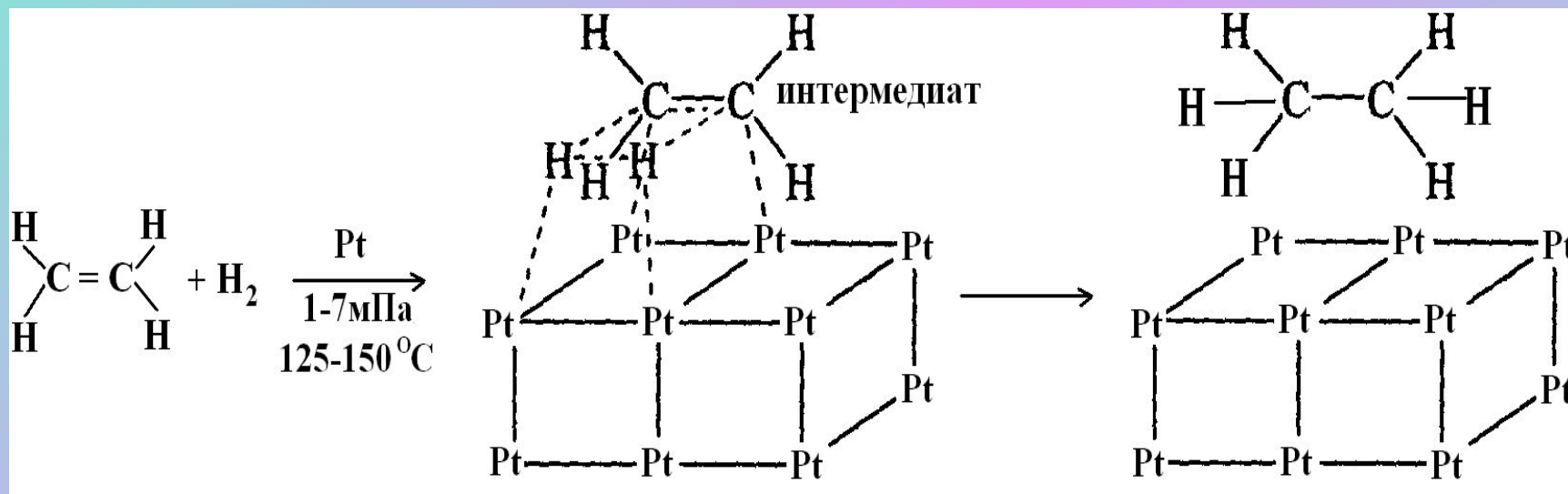
Агрегатное состояние восстановителя	Восстановитель	Природа восстановителя	Название процесса восстановления
Жидкое	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	органическая	Восстановление гидразином
	$\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$		Восстановление гидроксиламином
	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$		Восстановление фенилгидразином
Твердое	LiAlH_4	неорганическая	Алюмогидридами щелочных металлов
	NaBH_4		Боргидридами щелочных металлов



МЕХАНИЗМЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

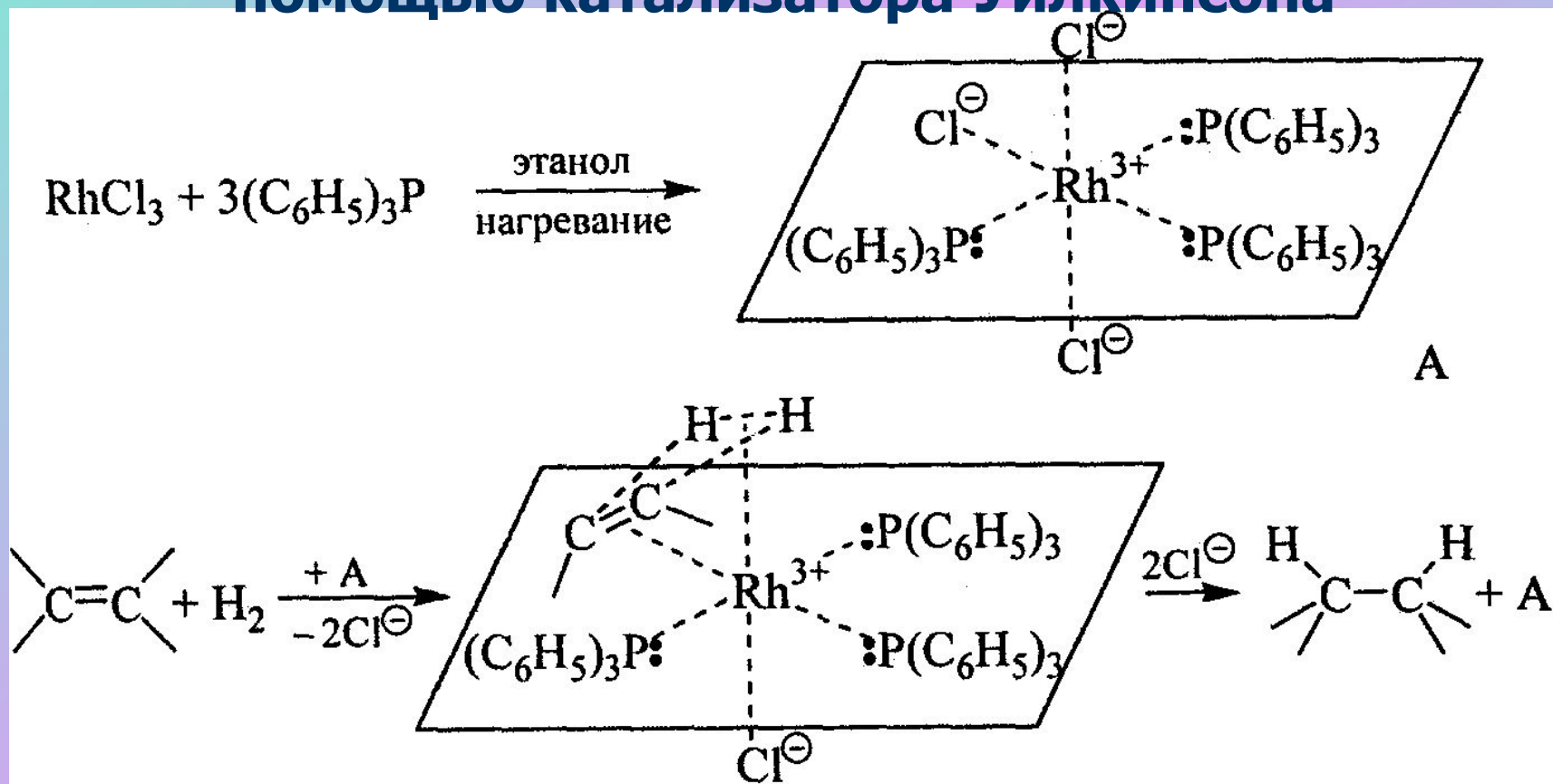


Гетерогенное гидрирование

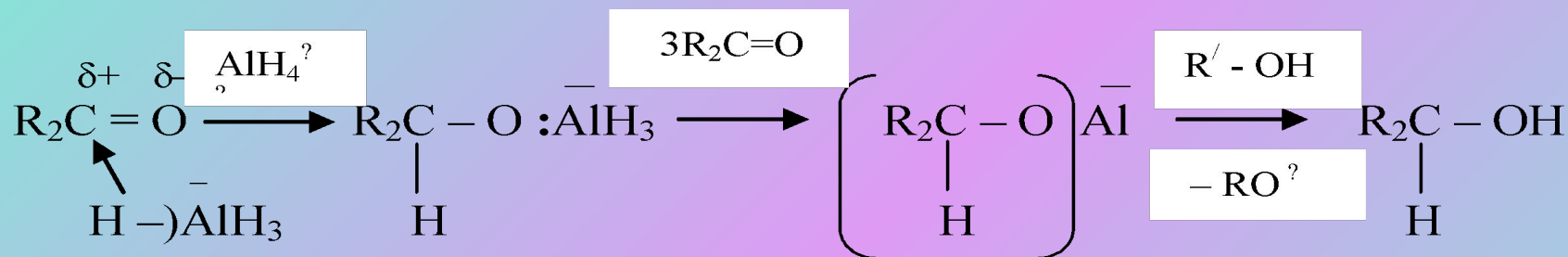


Гомогенное гидрирование

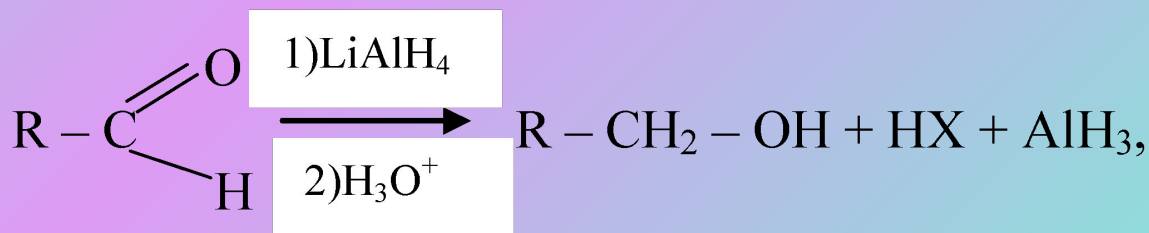
Схема гомогенного гидрирования этилена с помощью катализатора Уилкинсона



Механизм восстановления литийалюминийгидридом (LiAlH_4)



Производные карбоновых кислот восстанавливаются легче, чем сами кислоты:



где $\text{X} = \text{Hal}, \text{OR}, \text{OC(R)=O}$.



Восстановление органических соединений амальгамами металлов

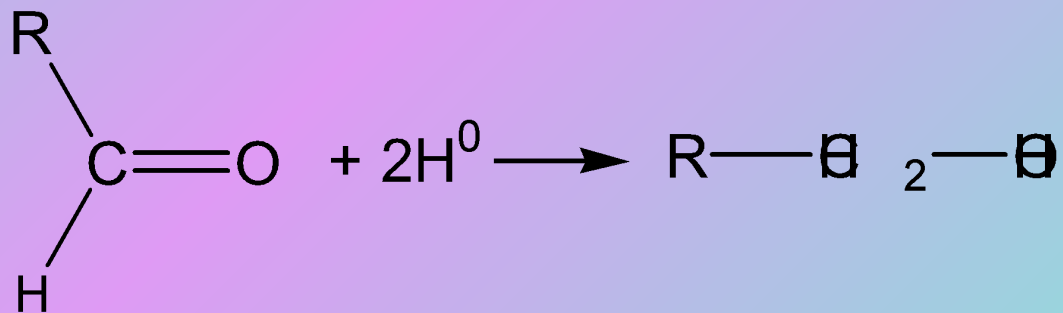
Амальгамами называют сплавы жидкой ртути с металлами – Zn, Co, Rb, Sn, Cu, Na, Ba. Их получают:

- а) прямым контактом металла и ртути, лучше при нагревании;
- б) электролизом водных и неводных растворов солей;
- в) электролизом низкотемпературных расплавов на ртутном катоде;
- г) контактным обменом между ионами металлов и амальгамами других металлов.

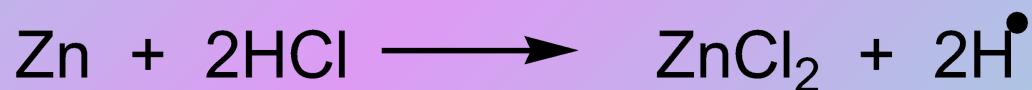
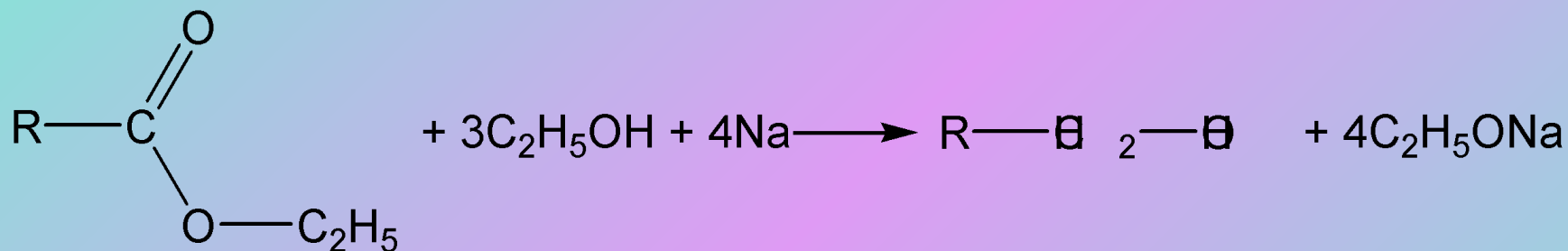
Амальгамы могут оставаться жидкими или затвердевают



Восстановление органических соединений амальгамами металлов



Восстановление органических соединений водородом в «МОМЕНТ ВЫДЕЛЕНИЯ»



Литература

1. Ким А.А. Органическая химия. – Новосибирск: Сибирское универ.изд-во, 2001. – 814 с.
2. Козловский М.Т. и др. Амальгамы и их применение. – Алма-Ата: Наука, 1971. – 365 с.
3. Коршунов В.Н. Амальгамные системы: строение и электрохимические свойства. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 201 с.
4. Макквелен Ф.Дж. Гомогенное гидрирование в органической химии. Пер. с англ. – М.: Химия, 1988. – 160 с.
5. Марч Дж. Органическая химия. – М.: Мир, 1987-1988, т.4. – 468 с.
6. Мастекс К. Гомогенный катализ переходных металлов.–М.: Мир, 1983. – 304 с.
7. Матье Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии. Пер. с англ. – М.: Мир, 1975. – 556 с.
8. Нечаев А.П. Органическая химия. – М.: Высшая школа, 1988. – 319с.
9. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии.– М.: Химия, 1991. – 448 с.
10. Смирнов В.А. Восстановление амальгамами. – Л.: Химия, 1971. – 228 с.
11. Шабаров Ю.С. Органическая химия: в 2-х томах. – М.: Химия, 1996. – Т.1. - 848 с.
12. Шалыгин С.П., Алехина Е.А., Романенко Н.В. Реакции окисления в органической химии. // Химия в школе, 2006, № 1, с. 54-59.
13. Шалыгин С.П., Алехина Е.А. Реакции восстановления в органической химии. // Химия в школе, 2006, № 9, с. 60-65.
14. Шалыгин С.П., Алехина Е.А. Механизмы восстановления органических соединений. // Химия в школе, 2007, № 10, с. 52-56.
15. Шульпин Г.Б. Органические реакции, катализируемые комплексами металлов. – М.: Наука, 1988. – 285 с.

