

**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.

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

$\rightarrow \text{C}$  - смещение электронной плотности **на** углерод

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ АЛГЕБРАИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

1. АЛГЕБРАИЧЕСКИЙ СПОСОБ (В МОЛЕКУЛЕ ОДИН УГЛЕРОД)

МЕТАН  $\text{CH}_4$ ,  
- 4 +

МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  
- 2 + - 2 +  
0 + - 2

ФОРМАЛЬДЕГИД  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  
+ + 2 - 2 - 2 +

МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА  $\text{HCOOH}$

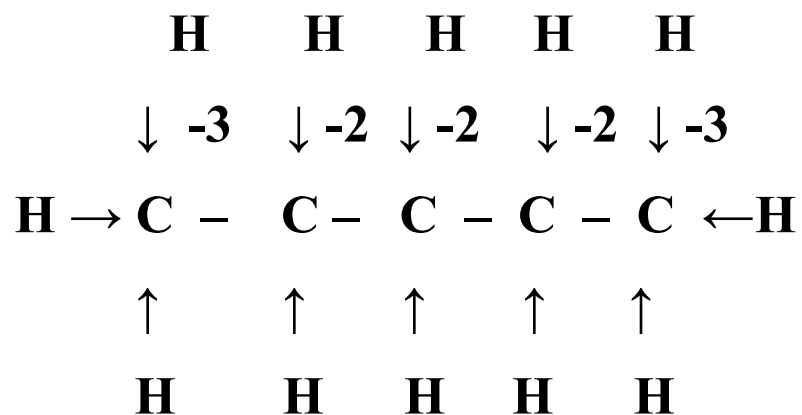
## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**2. Графический метод:**

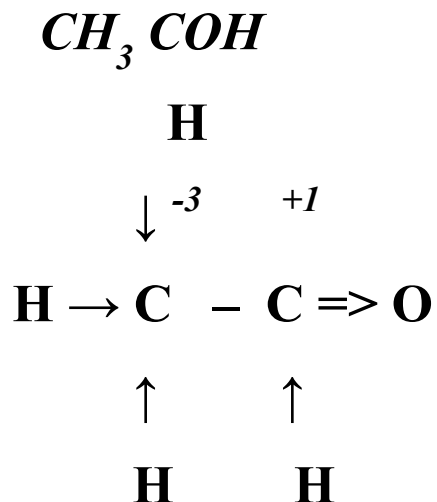
- 1) изображается полная структурная формула вещества;**
- 2) по каждой связи стрелкой показывается смещение электронов к наиболее электроотрицательному элементу;**
- 3) все связи C – C считаются неполярными;**
- 4) далее ведется подсчет: сколько стрелок направлено к атому, столько «—», сколько от атома — столько «+». Сумма «—» и «+» определяет степень окисления атома. Рассмотрим несколько примеров:**



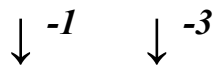
# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ



# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ



# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

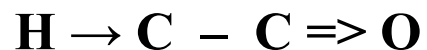


# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ



Н

↓<sup>-3</sup>    +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.

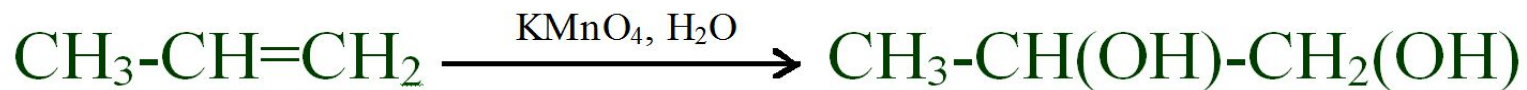
Перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  в разных средах проявляет различные окислительные свойства, при этом сила окислителя увеличивается в кислой среде.

Манганат калия  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  и оксид марганца (IV)  $\text{MnO}_2$  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  $\text{KMnO}_4$  при комнатной температуре происходит разрыв  $\pi$ -связи и образуются двухатомные спирты (реакция Вагнера):



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



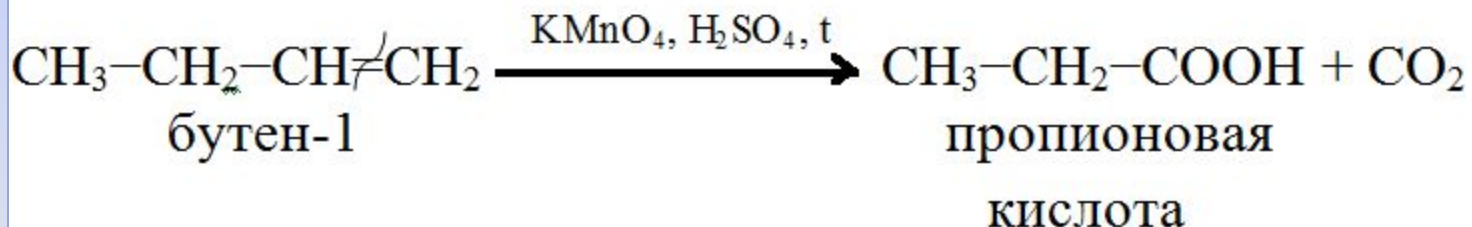
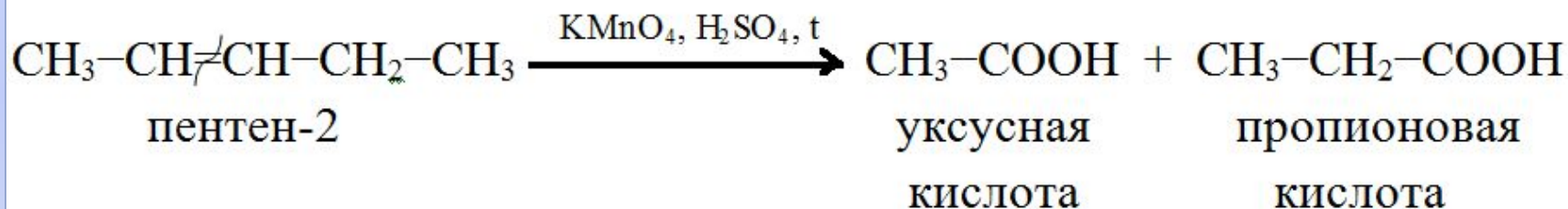
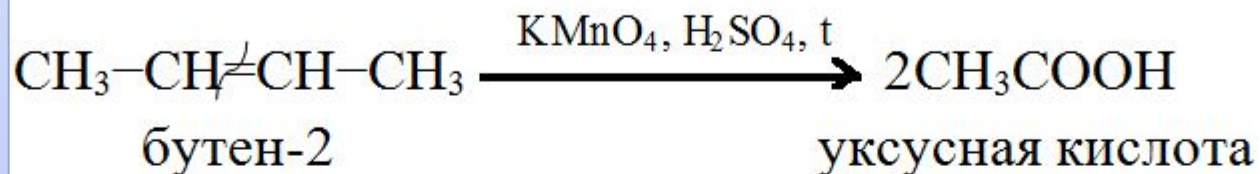


# АЛКЕНЫ

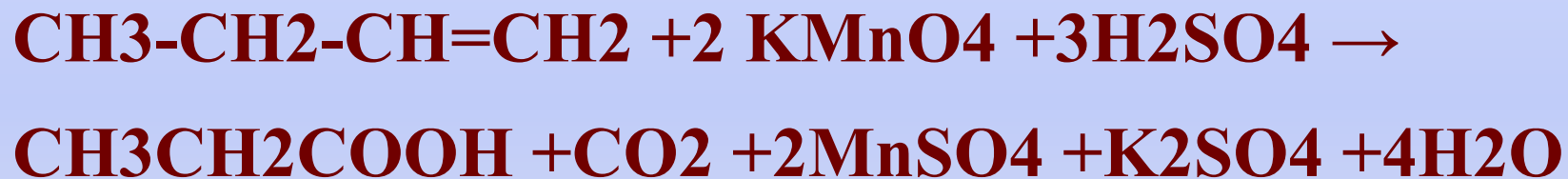
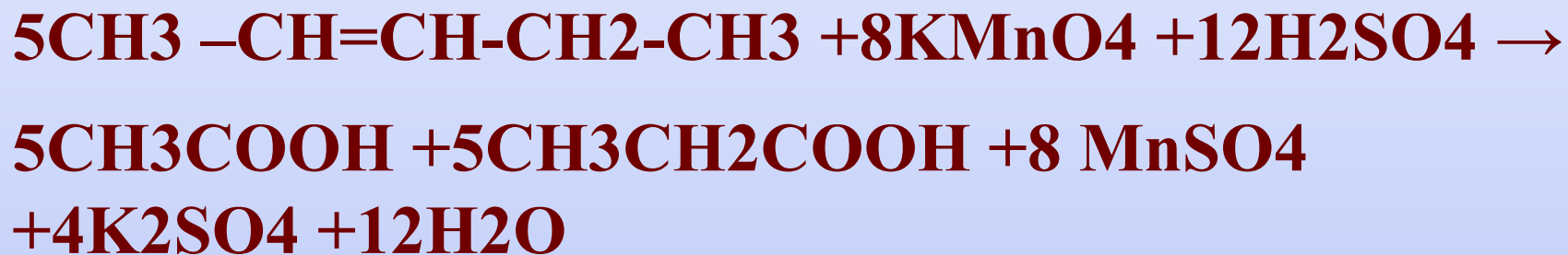
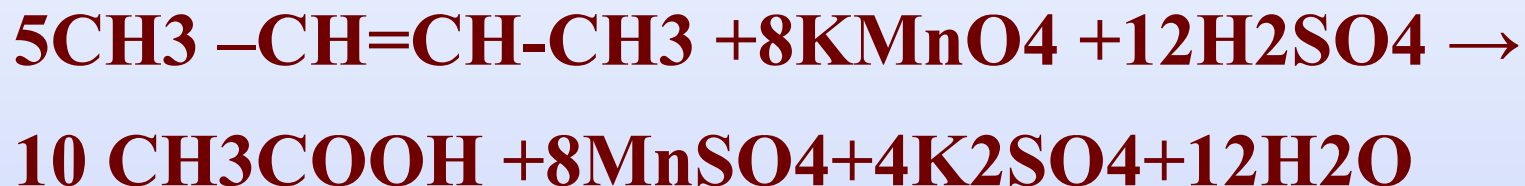
Окисление алкенов концентрированным раствором перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  или дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в кислой среде сопровождается разрывом не только  $\pi$ -, но и  $\sigma$ -связи

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:

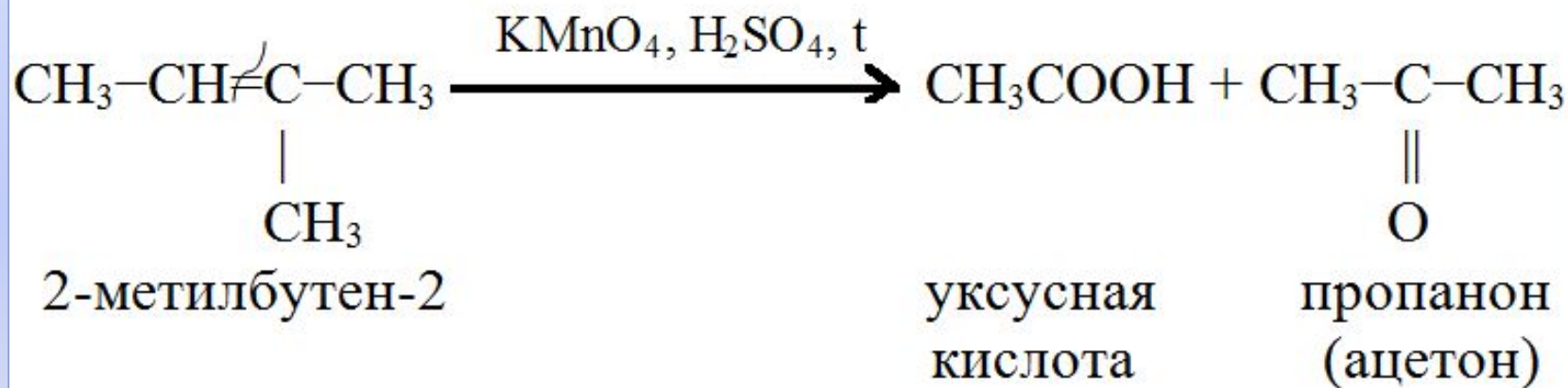


# АЛКЕНЫ



# АЛКЕНЫ

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

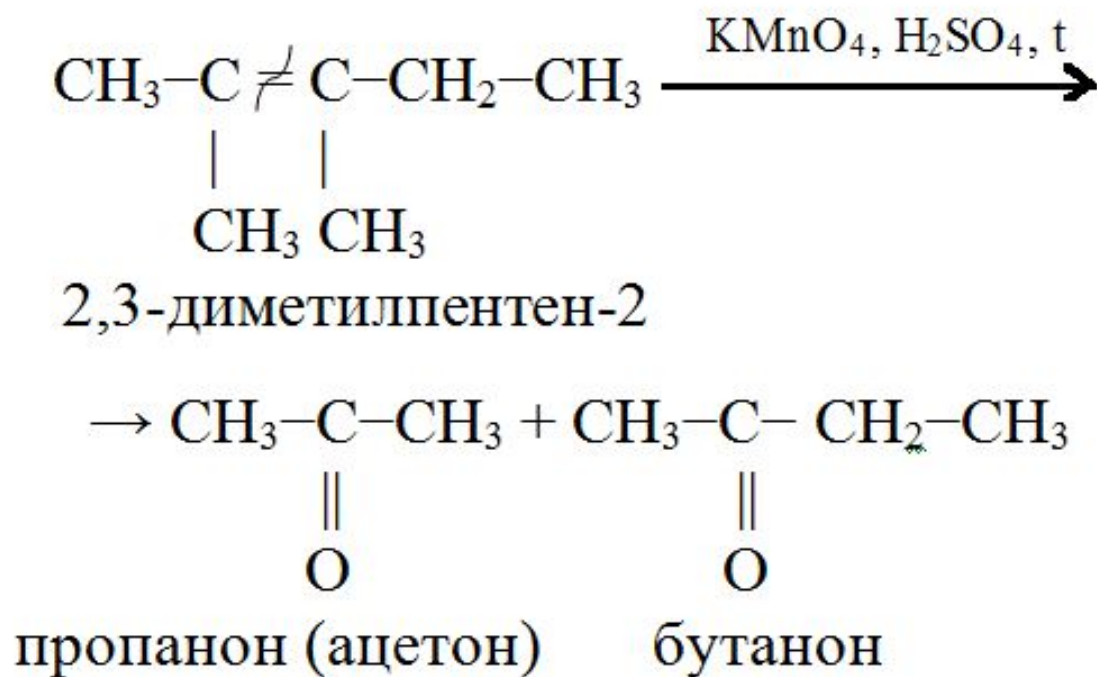


# АЛКЕНЫ



# АЛКЕНЫ

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

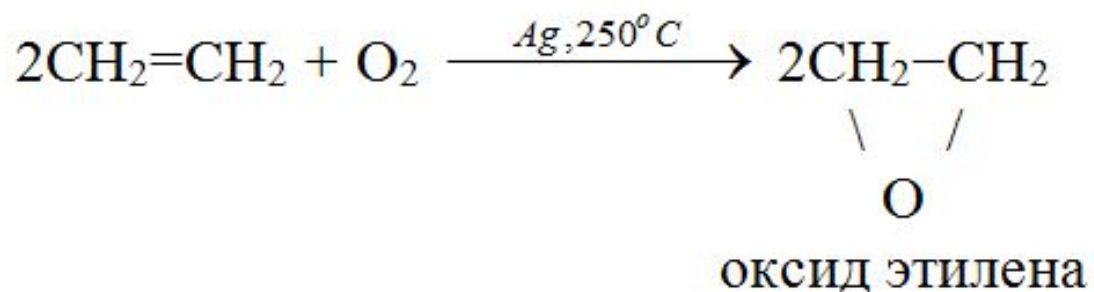


# АЛКЕНЫ

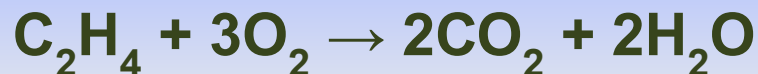


# АЛКЕНЫ

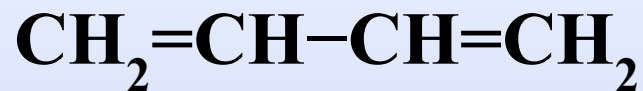
**В результате каталитического окисления алкенов кислородом воздуха получают эпоксиды:**



**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*



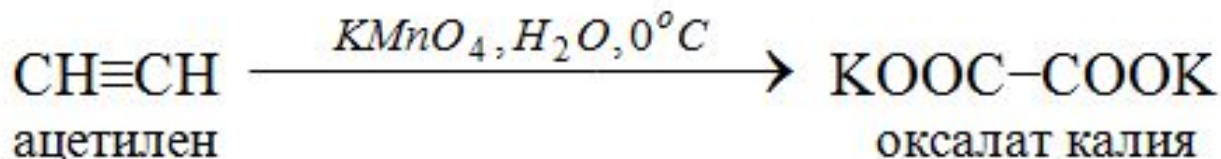


# АЛКИНЫ

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

При действии на алкины водным раствором  $\text{KMnO}_4$  происходит его обесцвечивание (качественная реакция на кратную связь)

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

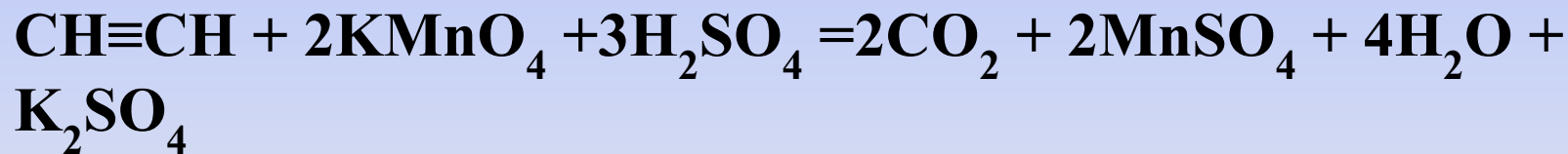
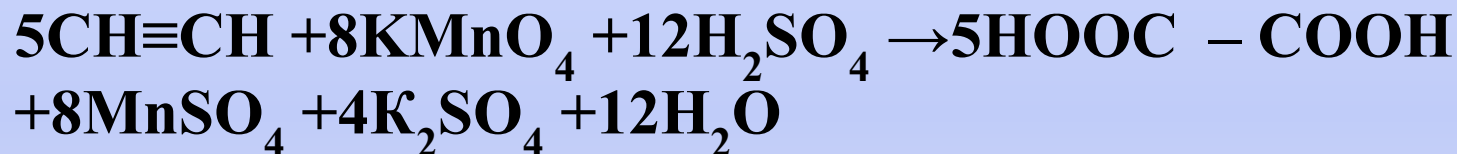


# АЛКИНЫ

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

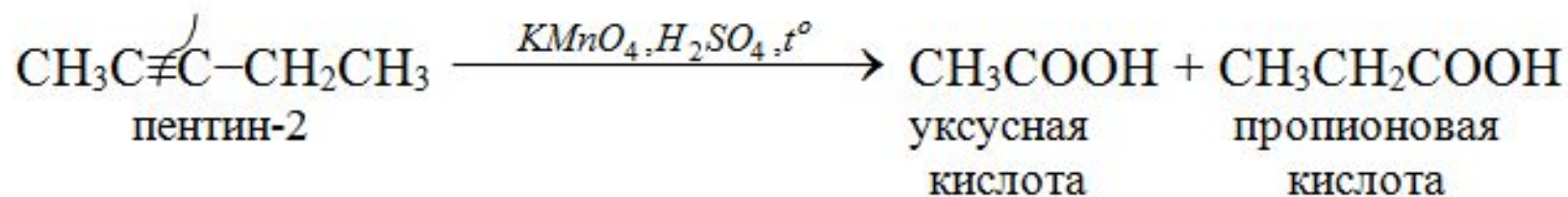


В кислотной среде окисление идет до щавелевой кислоты или углекислого газа:

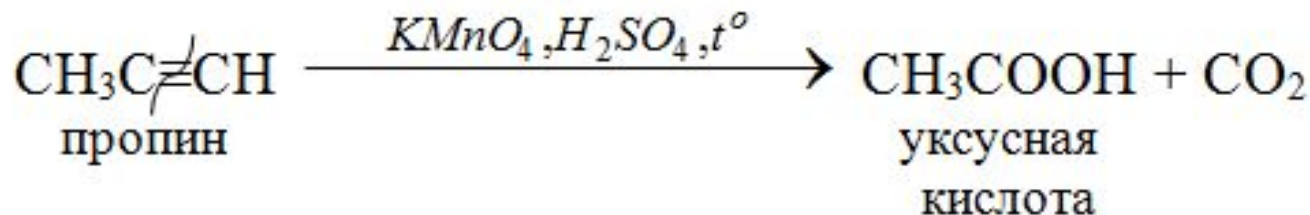


# АЛКИНЫ

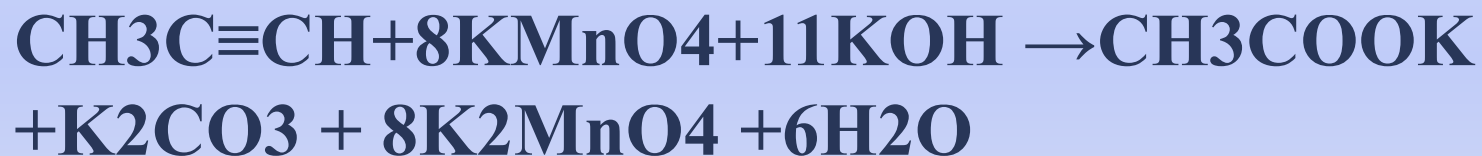
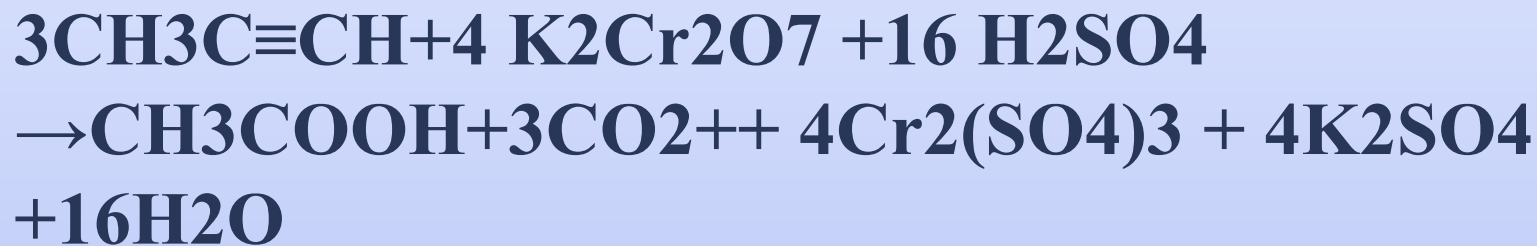
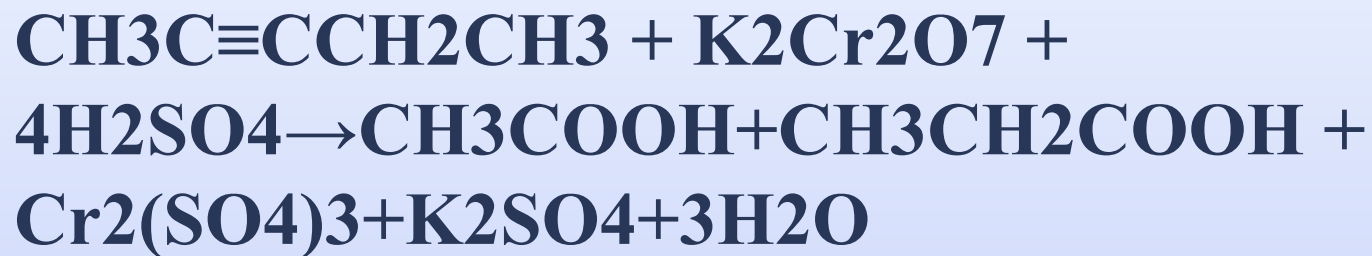
Окисление перманганатом калия в кислой среде при нагревании сопровождается разрывом углеродной цепи по месту тройной связи и приводит к образованию кислот:



Окисление алкинов, содержащих тройную связь у крайнего атома углерода, сопровождается в этих условиях образованием карбоновой кислоты и  $\text{CO}_2$ :

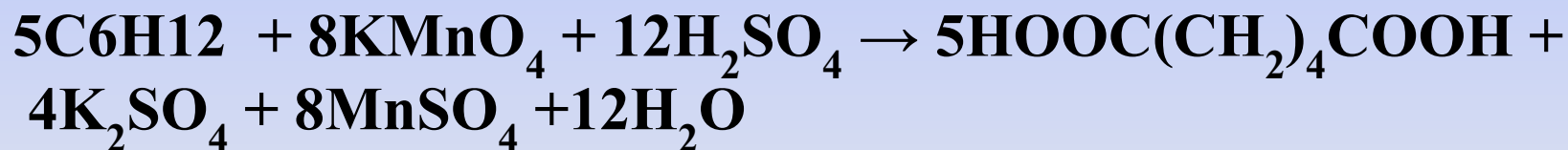
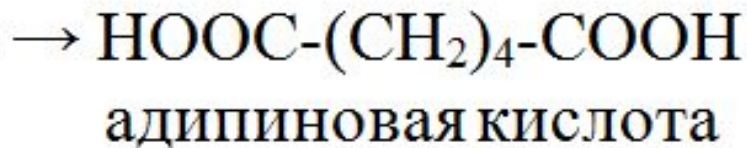


# АЛКИНЫ

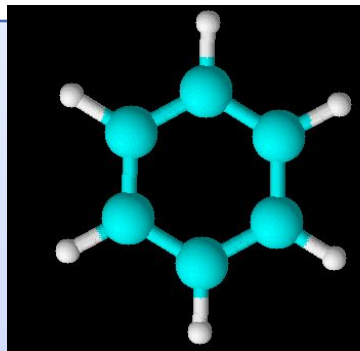


# ЦИКЛОАЛКАНЫ И ЦИКЛОАЛКЕНЫ

При действии *сильных окислителей* ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и др.) циклоалканы и циклоалкены образуют двухосновные карбоновые кислоты с тем же числом атомов углерода:



# АРЕНЫ



## Бензол

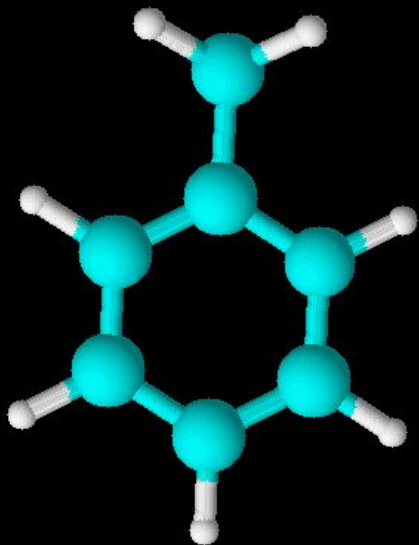
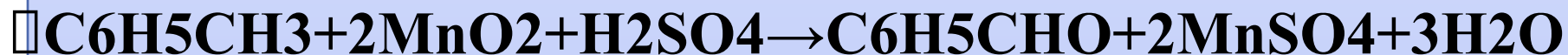
- *Устойчив к окислителям при комнатной температуре*
- Не реагирует с водными растворами перманганата калия, дихромата калия и других окислителей
- Можно окислить *озоном* с образованием диальдегида:



# АРЕНЫ

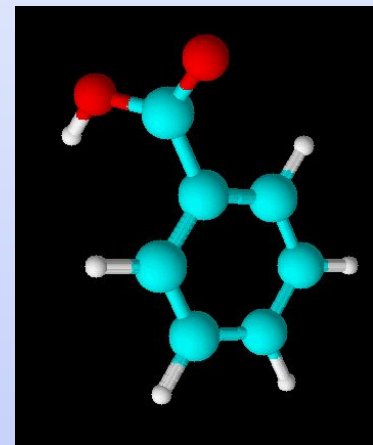
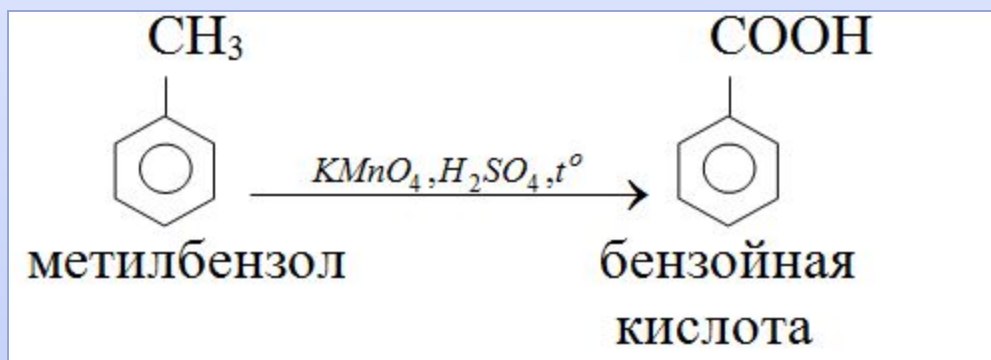
## Гомологи бензола

□ Окисляются относительно легко. Окислению подвергается боковая цепь, у толуола – метильная группа. Мягкие окислители ( $\text{MnO}_2$ ) окисляют метильную группу до альдегидной группы:

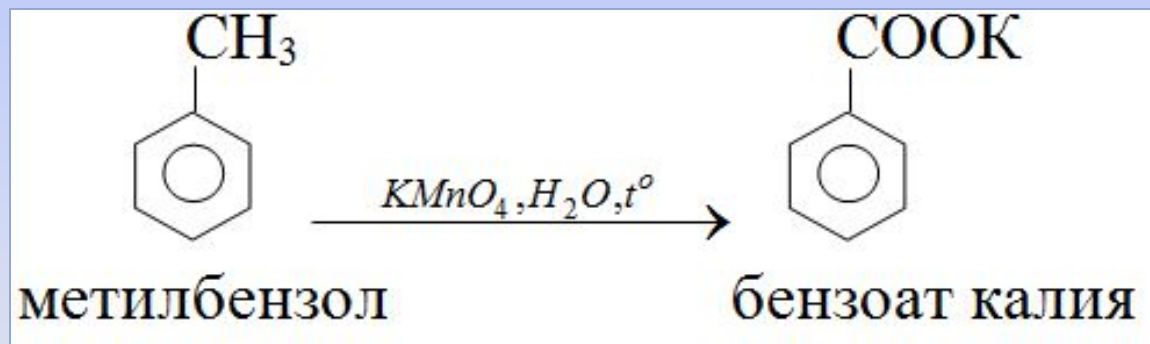


# АРЕНЫ

- Более сильные окислители –  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде или хромовая смесь при нагревании окисляют метильную группу до карбоксильной:



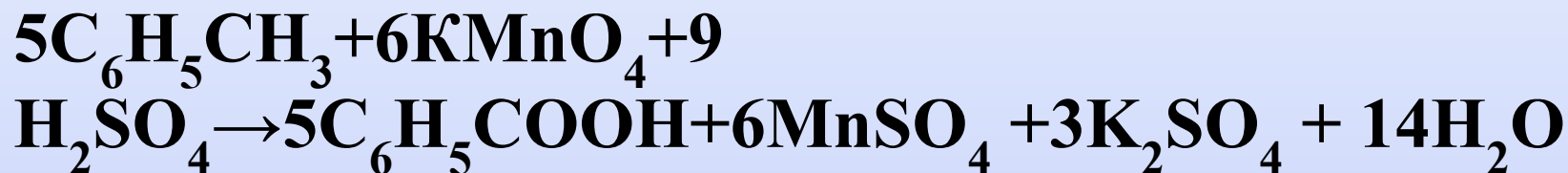
- В нейтральной или слабощелочной среде образуется не сама бензойная кислота, а ее соль - бензоат калия:



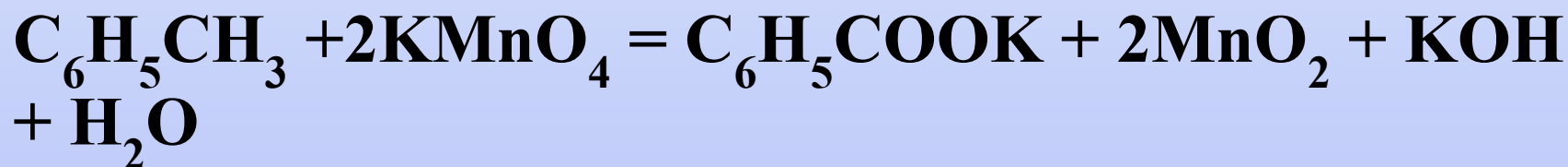


# АРЕНЫ

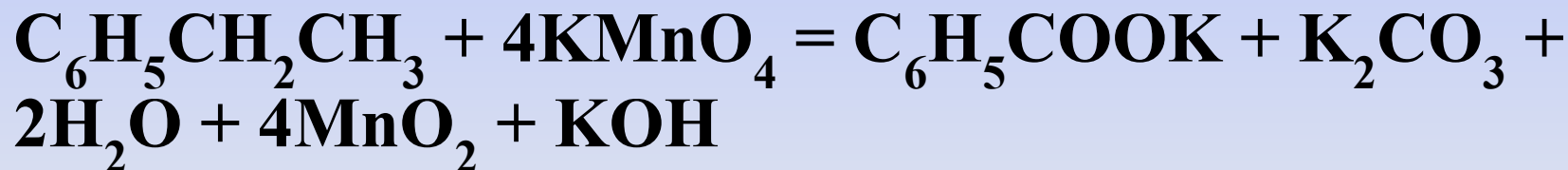
**В кислой среде**



**В нейтральной среде**

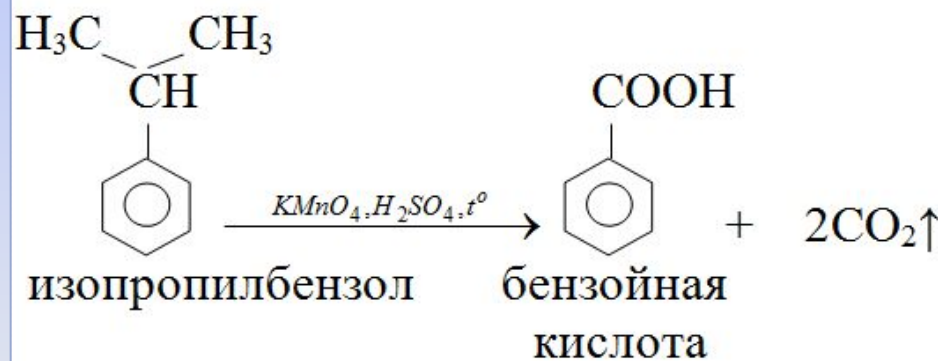
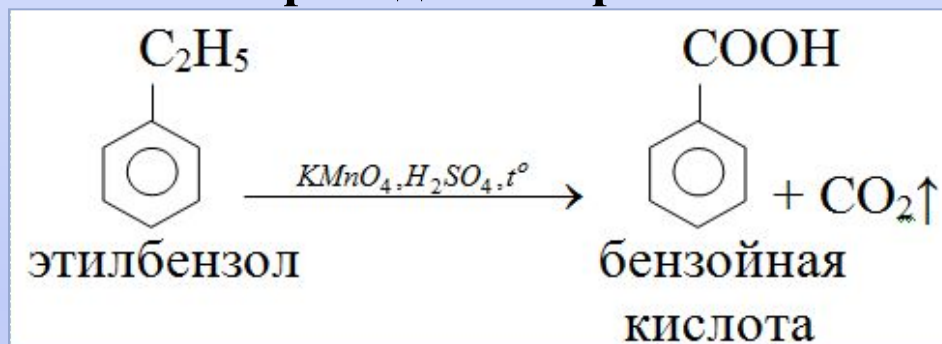
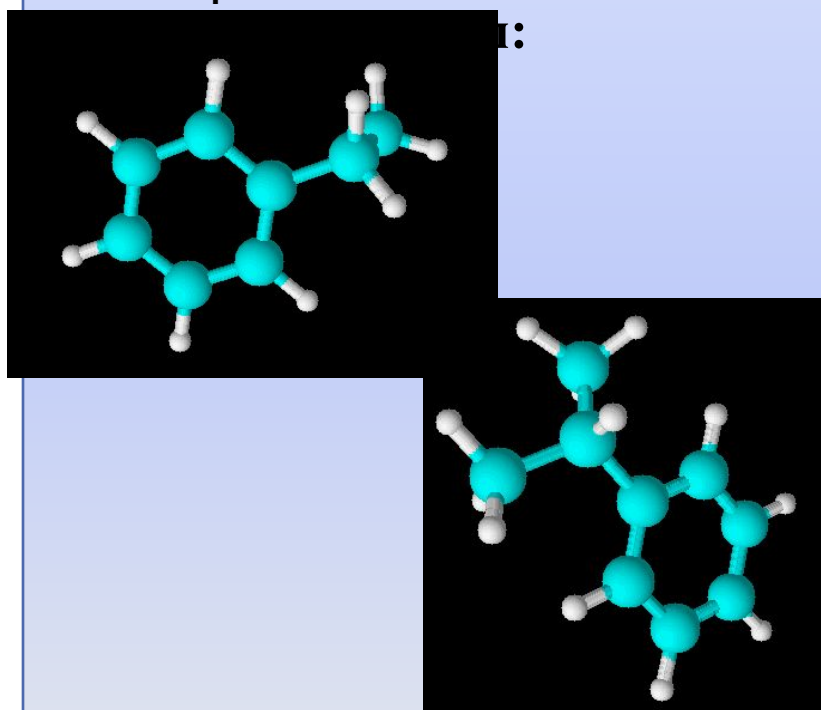


**В щелочной среде**



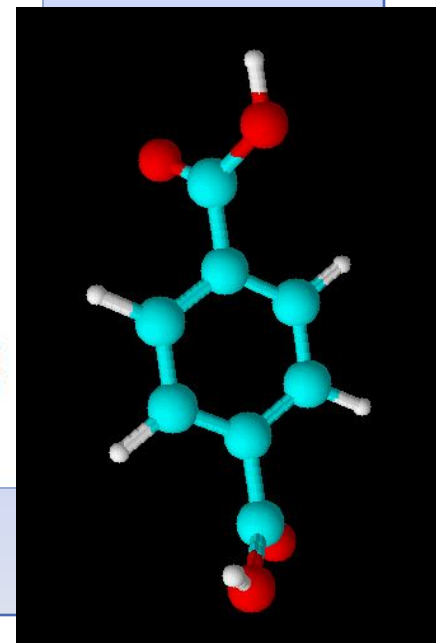
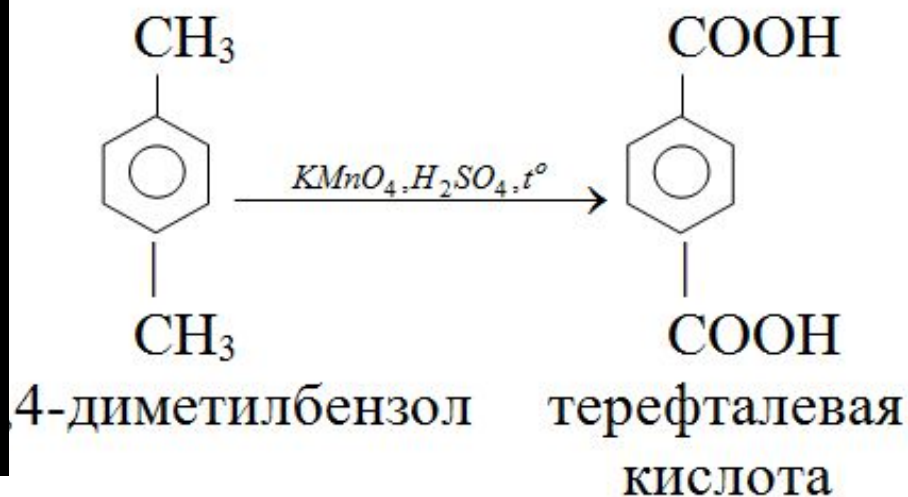
# АРЕНЫ

- Под действием сильных окислителей ( $\text{KMnO}_4$  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  $\text{CO}_2$
- Окисление любого гомолога бензола с одной боковой цепью под действием  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде или хромовой смеси приводит к образованию



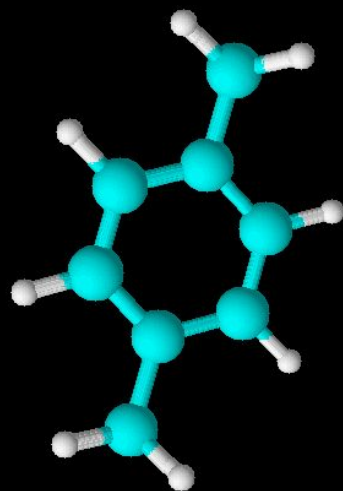
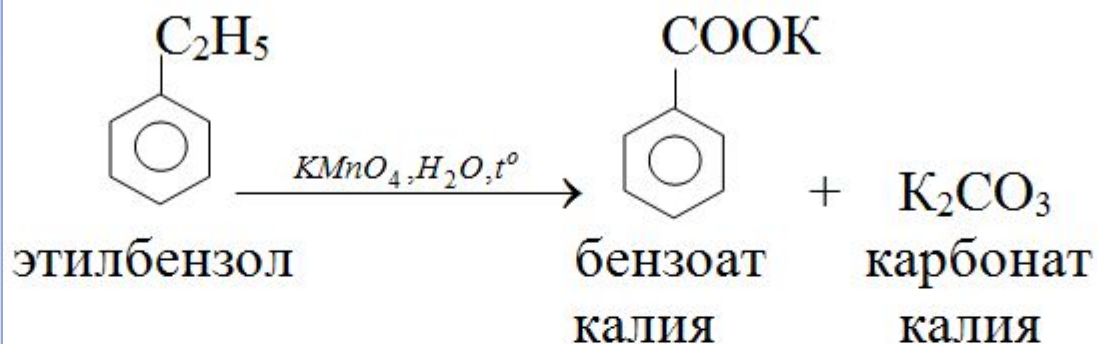
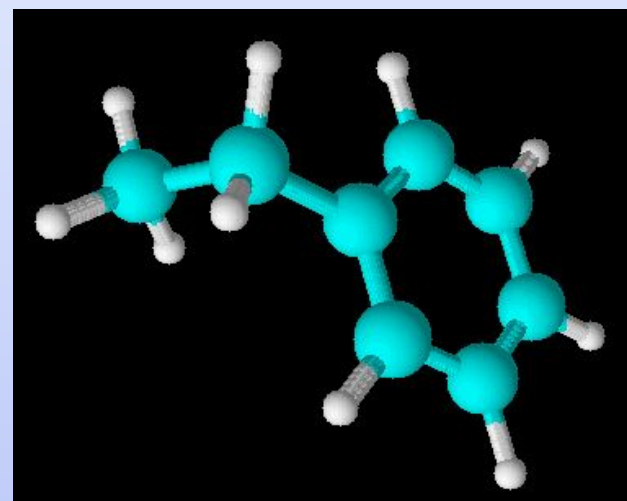
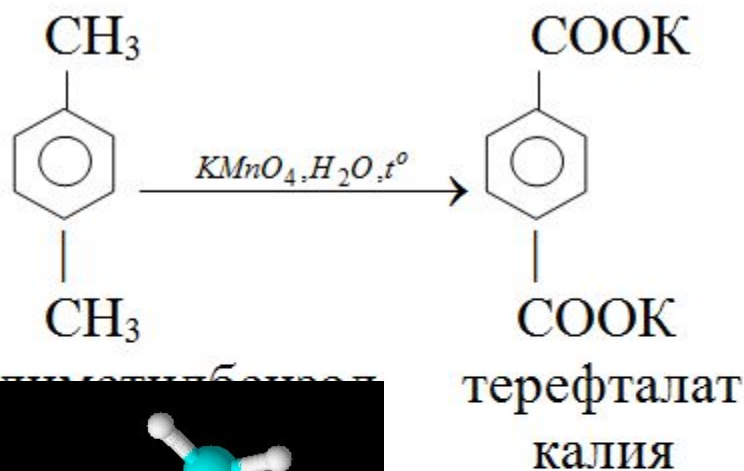
# АРЕНЫ

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

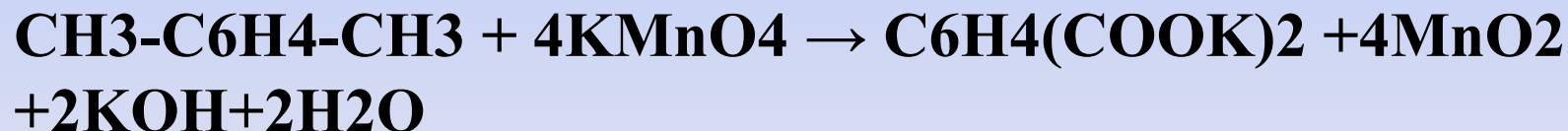
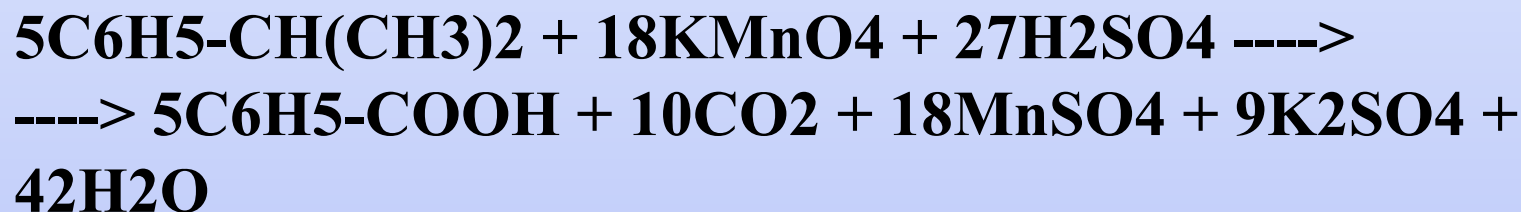
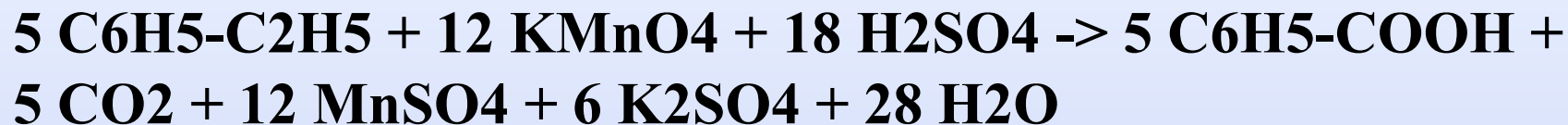


# АРЕНЫ

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

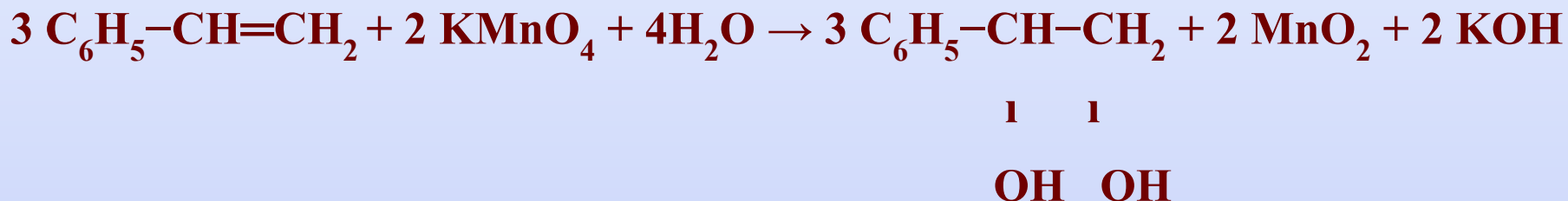


# АРЕНЫ

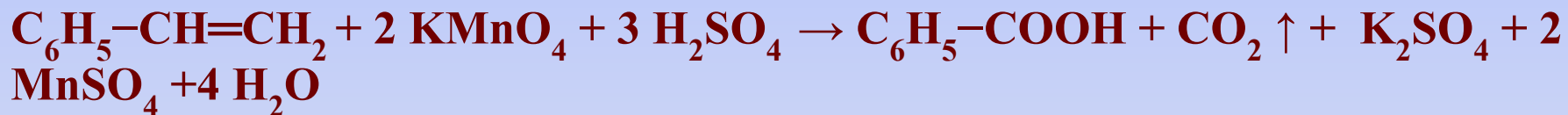


# СТИРОЛ

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



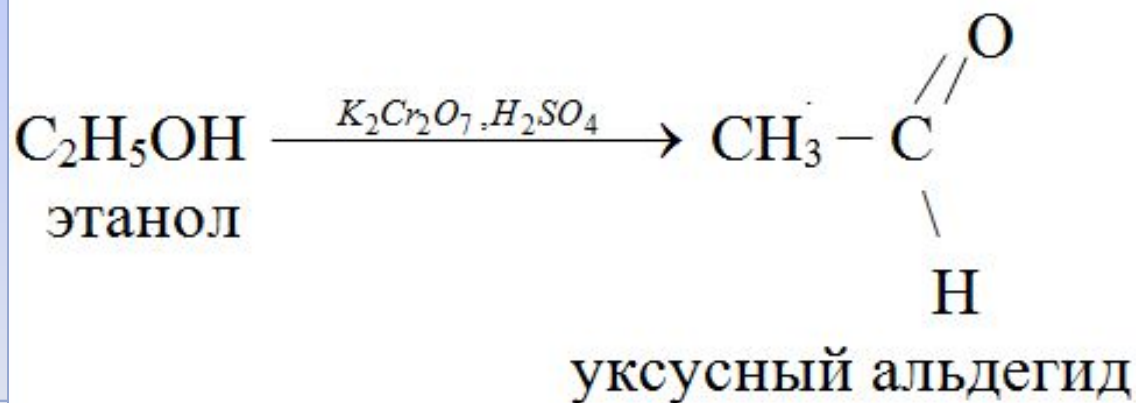
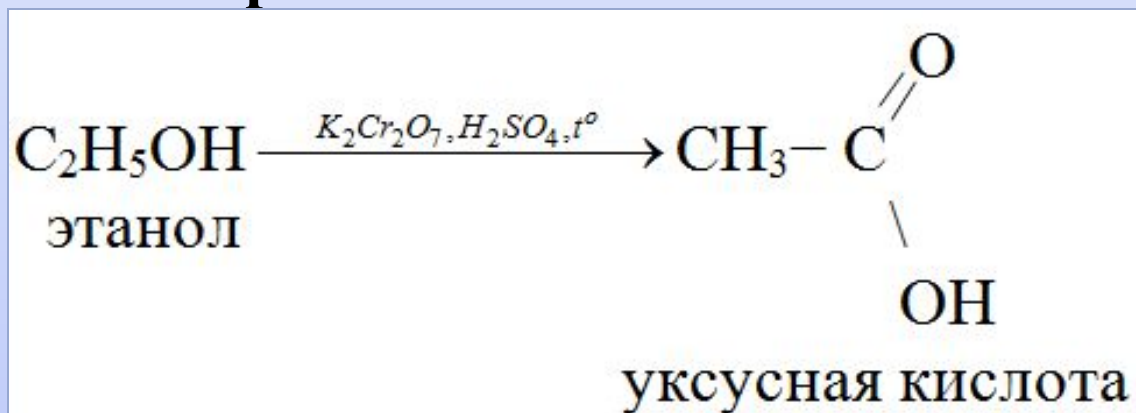
Окисление сильным окислителем - перманганатом калия в кислой среде - приводит к полному разрыву двойной связи и образованию углекислого газа и бензойной кислоты, раствор при этом обесцвечивается.



# СПИРТЫ

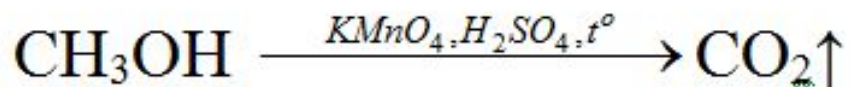
Наиболее подходящие окислители для первичных и вторичных спиртов:  $\text{KMnO}_4$ , хромовая смесь.

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

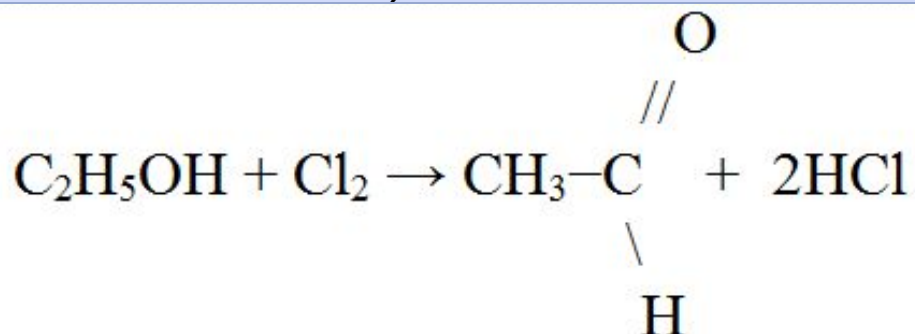


# СПИРТЫ

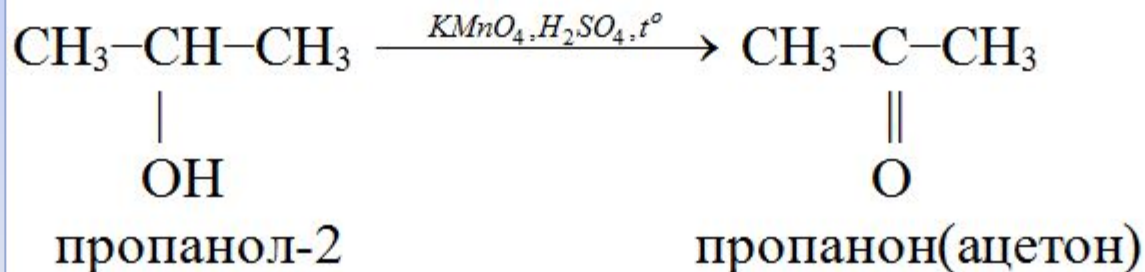
**Метанол** окисляется до  $\text{CO}_2$ :



**Этанол** под действием  $\text{Cl}_2$  окисляется до уксусного альдегида:



**Вторичные спирты** окисляются до кетонов:

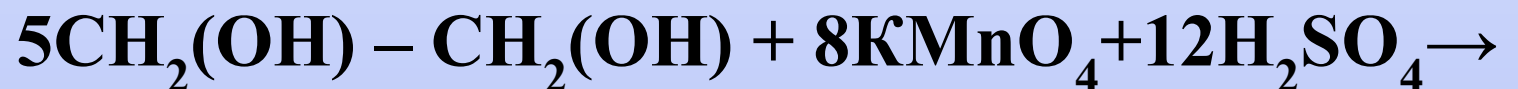




# СПИРТЫ

## □ Двухатомный спирт, этиленгликоль

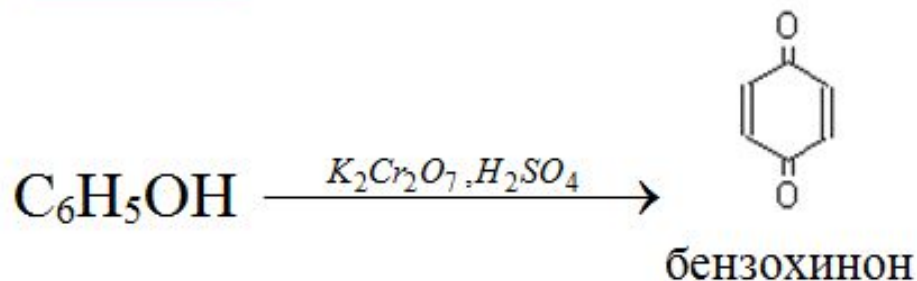
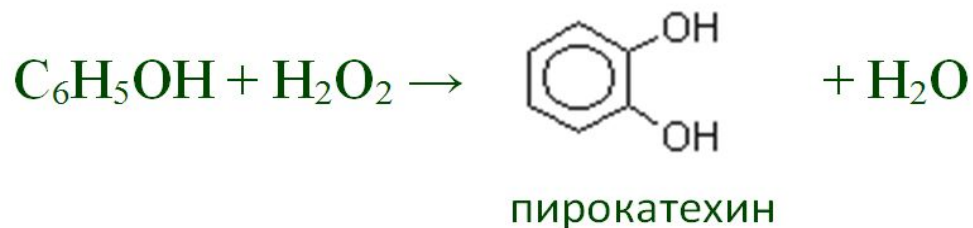
$\text{HOCH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$ , при нагревании в кислой среде с раствором  $\text{KMnO}_4$  или  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  легко окисляется до щавелевой кислоты, а в нейтральной – до оксалата калия.



# ФЕНОЛЫ

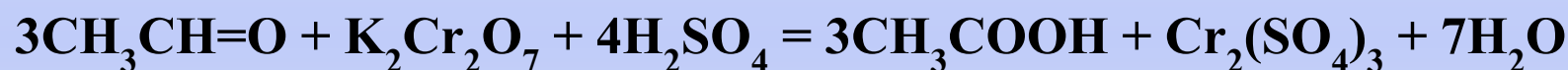
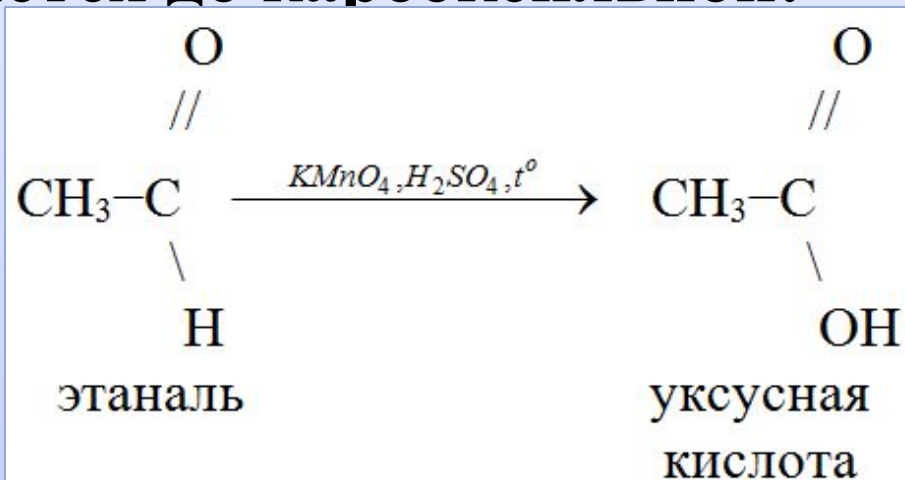
Окисляются легко благодаря наличию гидроксигруппы, соединенной с бензольным кольцом

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

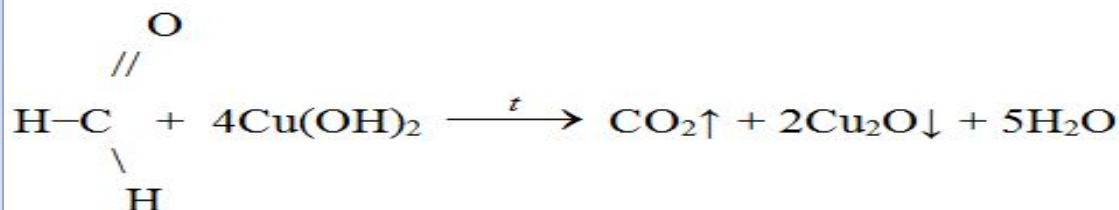


# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

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

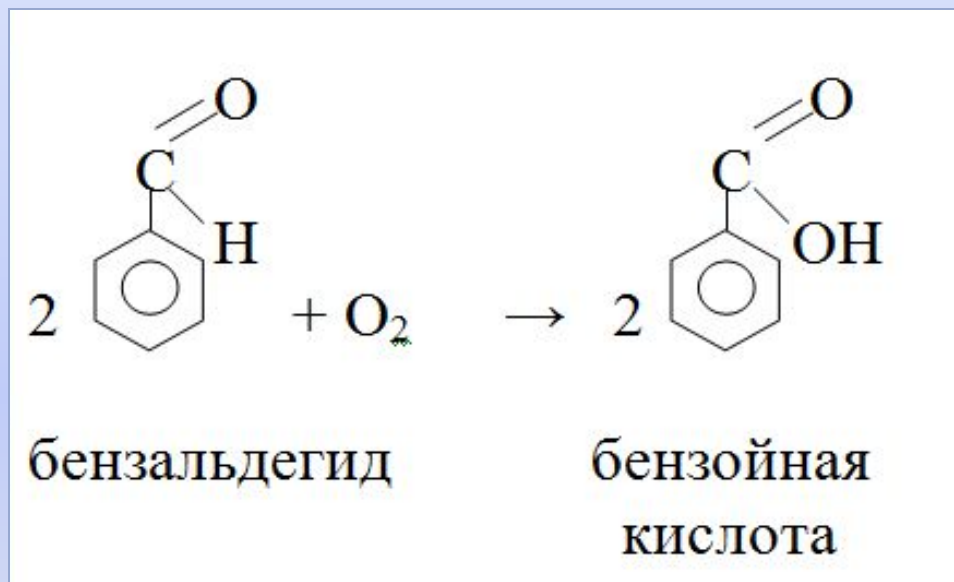


**Метаналь** окисляется до  $\text{CO}_2$ :  $5\text{HCOH} + 4\text{KMnO}_4 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{CO}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{MnSO}_4 + 11\text{H}_2\text{O}$



# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

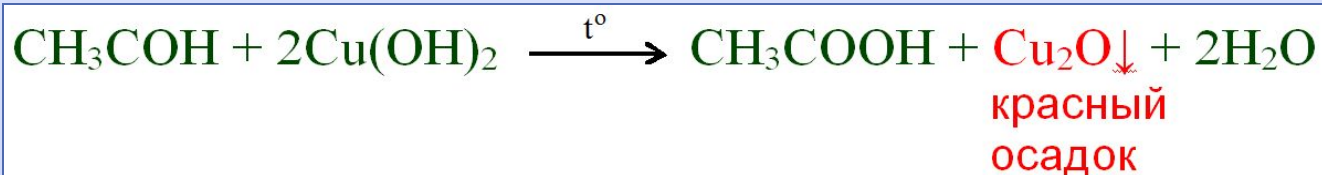
**Ароматические альдегиды легко окисляются даже кислородом воздуха:**



# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

## Качественные реакции на альдегиды:

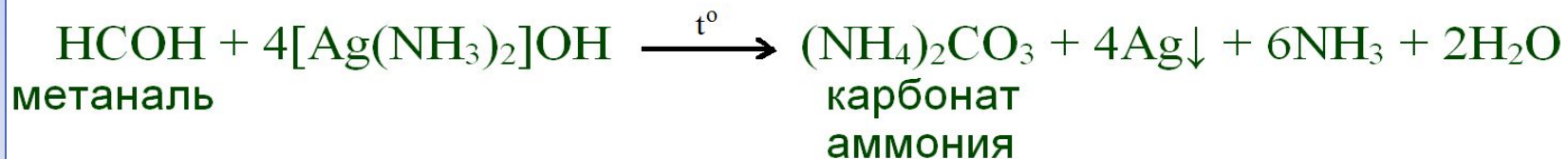
### □ окисление гидроксидом меди(II)



### □ реакция «серебряного зеркала»



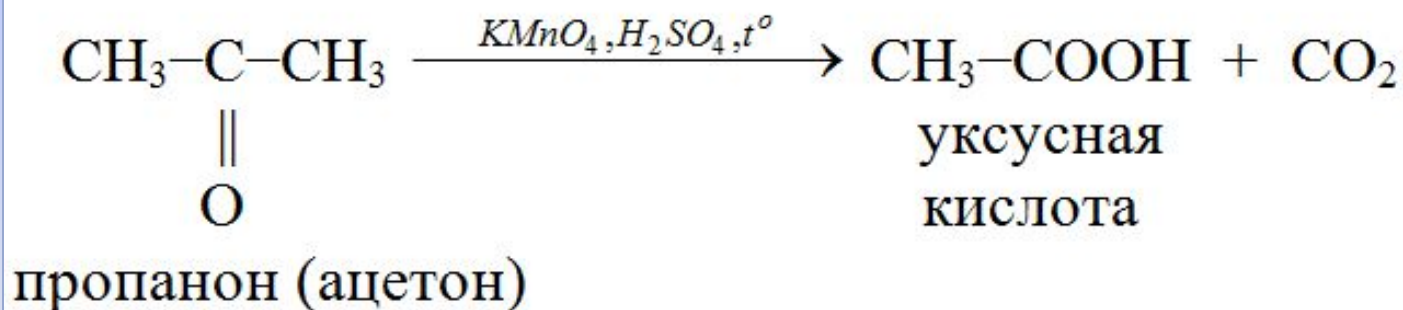
**Соль, а не кислота!**



# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

**Кетоны** окисляются с трудом, слабые окислители на них не действуют

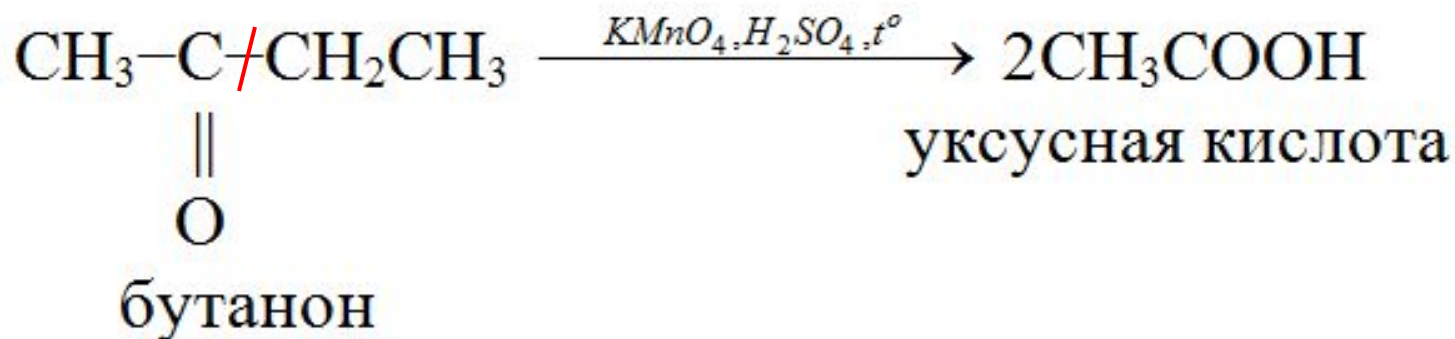
- Под действием сильных окислителей происходит разрыв С - С связей по обе стороны карбонильной группы с образованием смеси кислот (или кетонов) с меньшим числом атомов углерода, чем в исходном соединении:



# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

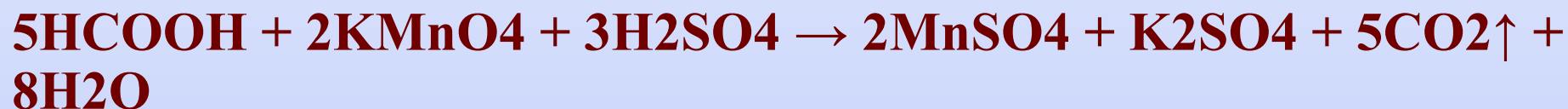
- В случае несимметричного строения кетона окисление преимущественно осуществляется со стороны менее гидрированного атома углерода при карбонильной группе (правило Попова – Вагнера)

По продуктам окисления кетона можно установить его строение:

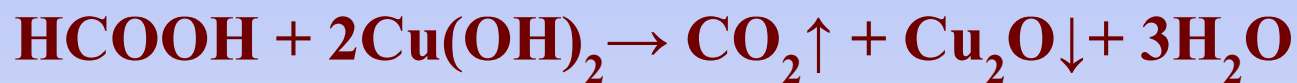


# МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА

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)



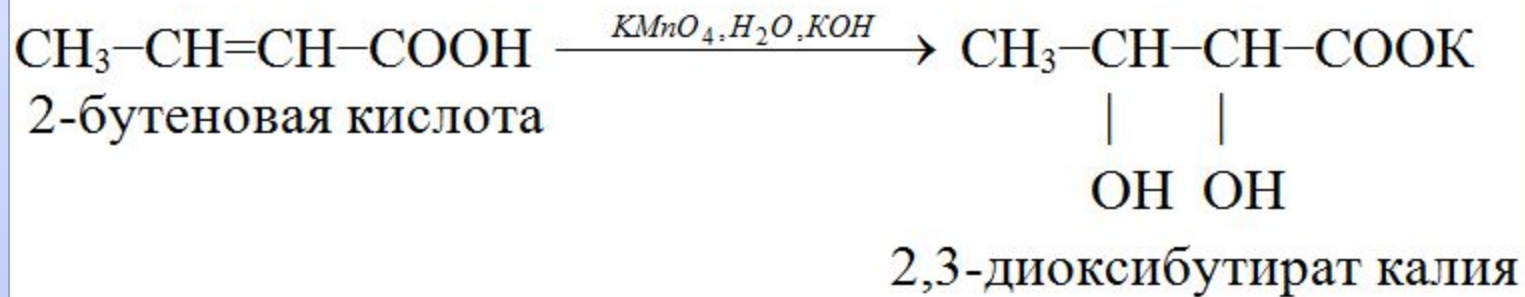
Кроме того, муравьиная кислота окисляется хлором:



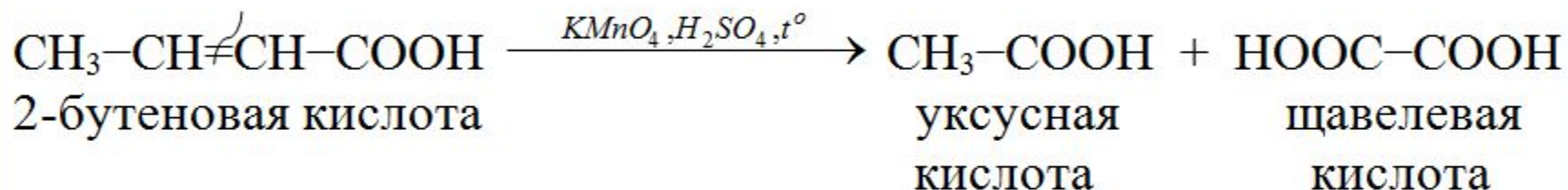


# НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Легко окисляются водным раствором  $\text{KMnO}_4$  в слабощелочной среде с образованием дигидрооксикислот и их солей:

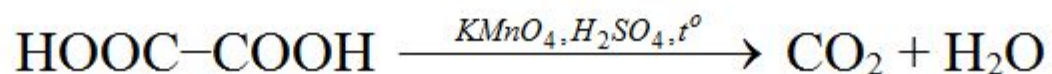


В кислой среде происходит разрыв углеродного скелета по месту двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  с образованием смеси кислот:

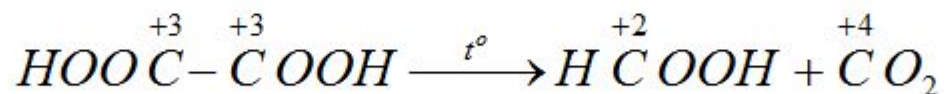


# ЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА

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

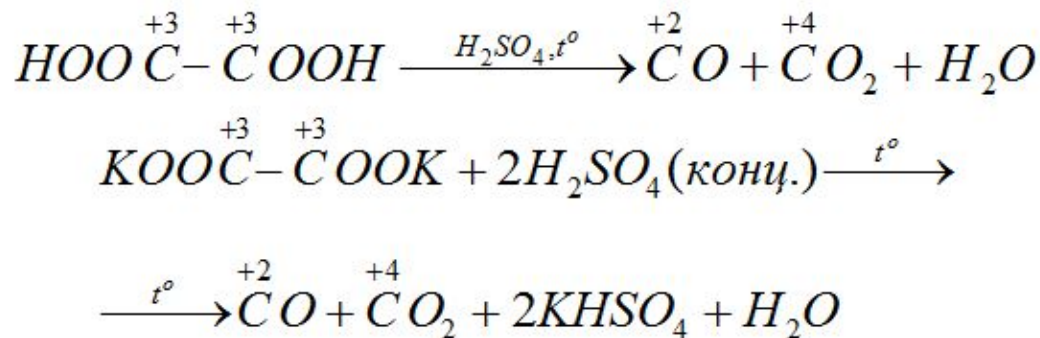


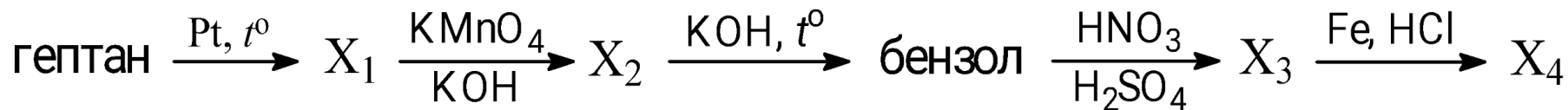
При нагревании подвергается декарбоксилированию (реакция диспропорционирования):



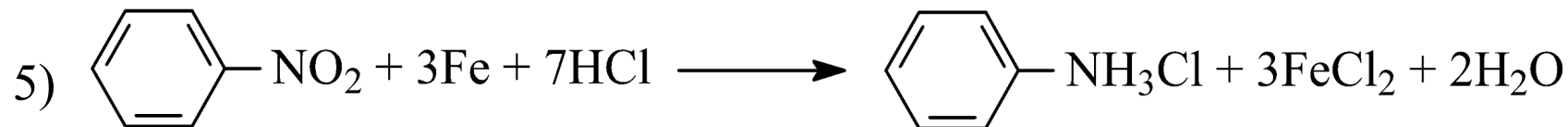
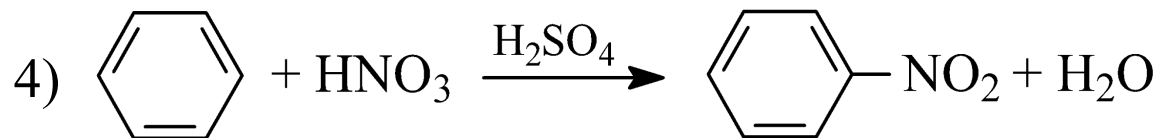
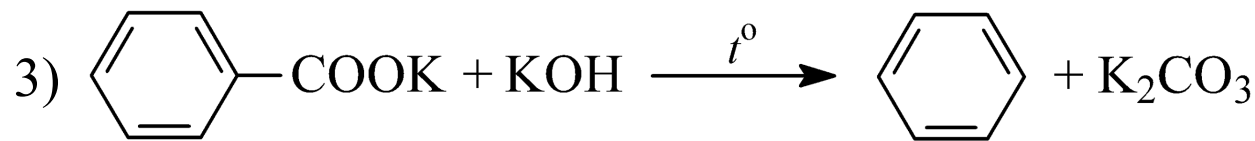
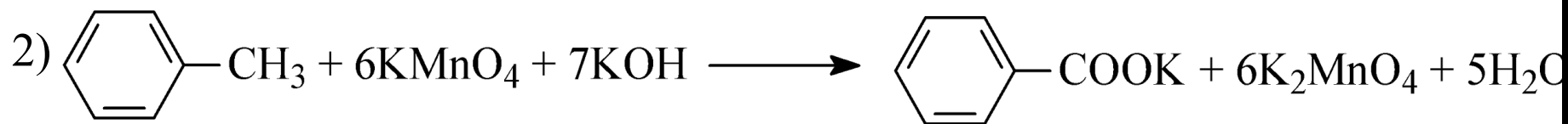
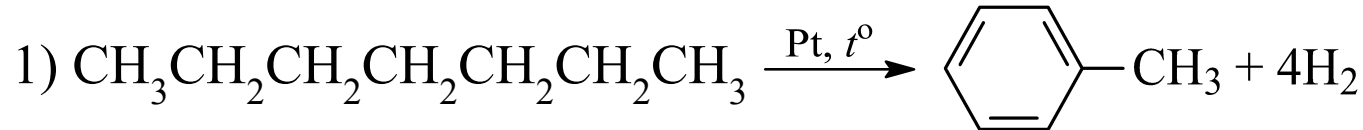
В присутствии концентрированной  $H_2SO_4$  при нагревании щавелевая кислота и ее соли (оксалаты)

диспропорционируют:



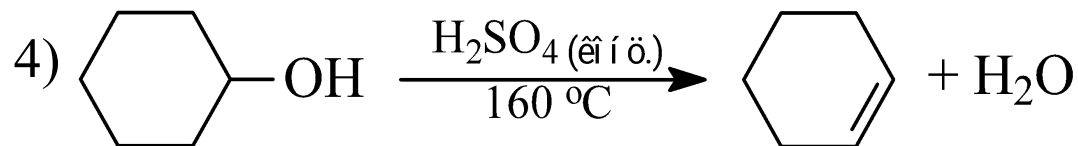
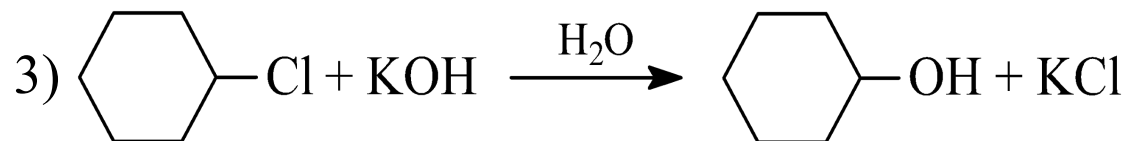
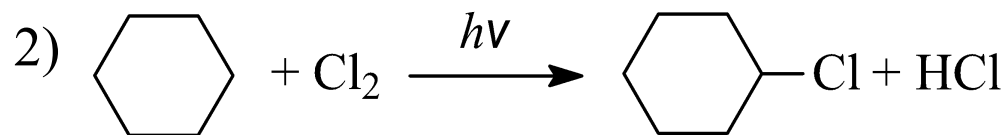
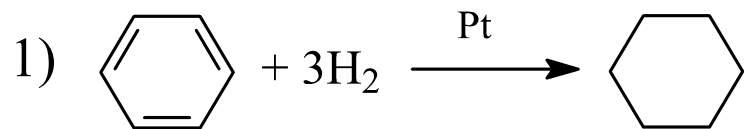


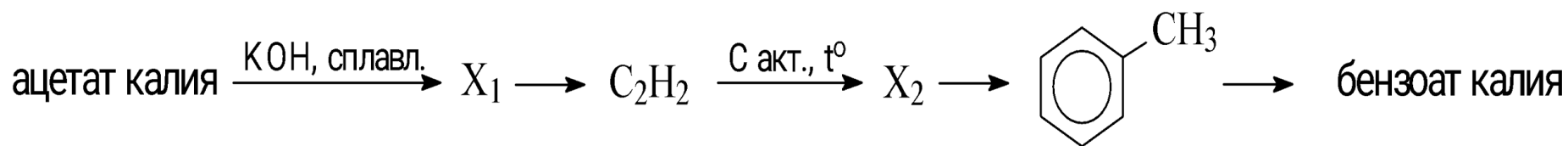
Записываем уравнения реакций:





Записываем уравнения реакций:





Записываем уравнения реакций:

