

# 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



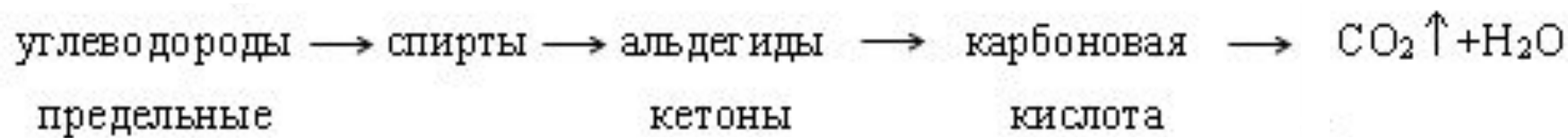
# Окислительно-восстановительные реакции

## (реакции окисления-восстановления)

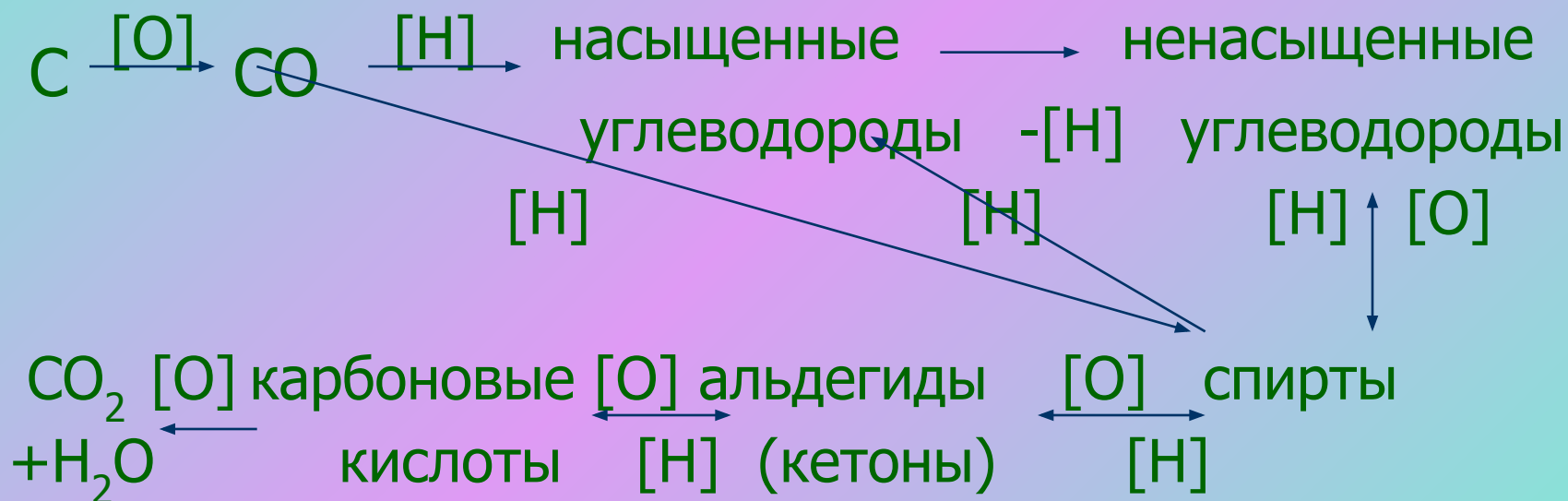
– реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, в результате перемещения электронов от атома одного из реагентов (восстановителя) к атому другого (окислителя)



# 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           |
| <b>Алканы</b>                        | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$   | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$ | -  | -                              | -   | -            |
| <b>Алкены</b>                        | -   | $\text{H}_2\text{C}=\text{H}$   | $\text{H}_3\text{C}-\text{H}=\text{H}$  | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$ | -  | -                              | -   | -            |
| <b>Алкины</b>                        | -   | -   | $\text{H} \equiv \text{H}$  | $\text{H}_3\text{C}-\text{C} \equiv \text{H}$   | -  | -                              | -   | -            |
| <b>Спирты</b>                        | -   | -   | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$         | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ | -                              | -   | -            |
| <b>Галогеналканы</b>                 | -   | -   | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{C} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{C} \end{array}$         | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{Cl} \end{array}$ | -                              | -   | -            |
| <b>Альдегиды и кетоны</b>            | -   | -   | -   | -   | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3-\text{C}=\text{O} \end{array}$                                 | $\text{H}_3-\text{C}=\text{O}$ | -   | -            |
| <b>Карбоновые кислоты</b>            | -   | -   | -   | -   | -  | -                              | $\text{H}_3-\text{C}=\text{O}$            | -            |
| <b>Производные карбоновых кислот</b> | <b>сложные эфиры</b>  | -   | -   | -   | -  | -                              | $\text{H}_3-\text{C}-\text{O}-\text{H}_5$ | -            |
|                                      | <b>амиды</b>  | -   | -   | -   | -  | -                              | $\text{H}_3-\text{C}-\text{O}-\text{H}_2$ | -            |
| <b>Продукты полного окисления</b>    | -   | -   | -   | -   | -  | -                              | -   | $\text{O}_2$ |





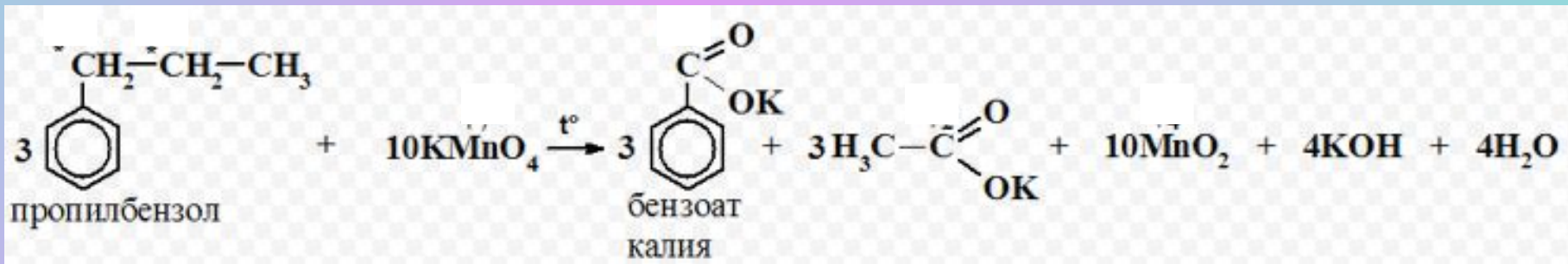
# Изменение степени окисления углерода в органических соединениях

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



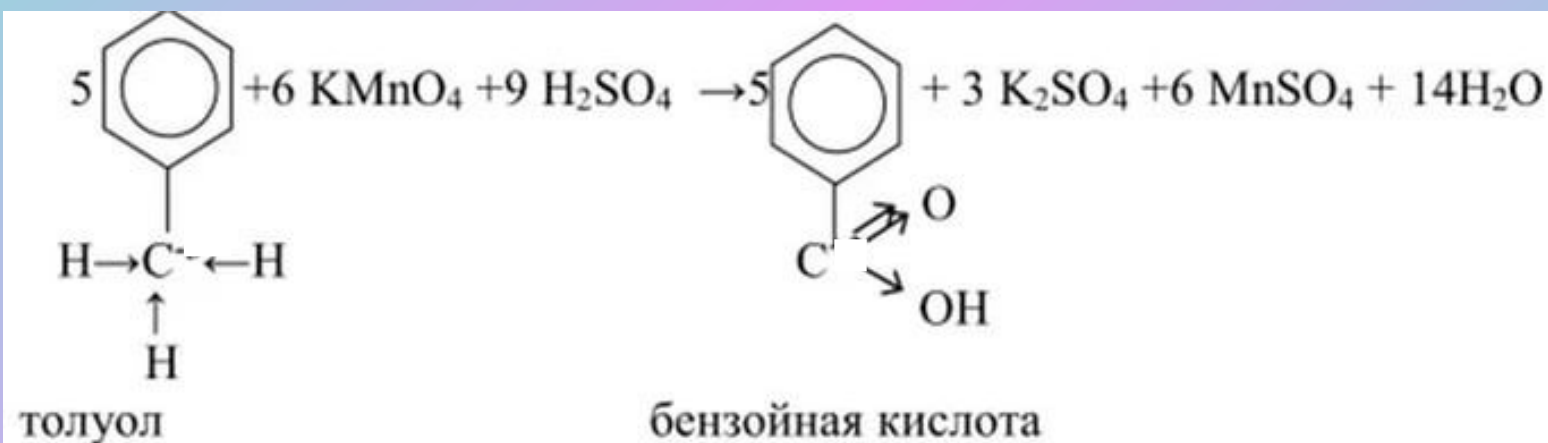
# Примеры окислительно-восстановительных реакций органических соединений

## Окисление пропилбензола



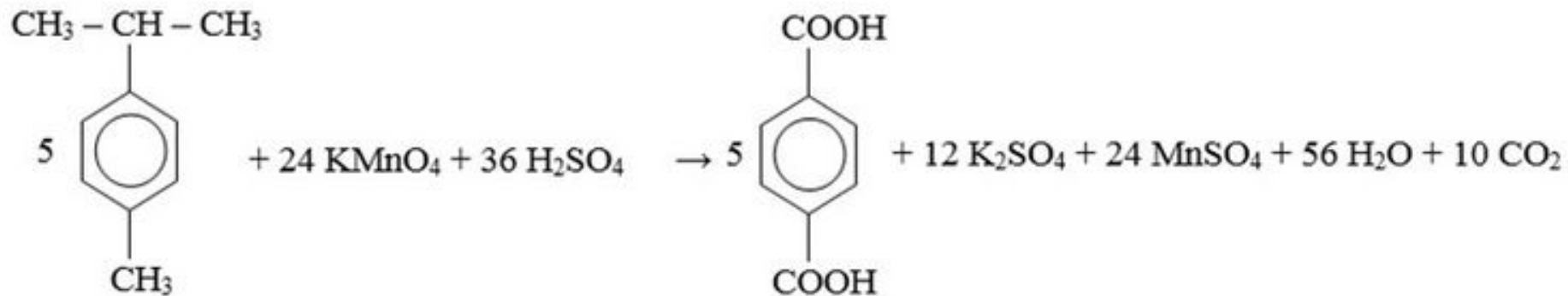
# Примеры окислительно-восстановительных реакций органических соединений

## Окисление толуола



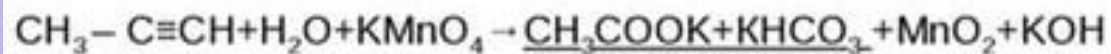
# Примеры окислительно-восстановительных реакций органических соединений

## 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<sub>2</sub> воздуха без нагревания;
- O<sub>2</sub> воздуха до 300-350 °С;
- O<sub>3</sub> – озон

## жидкие

- Ag<sub>2</sub>O/NH<sub>3</sub> \* H<sub>2</sub>O (водные р-ры);
- Cu(OH)<sub>2</sub> или CuOH, H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц.), CH<sub>3</sub>COOH/CrO<sub>3</sub>;

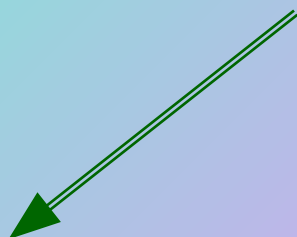
## твердые

- KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,
- CrO<sub>3</sub> (кристал.)





# Жидкие окислители органических соединений (по силе окислительного действия)



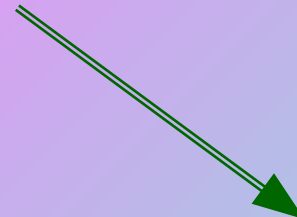
## мягкие

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



## 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  $\text{HNO}_3$

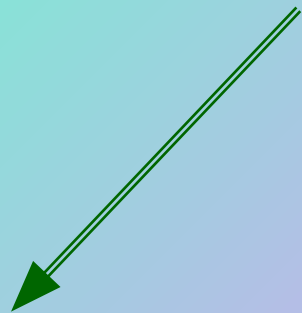


## жесткие

- $\text{H}_2\text{SO}_4$  (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.)

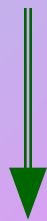


# Классификация реакций окисления



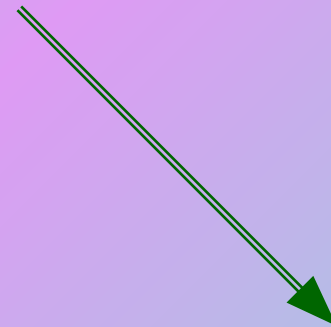
## Горение

При нагревании происходит разрыв С-Н, С-С. 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

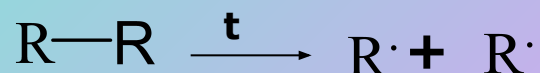


# МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

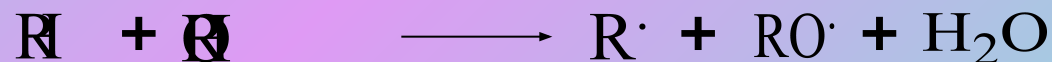
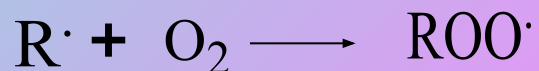


# Радикальный механизм окисления органических соединений

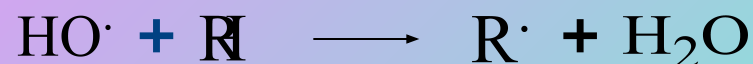
## Инициирование



## Рост цепи



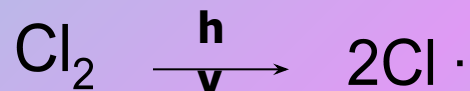
## Обрыв цепи





# ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ АЛКАНОВ

## Инициирование



## Рост цепи

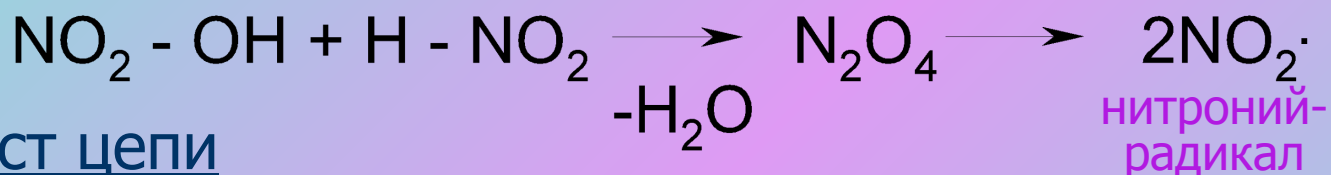


## Обрыв цепи



# НИТРОВАНИЕ АЛКАНОВ

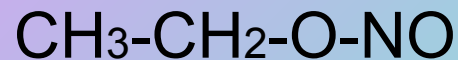
## Инициирование



## Рост цепи



или



эфир азотистой кислоты

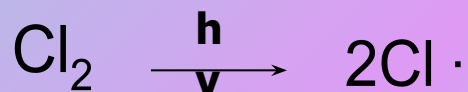
## Обрыв цепи



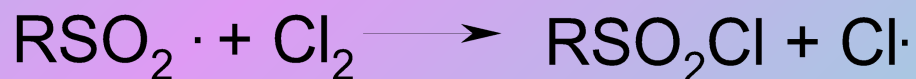


# СУЛЬФОХЛОРИРОВАНИЕ АЛКАНОВ

## Инициирование

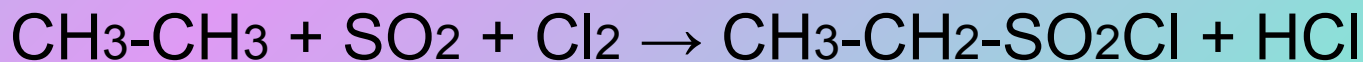


## Рост цепи



алкилсульфохлорид

## Например



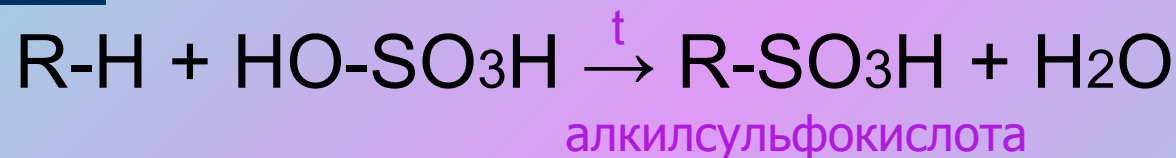
этилсульфохлорид



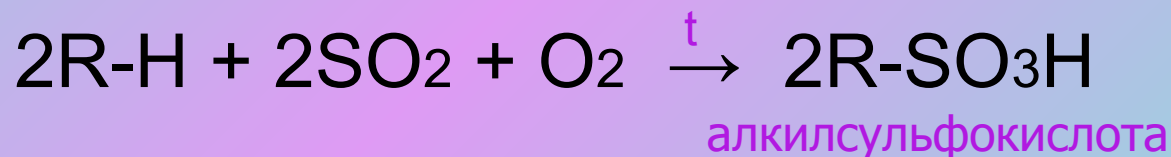


# СУЛЬФОКИСЛЕНИЕ АЛКАНОВ

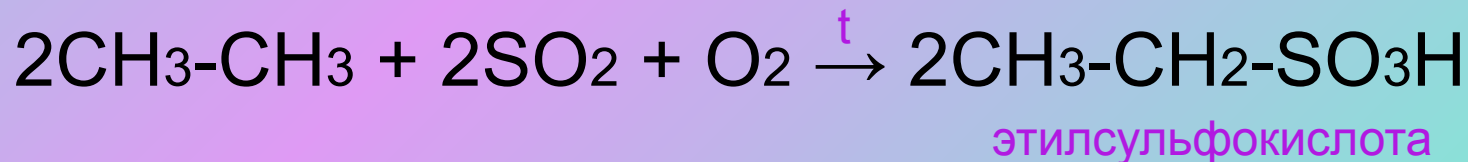
## I способ



## II способ



## Например

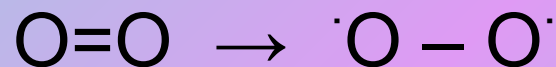




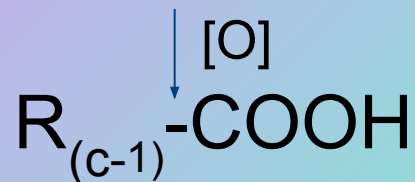
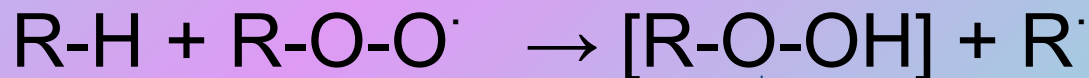
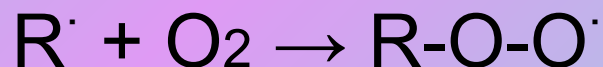
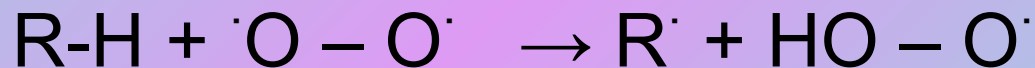


# ОКИСЛЕНИЕ АЛКАНОВ

## Инициирование



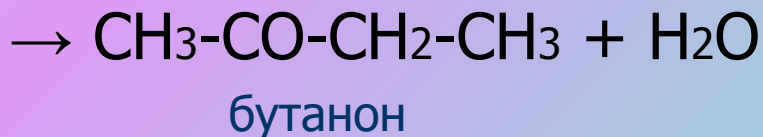
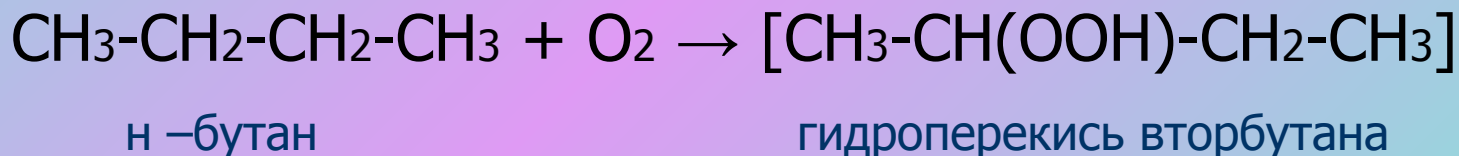
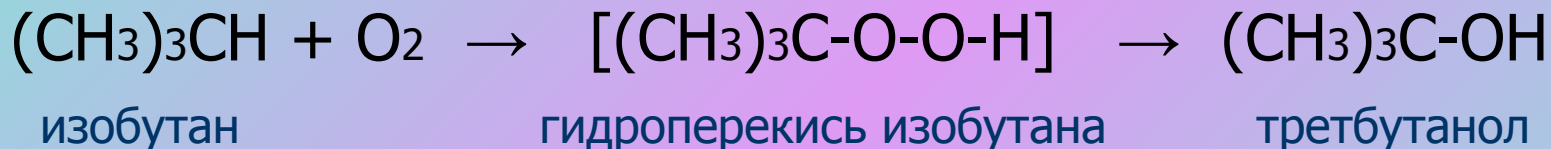
## Рост цепи





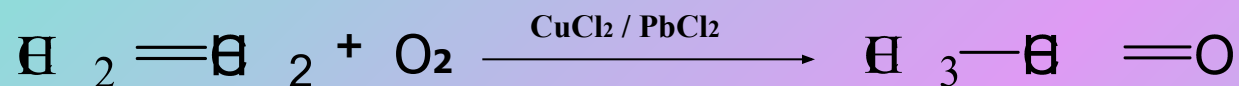
# ОКИСЛЕНИЕ АЛКАНОВ

Например

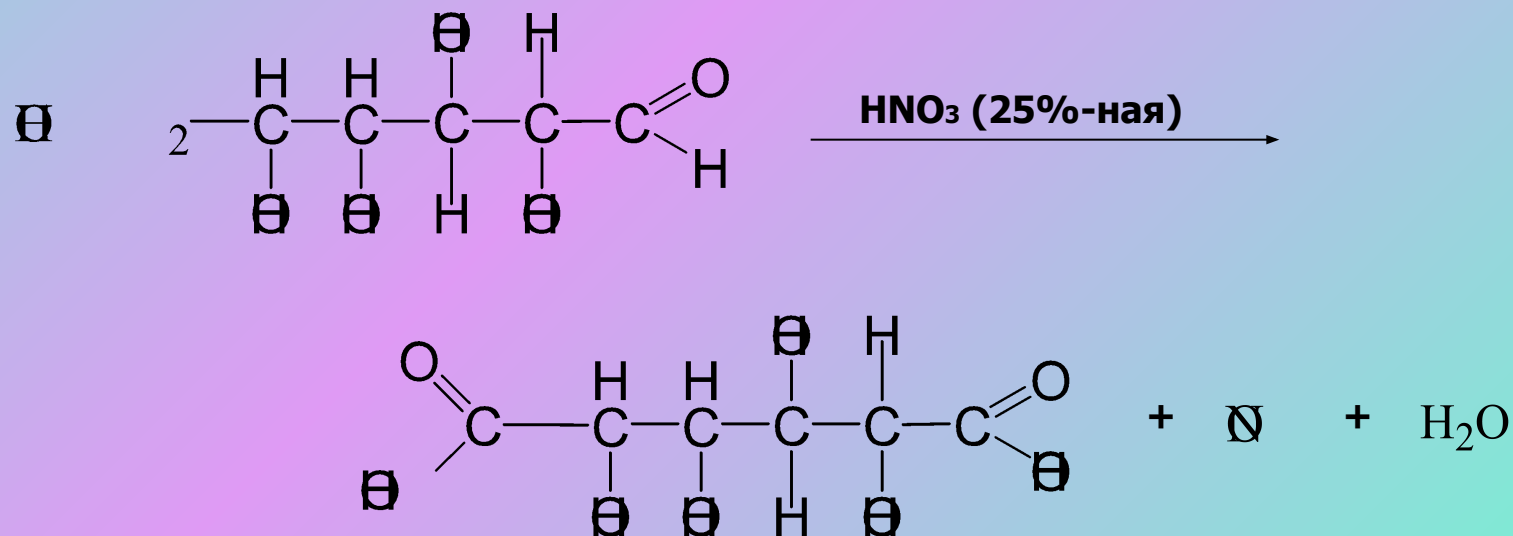


# Каталитическое и хемоселективное окисление органических соединений

а) каталитическое окисление этилена до уксусной кислоты



б) синтез сахарной кислоты из глюкозы



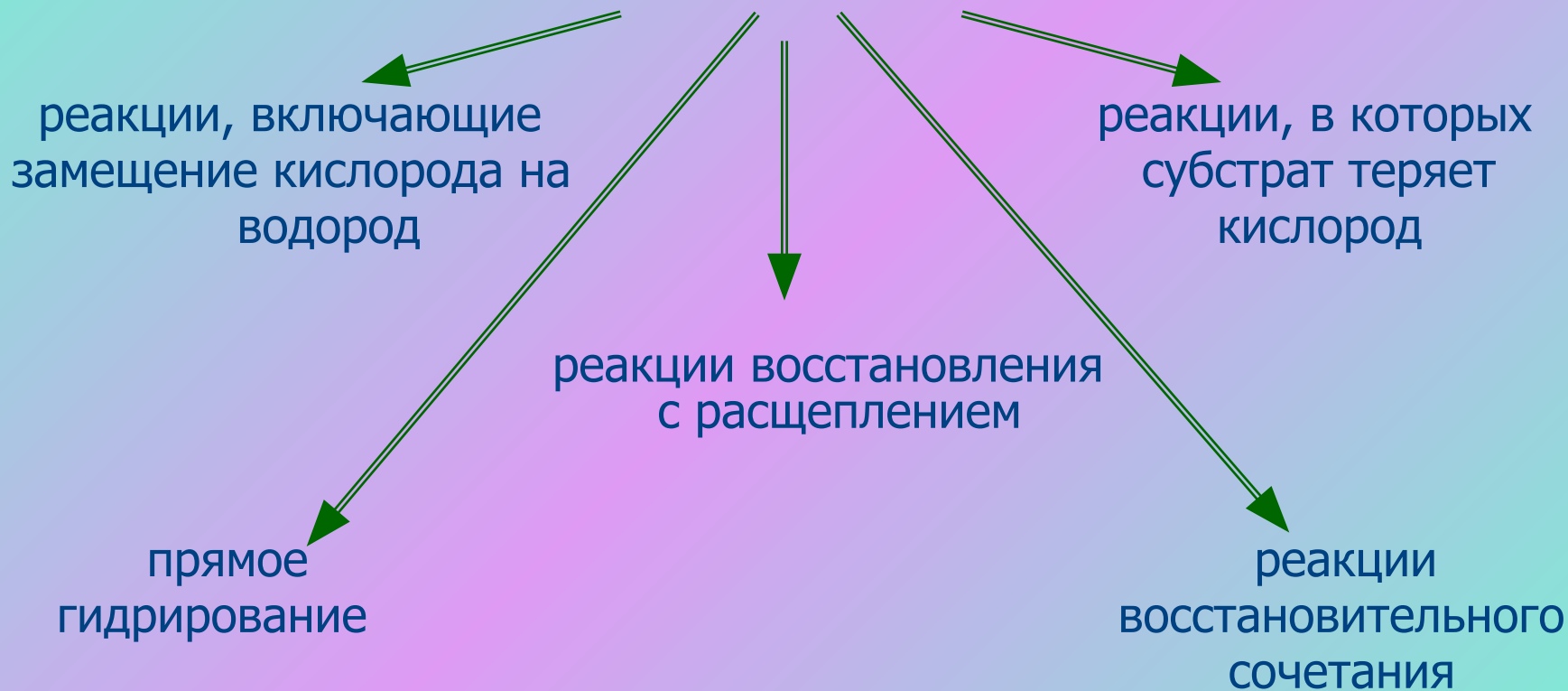
# Реакции восстановления

- 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).

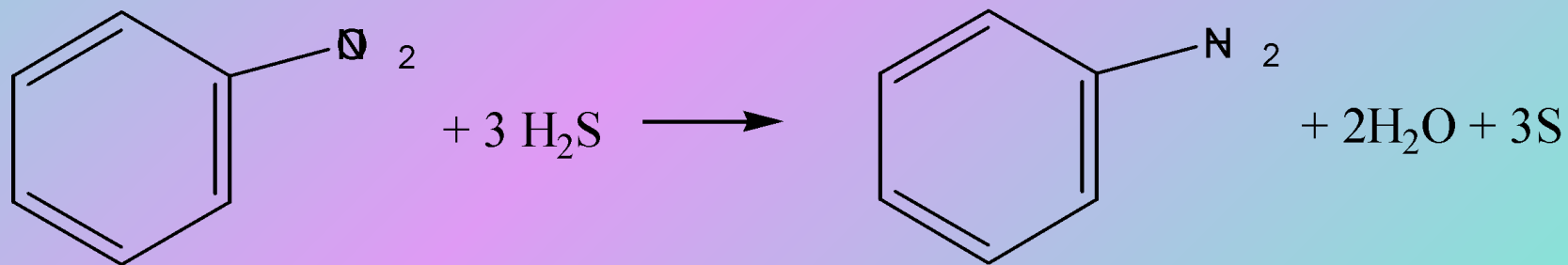


# Реакции восстановления (по типу изменения связей)



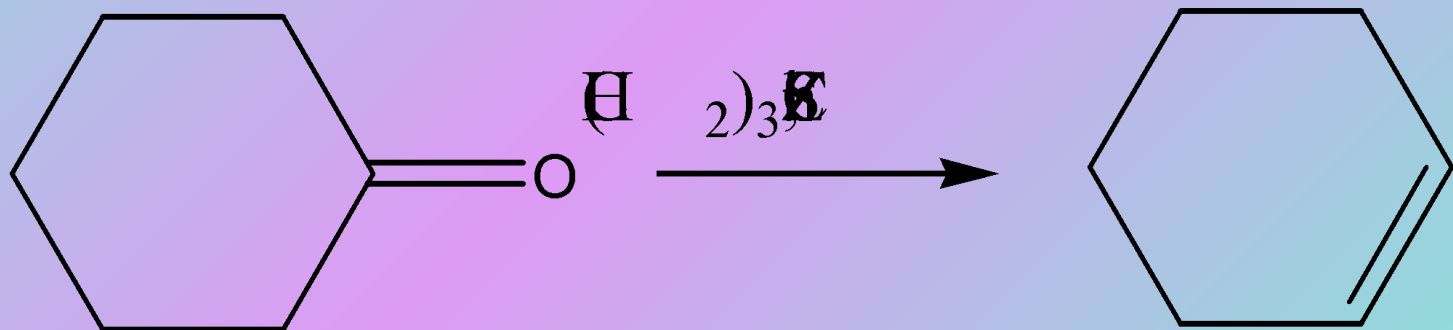
# Реакции восстановления

## Реакции, включающие замещение кислорода на водород



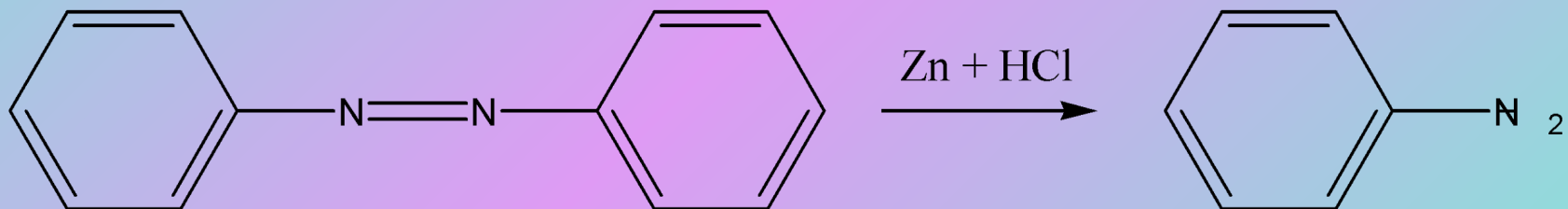
# Реакции восстановления

Реакции, в которых субстрат теряет кислород



# Реакции восстановления

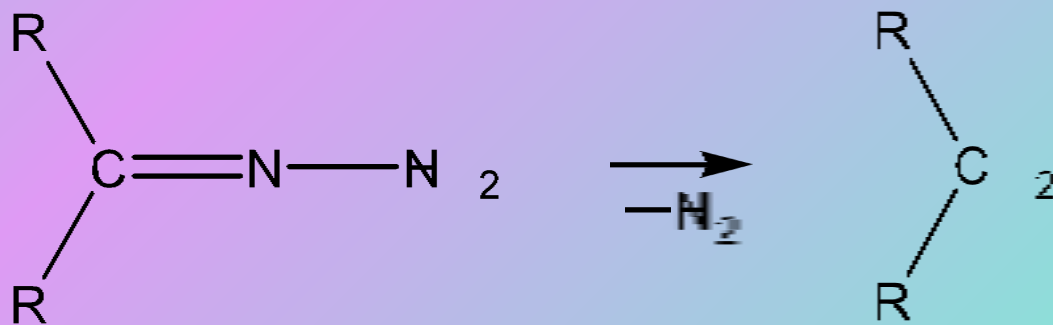
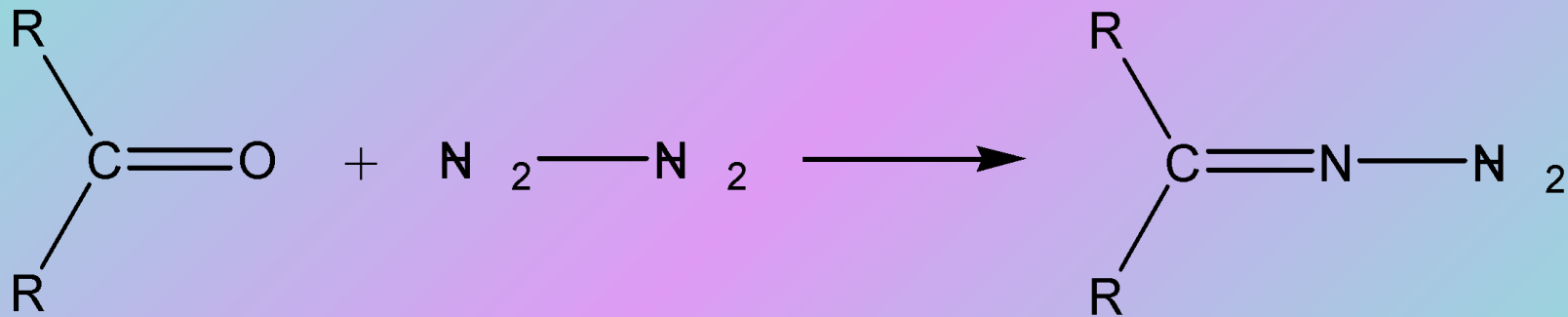
## Реакции восстановления с расщеплением





# Реакции восстановления

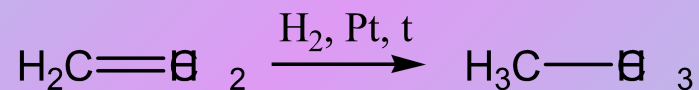
## Реакции восстановительного сочетания



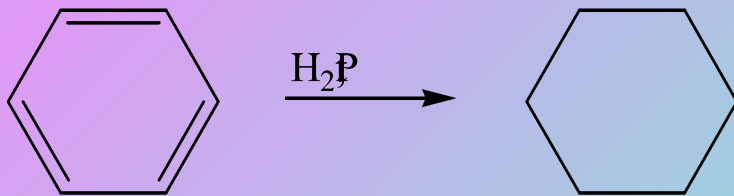
# Реакции восстановления

## Прямое гидрирование углеводородов

Восстановление алифатических углеводородов



Восстановление ароматических углеводородов



# Восстановители органических соединений

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



| Агрегатное состояние восстановителя | Восстановитель   | Природа восстановителя | Название процесса восстановления |
|-------------------------------------|--|------------------------|----------------------------------|
| <b>Жидкое</b>                       | $\text{RbCl}_3 + 3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, t^\circ$ | смешанная              | Гомогенный катализ               |
|                                     | $\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  | смешанная              | Водородом в момент выделения     |
|                                     | $\text{Na} + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  |                        |                                  |
|                                     | $\text{Zn} + \text{HCl},$  |                        |                                  |
|                                     | $\text{Zn} + \text{CH}_3\text{COOH}$   | 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 |



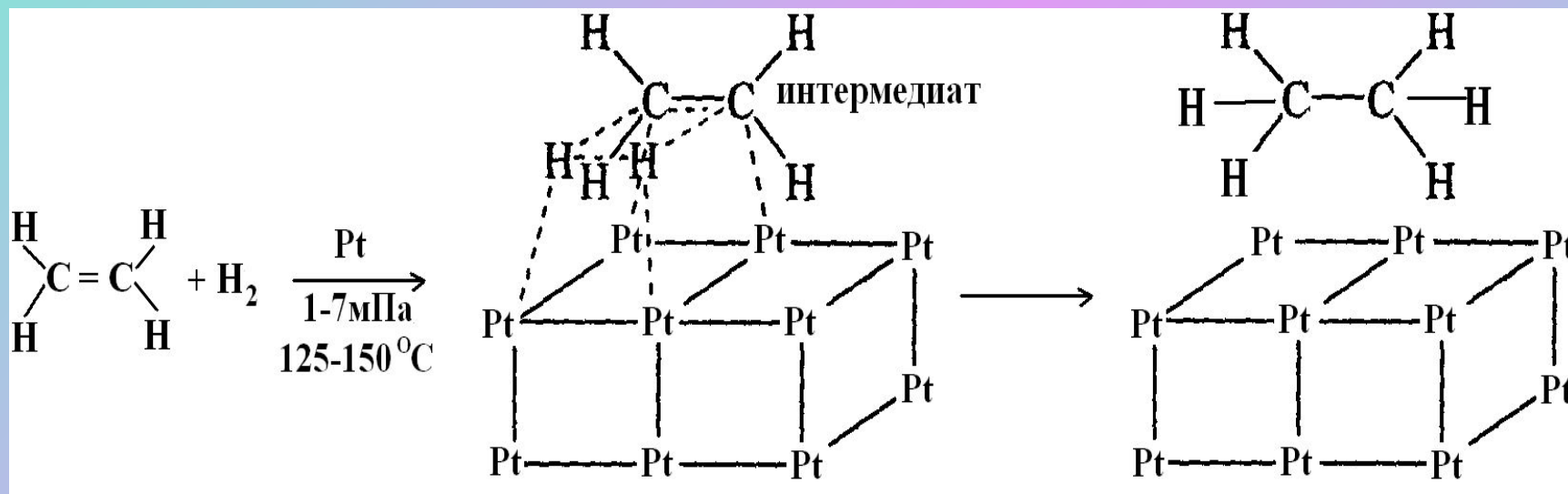
| Агрегатное состояние восстановителя | Восстановитель  | Природа восстановителя | Название процесса восстановления  |
|-------------------------------------|---|------------------------|---|
| <b>Жидкое</b>                       | $\text{H}_2\text{N-NH}_2$<br>$\text{H}_2\text{N-OH}$<br>$\text{H}_2\text{N-NH-C}_6\text{H}_5$ | органическая           | Восстановление гидразином<br>Восстановление гидроксиламином<br>Восстановление фенилгидразином |
| <b>Твердое</b>                      | $\text{LiAlH}_4$  | неорганическая         | Алюмогидридами щелочных металлов  |
|                                     | $\text{NaBH}_4$   |                        | Боргидридами щелочных металлов  |



# МЕХАНИЗМЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

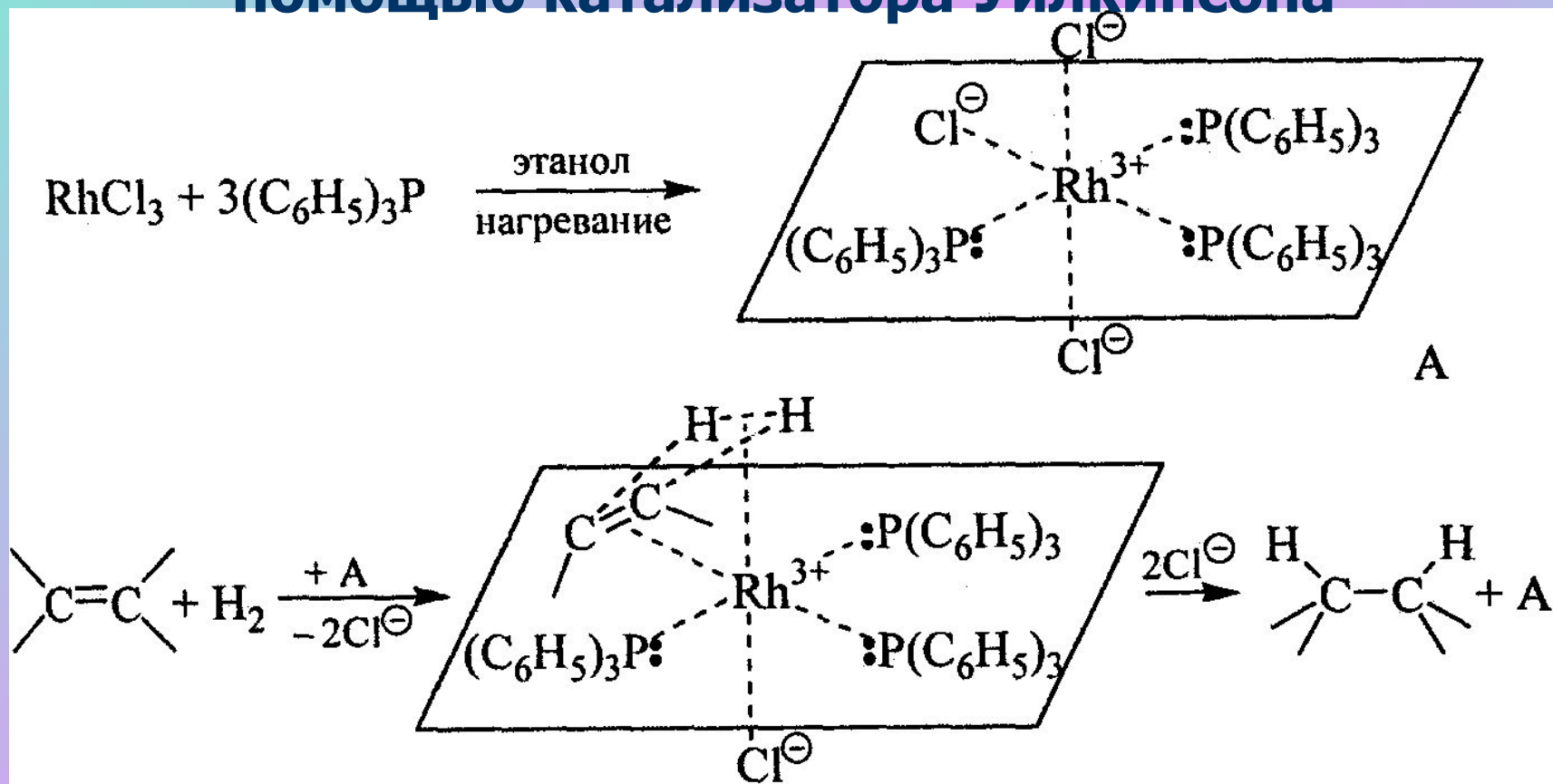


# Гетерогенное гидрирование



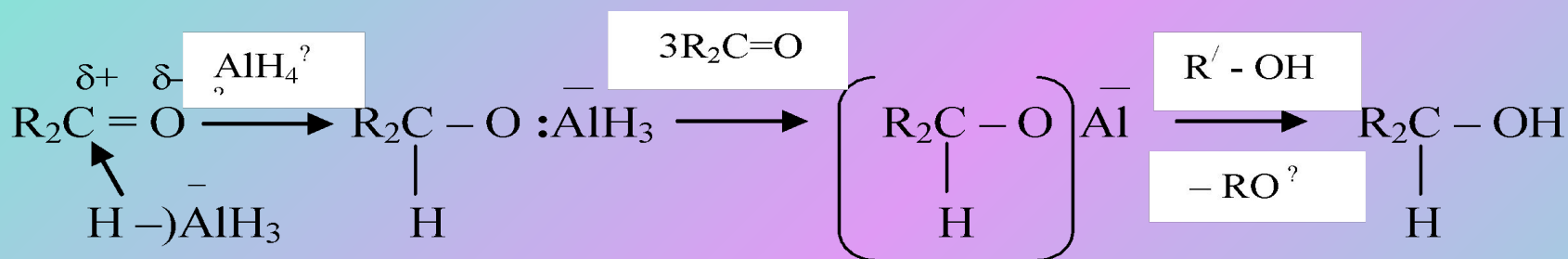
# Гомогенное гидрирование

Схема гомогенного гидрирования этилена с помощью катализатора Уилкинсона

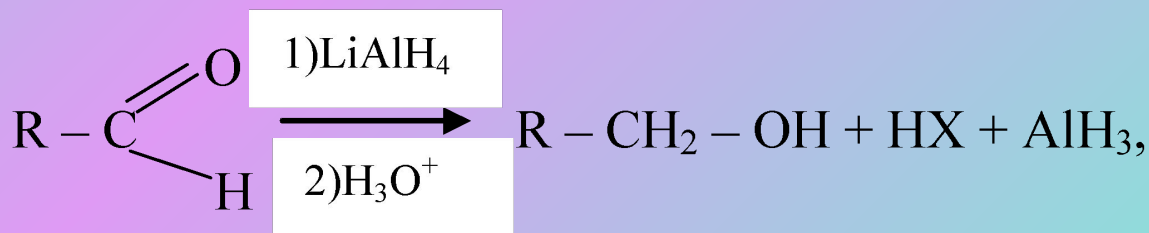




# Механизм восстановления литийалюминийгидридом (LiAlH<sub>4</sub>)



Производные карбоновых кислот восстанавливаются легче, чем сами кислоты:



где X = Hal, OR, OC(R)=O.



# Восстановление органических соединений амальгамами металлов

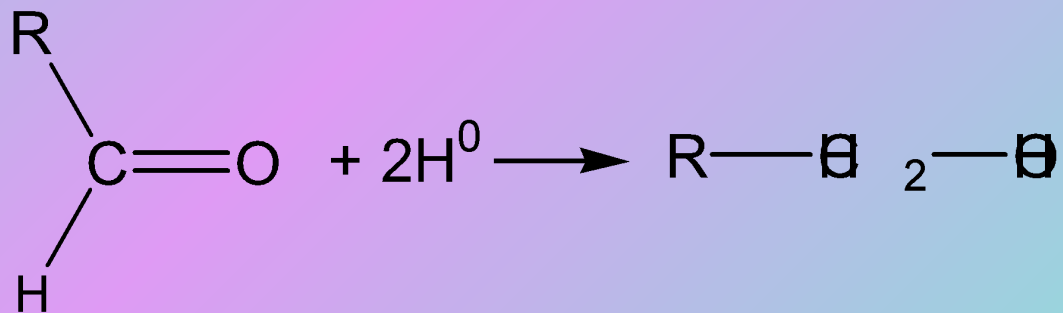
**Амальгамами** называют сплавы жидкой ртути с металлами – Zn, Co, Rb, Sn, Cu, Na, Ba. Их получают:

- 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.

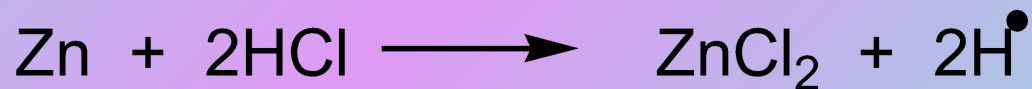
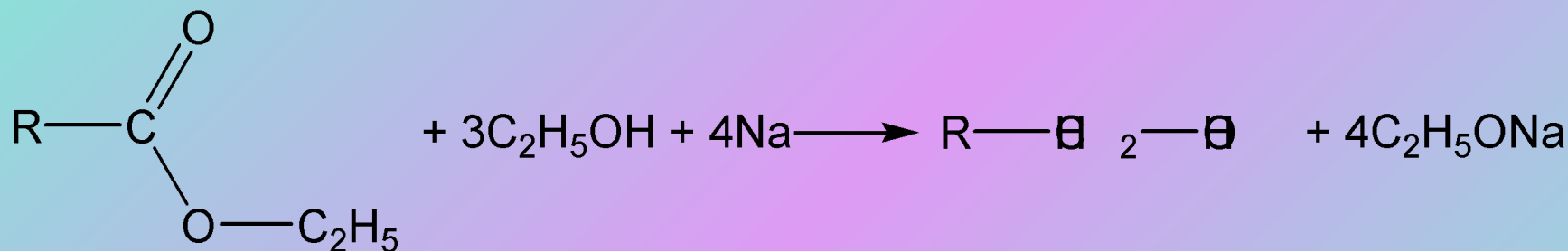
**Амальгамы могут оставаться жидкими или затвердевают**



# 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.

