

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



## «Думать легко, действовать трудно, а превратить мысль в действие — самая трудная вещь на свете» И. Гете

Окислительно-восстановительные реакции в органической химии представляют наибольший интерес, т.к. селективность перехода из одной степени окисления в другую сильно зависит от правильного выбора реагента и условий проведения реакций.

Но ОВР изучают в обязательном курсе химии недостаточно полно. Следует обратить особое внимание учащихся на окислительно-восстановительные процессы, происходящие с участием органических веществ. Это связано с тем, что окислительно-восстановительные реакции в контрольно-измерительных материалах ЕГЭ встречаются не только в заданиях С1 и С2, но и заданиях С3, представляющих цепочку превращений органических веществ.

В школьных учебниках часто окислитель записывают над стрелкой как [O]. Требованием к выполнению таких заданий на ЕГЭ является обязательное обозначение всех исходных веществ и продуктов реакции с расстановкой необходимых коэффициентов. Окислительно-восстановительные реакции традиционно важны, и в то же время изучение в 10 классе, в курсе «Органическая химия» вызывает у учащихся определенные трудности.



# С3. Задания этого блока проверяют знания по органической химии

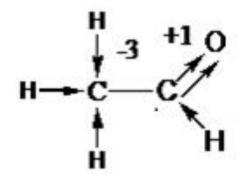
В цепочках превращений органических веществ в подавляющем большинстве заданий встречаются ОВР. Эксперт имеет право начислить балл только в том случае, если записано уравнение, а не схема реакции, т.е. верно расставлены коэффициенты. В реакциях с участием неорганических окислителей (перманганат калия, соединения хрома (VI), пероксид водорода и др.) сделать это бывает непросто без эпектронного баланся

$$H_{2}C = CH_{2} \xrightarrow{H_{2}O, \text{ Kat.}} X_{1} \xrightarrow{KMnO_{4} (H_{2}SO_{4})} CH_{3} - C \xrightarrow{[Ag(NH_{3})_{2}]OH} X_{2} \xrightarrow{NaOH, t^{\circ}} X_{3} \rightarrow CH_{4}.$$

# Определение степени окисления атомов в молекулах органических соединений

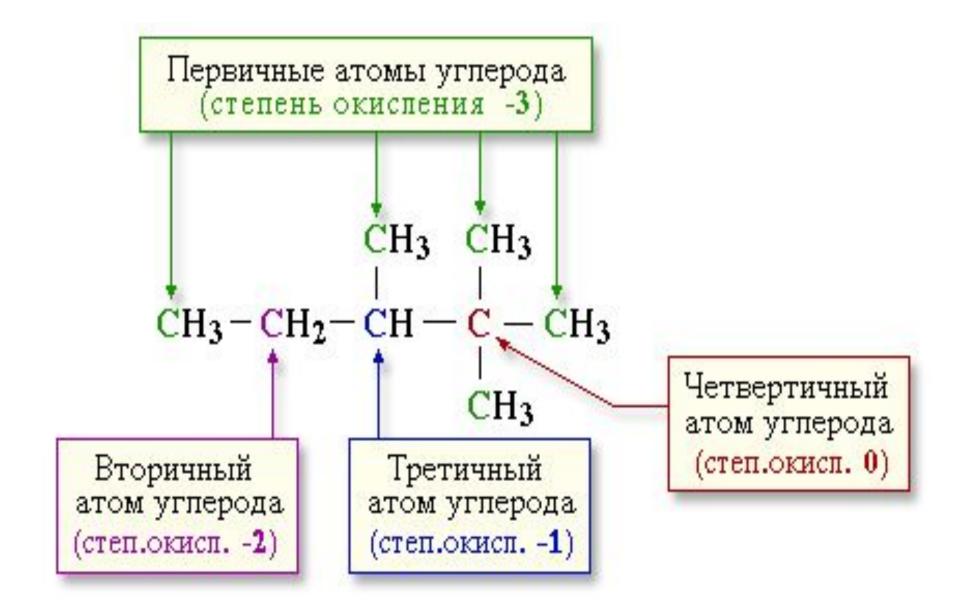
#### ПРАВИЛО:

СО (атома) = число связей с более ЭО атомами минус число связей с менее ЭО атомами.



### изменение степени окисления атомов углерода в молекулах органических соединений.

Класс	Степень окисления атома углерода							
органических соединений	-4/-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4
Алканы	CH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> —CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub> —CH—CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>   C H <sub>3</sub> —C —CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	-	-	-	-
Алкены	-	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> —CH=CH <sub>2</sub>		-	-	-	-
Алкины	-	-	CH=CH	CH <sub>3</sub> —C=CH	-	-	-	-
Спирты	-	-	H <sub>3</sub> C—CH <sub>2</sub> - OH	H <sub>3</sub> C—C H—CH <sub>3</sub>   OH	CH <sub>3</sub>     H <sub>3</sub> C—C —CH <sub>3</sub>     OH	-	-	-
Галогеналка ны	-	-	H <sub>3</sub> C—CH <sub>2</sub> —CI	H <sub>3</sub> C—C H—CH <sub>3</sub>   CI	CH <sub>3</sub>     H <sub>3</sub> C—C —CH <sub>3</sub>     CI	-	-	-
Альдегиды и кетоны	-	-	-	-	H <sub>3</sub> C—CH=O	H <sub>3</sub> C—COCH <sub>3</sub>	-	-
Карбоновые кислоты	-	-	-	-	-	-	H <sub>3</sub> C—COOH	-
Продукты полного окисления	-	-	-	-	-	-	-	CO <sub>2</sub>





- кратных связей (легко окисляются алкены, алкины, алкадиены);
- функциональных групп, способных легко окисляться (-OH, CHO, NH<sub>2</sub>);
- <u>активированных алкильных групп</u>, расположенных по соседству с кратными связями или бензольным кольцом (например, пропен может быть окислен до непредельного альдегида акролеина, окисление толуола до бензойной кислоты перманганатом калия в кислой среде);
- наличие атомов водорода при атоме углерода, содержащем функциональную группу.

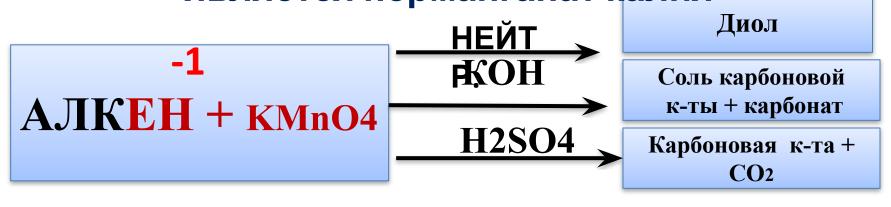
#### 1.МЯГКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Для мягкого окисления органических соединений (спиртов, альдегдов, непредельных соединений) используются соединения хрома (VI) – оксид хрома (VI),  $CrO_3$ , дихромат калия  $K_2Cr_2O_7$  и др. Как правило, окисление проводится в кислой среде, продуктами восстановления являются соли хрома (III), например:

$$3\text{CH}_{3}-\text{CHO} + \text{K}_{2}\text{Cr}_{2}\text{O}_{7} + 4\text{H}_{2}\text{SO}_{4} \rightarrow 3\text{CH}_{3}-\text{COOH} + 4\text{K}_{2}\text{SO}_{4} + \text{Cr}_{2}(\text{SO}_{4})_{3} + 4\text{H}_{2}\text{O} \\ \text{t} \\ 3\text{CH}_{3}-\text{CH}_{2}\text{OH} + 2\text{K}_{2}\text{Cr}_{2}\text{O}_{7} + 8\text{H}_{2}\text{SO}_{4} \rightarrow 3\text{CH}_{3}-\text{COOH} + 2\text{K}_{2}\text{SO}_{4} + 2\text{Cr}_{2}(\text{SO}_{4})_{3} + 11\text{H}_{2}\text{O} \\ \text{COOH} + 2\text{K}_{2}\text{COOH} + 2\text{C}_{2}\text{COOH} + 2\text{C}_{2}\text{COOH}$$

При окислении спиртов дихроматом калия на холоду окисление можно остановить на стадии образования альдегида, при нагревании же образуются карбоновые кислоты:

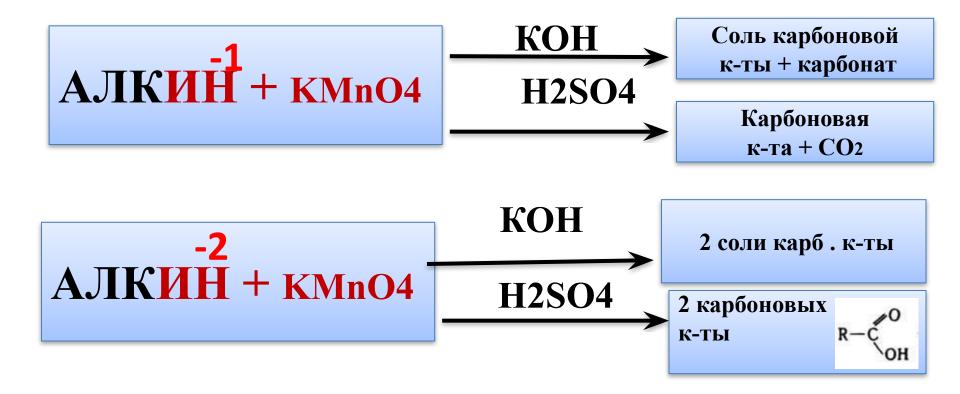
2.Значительно более сильным окислителем является перманганат калия





$$R-CH=CH-CH_2-R'+KMnO_4+H_2SO_4\xrightarrow{t^0C} \longrightarrow$$

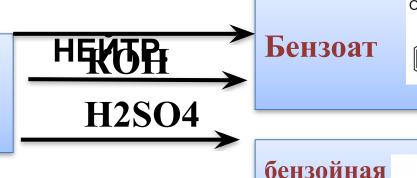
$$R-COOH+R'-CH_2-COOH+K_2SO_4+MnSO_4+H_2O$$



$$C_2H_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2CO_2 + 2MnSO_4 + 4H_2O + K_2SO_4$$

 $5CH_{3}C \equiv CH + 8KMnO_{4} + 12H_{2}SO_{4} = 5CH_{3}COOH + 5CO_{2} + 8MnSO_{4} + 4K_{2}SO_{4} + 12H_{2}O$ 





кислота

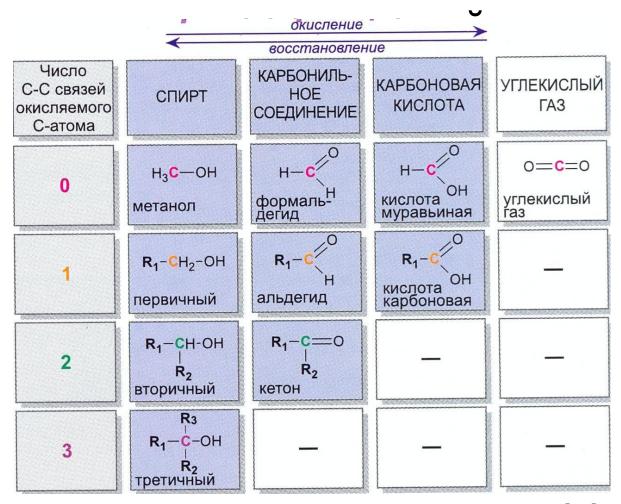
∠O⁻Na⁺

 $5C_{6}H_{5}-CH_{3}+6 KMnO_{4}+H_{2}SO_{4} \square 5C_{6}H_{5}COOH+6MnSO_{4}+K_{2}SO_{4}+14H_{2}O$ 

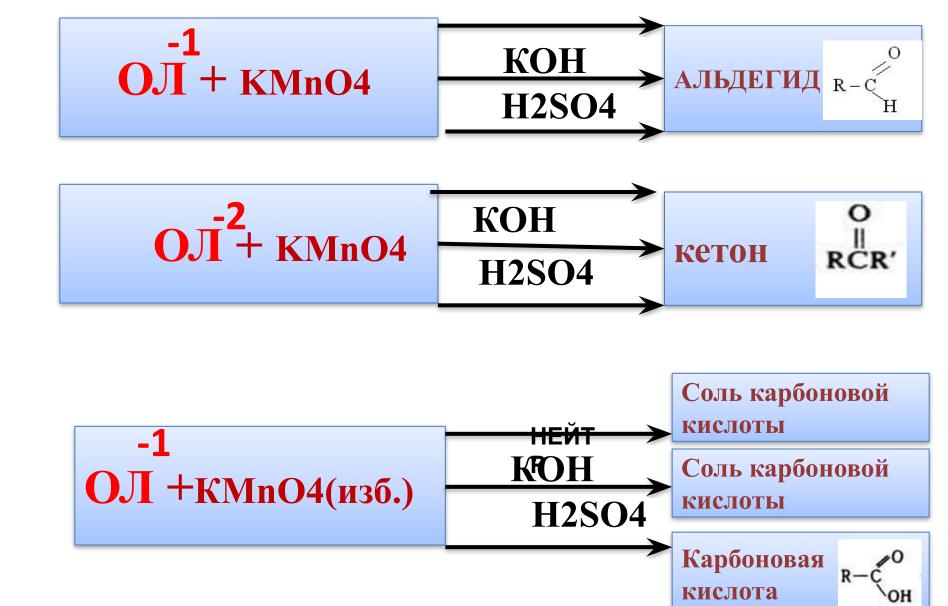
 $C_6H_5CH_3 + 2KMnO_4 \square C_6H_5COOK + 2MnO_2 + KOH + H_2O$ 

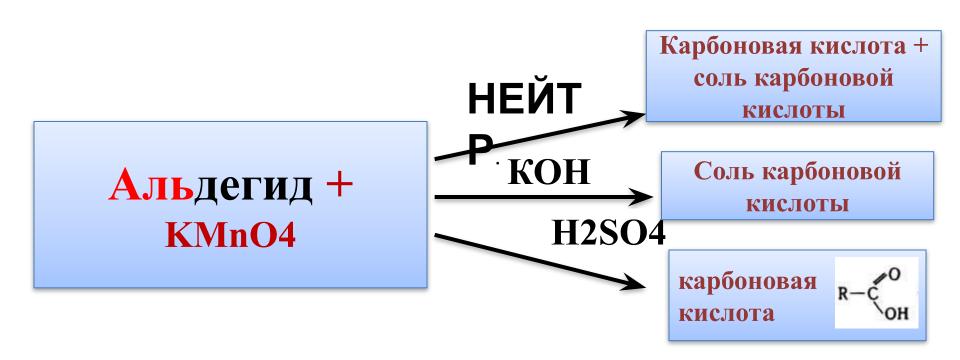
 $C_6H_5CH_2CH_3 + 4KMnO_4 \square C_6H_5COOK + K_2CO_3 + 2H_2O + 4MnO_2 + KOH$ 

## Окислительно-восстановительные свойства кислородсодержащих



Окислителями спиртов чаще всего являются оксид меди (II) или перманганат калия, а окислителями альдегидов и кетонов - гидроксид меди (II), аммиачный раствор оксида серебра и другие окислители





 $3CH_3CHO + 2KMnO_4 = CH_3COOH + 2CH_3COOK + 2MnO_2 + H_2O$ 



Альдегиды – довольно сильные восстановители, и поэтому легко окисляются различными окислителями

 $CH_{3}CHO + 2[Ag(NH_{3})_{2}]OH \square$  $CH_{3}COONH_{4} + 2Ag + H_{2}O + 3NH_{3}$ 

#### Алгоритм подбора

Поскольку в задако эфформыци стания в задако эфформыци стания уравнений электронного баланса, подбирать коэффициенты удобно методом подстрочного баланса – упрощенным способом баланса электронного.

1. Составляется схема ОВР. Например, для окисления толуола до бензойной кислоты подкисленным раствором перманганата калия схема реакции такова:

$$\mathbf{C_6H_5\text{-}CH_3} + \mathbf{KMnO_4} + \mathbf{H_2SO_4} \rightarrow \mathbf{C_6H_5\text{-}COOH} + \mathbf{K_2SO_4} + \mathbf{MnSO_4} + \mathbf{H_2O}$$

2. Указываются с.о. атомов. С.о. атома углерода определяется по приведенному выше способу.

$$C_6H_5-C^{-3}H_3+KMn^{+7}O_4+H_2SO_4\rightarrow C_6H_5-C^{+3}OOH+K_2SO_4+Mn^{+2}SO_4+H_2O_4$$

3. Число электронов, отданных атомом углерода (6), записывается как коэффициент перед формулой окислителя (перманганата калия):

4. Число электронов, принятых атомом марганца (5), записывается как коэффициент перед формулой восстановителя (толуола):

$${}^{5}C_{6}H_{5}-C^{-3}H_{3}+6KMn^{+7}O_{4}+H_{2}SO_{4}\rightarrow C_{6}H_{5}-C^{+3}OOH+K_{2}SO_{4}+Mn^{+2}SO_{4}+H_{2}O$$

5. Важнейшие коэффициенты на месте. Дальнейший подбор не составляет труда:

$$5C_6H_5-CH_3+6KMnO_4+9H_2SO_4 \rightarrow 5C_6H_5-COOH+3K_2SO_4+6MnSO_4+$$

#### Пример тестового задания(С3)

1. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

2. Альдегиды легко окисляются до карбоновых кислот, в том числе таким сильным окислителем, как перманганат калия в кислой среде.

$$\begin{array}{lll} \text{CH}_{3}\text{CHO} \ + \ \text{KMnO}_{4} \ + \ \text{H}_{2}\text{SO}_{4} \ \rightarrow \ \text{CH}_{3}\text{COOH} \ + \ \text{K}_{2}\text{SO}_{4} \ + \ \text{MnSO}_{4} \ + \ \text{H}_{2}\text{O} \\ \text{CH}_{3}\text{C}^{+1}\text{H} \ O \ + \ \text{KMn}^{+7}\text{O}_{4} \ + \ \text{H}_{2}\text{SO}_{4} \ \rightarrow \ \text{CH}_{3}\text{-}\text{C}^{+3}\text{OOH} \ + \ \text{K}_{2}\text{SO}_{4} \ + \ \text{Mn}^{+2}\text{SO}_{4} \ + \ \text{H}_{2}\text{O} \end{array}$$

$$5 \text{ CH}_3 \text{CHO} + 2 \text{ KMnO}_4 + 3 \text{ H}_2 \text{SO}_4 \rightarrow 5 \text{ CH}_3 \text{COOH} + \text{ K}_2 \text{SO}_4 + 2 \text{ MnSO}_4 + 3 \text{ H}_2 \text{O}_4$$

 Для выполнения следующего звена цепочки необходимо оценить вещество X₂ с двух позиций: во-первых, оно в одну стадию образуется из уксусной кислоты, во-вторых, из него можно получить метан. Это вещество – ацетат щелочного металла. Записываются уравнения третьей и четвертой реакций.

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$
 сплавление

- 4.  $CH_3COONa + NaOH \longrightarrow CH_4 + Na_2CO_3$
- 5.Условия протекания следующей реакции (свет) однозначно указывают на ее радикальный характер. С учетом указанного соотношения реагентов (эквимолярное) записывается уравнение последней реакции:

$$\begin{array}{c} hv \\ \mathrm{CH_4} + \mathrm{Cl_2} & \longrightarrow \mathrm{CH_3CI} + \mathrm{HCI} \end{array}$$



- http://reshuege.ru/ (Решу ЕГЭ)
- http://4ege.ru/himiya/4181-demoversiya-ege-po-himi i-2014.html (ЕГЭ портал)
- <a href="http://www.alleng.ru/edu/chem3.htm">http://www.alleng.ru/edu/chem3.htm</a>
  (Образовательные ресурсы Интернета Химия)
- <a href="http://ege.yandex.ru/">http://ege.yandex.ru/</a> (онлайн-тесты)

