

Государственное автономное учреждение  
дополнительного профессионального образования специалистов  
(повышения квалификации)  
«Смоленский областной институт развития образования»

Е.В. Миренкова

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ  
РЕАКЦИИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Методическое пособие для учителей химии

Смоленск  
2013

УДК 547  
ББК 4.223.5

C23

*Рецензенты:*

**Т.С. Алфимцева**, заслуженный учитель РФ, учитель химии МБОУ гимназии эстетического профиля г. Смоленска;

**Е.Е. Буренина**, старший преподаватель кафедры методики преподавания предметов естественно-математического цикла ГАУ ДПОС «СОИРО»

**Миренкова Е.В.**

Окислительно-восстановительные реакции в органической химии. – Смоленск: ГАУ ДПОС «СОИРО», 2013. – 40 с.

В пособии рассматриваются подходы к определению степеней окисления элементов в органических соединениях и способы расстановки коэффициентов в окислительно-восстановительных уравнениях реакций с их участием. Приведены схемы типичных окислительно-восстановительных процессов, облегчающие прогнозирование продуктов реакций. Рассмотрены многочисленные примеры конкретных окислительно-восстановительных взаимодействий.

Методическое пособие адресовано учителям химии общеобразовательных учреждений, учреждений НПО и СПО. Особенno полезно оно будет тем, кто готовит учащихся к сдаче ЕГЭ.

**ISBN 978-5-905935-03-9**

© Миренкова Е.В., 2013  
© ГАУ ДПОС «СОИРО», 2013

## Введение

Химические реакции с участием органических соединений окружают нас повсюду. И огромное их множество по своей сути являются окислительно-восстановительными. Всем известны реакции горения, или полного окисления органических веществ: в лабораторной спиртовке горит этиловый спирт, дома на кухне сгорает природный газ, в двигателях машин происходит окисление бензина, и пр. Получение красителей, лекарственных веществ, пластмасс и других нужных человеку органических соединений базируется на окислительно-восстановительных реакциях. В зеленых частях растений под воздействием солнечного света протекают процессы фотосинтеза, в результате которых происходит постепенное восстановление углекислого газа до глюкозы. В процессе дыхания живых организмов идет постепенное окисление органических веществ и высвобождение энергии, необходимой для жизнедеятельности. Важные в практическом отношении качественные реакции (реакции, с помощью которых можно распознать вещества) на непредельные углеводороды, ароматические соединения, альдегиды, кетоны, и др. – представляют собой окислительно-восстановительные процессы. Таким образом, значимость окислительно-восстановительных реакций с участием органических веществ не вызывает сомнений.

Тем не менее, окислительно-восстановительные реакции в органической химии являются наименее изученными среди реакций других типов. Это связано с их высокой сложностью. Процессы протекают многостадийно, с образованием целого ряда промежуточных соединений. Переноса электронов при этом, как правило, не происходит, изменяется лишь полярность химических связей.

Ввиду важности и широкой распространенности окислительно-восстановительных реакций с участием органических веществ, несмотря на их специфические особенности, уделяется все большее внимание как в науке химии, так и в процессе постижения ее основ.

Образовательные стандарты последнего поколения не содержат обязательный минимум содержания образования, но определяют требования к результатам освоения образовательных программ. Обеспечить достижение планируемых результатов, соответствующих требованиям ФГОС, невозможно без знакомства школьников с окислительно-восстановительными процессами. При этом происходит усвоение фундаментальных химических (окислитель, восстановитель, процессы окисления и восстановления, электронные баланс и пр.) и межпредметных (реакция, круговорот веществ, всеобщий закон сохранения и пр.) понятий, а при их овладении формируются как специфические

*предметные умения* (расставлять степени окисления, определять окислитель и восстановитель, составлять электронный баланс и др.), так и *универсальные учебные действия* (давать определение понятий, осуществлять их классификацию, устанавливать причинно-следственные связи и др.). Одновременно происходит становление *личностных характеристик* школьника: активное и целенаправленное познание мира, владение основами научных методов познания, способность осуществлять разнообразные виды деятельности.

Одним из инструментов контроля и оценки результатов освоения образовательной программы являются государственная итоговая аттестация (ГИА) и единый государственный экзамен (ЕГЭ). В структуре ГИА задание В2 проверяет усвоение первоначальных сведений об органических веществах. На этом уровне от школьников не требуется самостоятельное оформление уравнений реакций с участием органических соединений, однако они должны уметь выбрать из перечисленных процессов верные. Самые сложные испытания подстерегают тех учащихся, которые выбрали ЕГЭ по химии. Контрольные измерительные материалы проверяют как усвоение элементов предметного содержания, так и овладение определенными умениями и способами действий. Обобщенный план варианта КИМ 2012 года по химии включает проверку содержательной и функциональной базы по органической химии на всех трех уровнях: базовом (часть А), повышенном (часть В) и высоком (часть С). Умения ориентироваться в химических превращениях органических соединений проверяют задания А14–А19, А25, А25; В2, В6–В8, С1, С3, С5. Особенno сложным среди перечисленных является задание С3 – на составление уравнений реакций, подтверждающих взаимосвязь органических соединений различных классов (цепочка переходов). Среди зашифрованных превращений, как правило, одно представляет собой сложный окислительно-восстановительный процесс. Экзаменуемому недостаточно изобразить схему превращения, как это чаще всего отображается в школьных учебниках. От него требуется запись полного уравнения реакции и расстановкой всех коэффициентов.

В предлагаемом методическом пособии рассмотрены различные приемы определения степеней окисления элементов в органических соединениях; приведены схемы окислительно-восстановительных реакций, иллюстрирующих генетическую связь органических веществ; показаны различные способы расстановки коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях с их участием; приведены многочисленные примеры конкретных взаимодействий.

Пособие предназначено для учителей химии. Может быть рекомендовано и школьникам старших классов, готовящимся к сдаче ЕГЭ.

## Степень окисления и ее определение в органических веществах

Прежде чем начинать рассмотрение окислительно-восстановительных реакций с участием органических веществ, необходимо четко определиться с центральным понятием - понятием степени окисления. Словосочетание «степень окисления» в настоящее время является наиболее употребимым, его синонимы – «окислительное число», «состояние окисления», «степень окисленности», «электрохимическая валентность», «электровалентность».

Существуют различные определения этого понятия:

**степень окисления** – это численная величина электростатического заряда, приписываемого атому в молекуле в предположении, что электронные пары, осуществляющие связь, полностью смещены в сторону более электроотрицательных атомов [2, с. 346];

**степень окисления** – условный показатель, характеризующий заряд атома в соединениях. В молекулах с ионной связью совпадает с зарядом иона. Например, в хлориде натрия  $\text{NaCl}$  степень окисления натрия +1, хлора -1. В ковалентных соединениях за степень окисления принимают заряд, который получил бы атом, если бы все пары электронов, осуществляющие химическую связь, были целиком перенесены к более электроотрицательным атомам. Например, в  $\text{HCl}$  степень окисления водорода +1, хлора -1 [3, с. 1499];

**степень окисления** – условный электростатический заряд атома в химическом соединении, который находят, считая химические связи в соединении чисто ионными [10, с. 428].

Существенным во всех определениях является то, что понятие степени окисления является *условным, формальным*. Это *вспомогательная, воображаемая* величина. Она вычисляется, исходя из определенных допущений. Однако понятие весьма полезно, и им пользуются в органической химии.

Итак, *степень окисления – это условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что оно состоит только из ионов*. Или: *это тот электрический заряд, который возник бы на атоме, если бы электронные пары, которыми он связан с другими атомами в соединении, перешли к более электроотрицательным атомам, а электронные пары, принадлежащие одинаковым атомам, были бы между ними поделены*.

Степень окисления может иметь *отрицательное, положительное и нулевое* значение, а также быть *дробной* величиной. Ее значение указывают знаком и числом сверху над символом элемента.

При определении степеней окисления пользуются следующими

**правилами:**

- 1) степени окисления атомов в простых веществах равны нулю;
- 2) алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле всегда равна нулю;
- 3) сумма всех степеней окисления атомов в сложном ионе равна заряду этого иона.

Понятие степени окисления нельзя отождествлять с понятием валентности. Валентность измеряется числом ковалентных химических связей, в том числе возникших и по донорно-акцепторному механизму.

Некорректно говорить о валентности атомов в соединениях, в которых отсутствуют ковалентные связи. В этих случаях уместно использовать понятие степени окисления. В неорганической химии во многих случаях валентность атома теряет определенность: ее числовое значение зависит от знания химического строения соединения. По формулам большинства неорганических соединений можно судить лишь о степени окисления элементов, а не об их валентности. Поэтому *в неорганической химии предпочтительнее применять понятие степени окисления, а в органической химии – валентности*. Это оправдано тем, что большинство неорганических соединений имеет немолекулярное строение, а большинство органических — молекулярное.

В некоторых соединениях численные значения валентности и степени окисления элементов совпадают, но далеко не всегда. Так, например, во всех органических соединениях валентность углерода равна четырем (это одно из основных положений теории строения органических веществ), в то время как степень его окисления может быть различной: от -4 до +4. В метане  $\text{CH}_4$  -4, в молекуле метилового спирта  $\text{CH}_3\text{OH}$  степень окисления атома углерода равна -2 ( $\text{C}^{-2}\text{H}_3^{+1}\text{O}^{-2}\text{H}^{+1}$ ), в формальдегиде  $\text{HCHO}$  0, в муравьиной кислоте  $\text{HCOOH}$  +2, в молекуле углекислого газа  $\text{CO}_2$  +4.

Степень окисления зачастую не совпадает с фактическим числом электронов, которые участвуют в образовании связей (тот же пример с атомом углерода в метаноле).

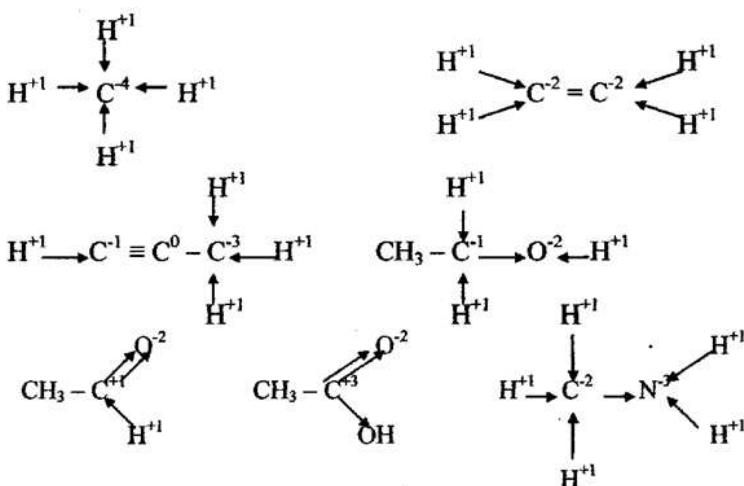
Истинные заряды атомов в соединениях, определенные экспериментальным путем, также не совпадают со степенями окисления этих элементов. Например, заряды атомов водорода и хлора в молекуле хлороводорода  $\text{HCl}$  в действительности равны соответственно +0,17 и -0,17, а их степени окисления соответственно +1 и -1. В кристаллах сульфида цинка  $\text{ZnS}$  заряды атомов цинка и серы равны соответственно +0,86 и -0,86, а приписываемые степени окисления +2 и -2 [9, с. 56].

Несмотря на утверждения о формальности понятия «степень окисления», о том, что оно часто малопродуктивно для использования

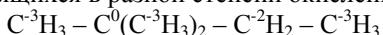
в органической химии ввиду незначительной полярности связей между атомами, участвующими в реакции, в случае расстановки коэффициентов в окислительно-восстановительных процессах с участием органических веществ это понятие незаменимо.

Для определения степени окисления атомов углерода в органических молекулах можно использовать разные приемы и подходы [1, 7, 10, 11, 14].

Наиболее продуктивный, на наш взгляд, следующий подход [1]. Нужно изобразить структурную формулу соединения и стрелками указать смещение электронной плотности к более электроотрицательным атомам. Направление одной стрелки в сторону от атома означает «потерю» одного электрона; направление стрелки к атому соответствует «приобретению» электрона. Если атом связан с себе подобными (углерод – углерод), то условно допускают, что перераспределения зарядов между ними не происходит. В соответствии с этим легко вычисляются степени окисления каждого элемента в соединениях, например:



Следует учитывать тот факт, что молекулы органических соединений могут содержать несколько атомов углерода, как правило находящихся в разной степени окисления:



Для вычисления степеней окисления элементов можно воспользоваться и правилом о равенстве суммы степеней окисления всех элементов в частице заряду частицы:



$$2x + 4 \cdot 1 = 0; x = -2.$$



$$3x + 8 = 0; x = -8/3.$$

С помощью этого приема определяют усредненное значение степеней окисления всех атомов углерода; оно часто бывает дробным. Такой подход оправдан, если в ходе реакции в органическом веществе разрушаются все химические связи (горение, полное разложение).

Используют также подход, при котором атомам углерода в молекуле приписывают различные степени окисления в зависимости от числа связей, образованных с элементом более электроотрицательным, чем водород. В этом случае функциональные производные располагают в порядке возрастания их степени окисления. Так, насыщенные углеводороды относят к нулевой группе (приблизительная степень окисления -4),  $R_2C=CR_2$ ,  $ROH$ ,  $RCl$  и  $RNH_2$  – к первой (-2),  $RC\equiv CR$ ,  $R_2CO$  и  $R_2CCl_2$  – ко второй (0),  $RCOOH$ ,  $RC\equiv CCl$ ,  $RCONH_2$  и  $RCCl_3$  – к третьей (+2),  $RCN$ ,  $CCl_4$  и  $CO_2$  – к четвертой (+4) (10, с. 429).

Существуют и другие методы определения степеней окисления элементов в соединениях.

## Теория окислительно-восстановительных реакций в органической химии

Основные положения теории **окислительно-восстановительных реакций (ОВР)** полностью применимы и к области органической химии.

Важнейшие понятия, которыми оперируют при этом, следующие: окислительно-восстановительные реакции, процессы окисления и восстановления, окислители и восстановители.

К *окислительно-восстановительным реакциям* (реакциям окисления-восстановления) относят реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

Первоначально окислением называли только реакции веществ с кислородом (например, горение метана; обжиг пирита и пр.). К восстановительным процессам относили те, в ходе которых вещество обеднялось кислородом, он отщеплялся (например, превращение  $\text{CrO}_3$  в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). С введением в химию электронных представлений понятие окислительно-восстановительных реакций было распространено и на процессы, в ходе которых кислород не участвует.

*Окислением* называется процесс *отдачи* атомом, молекулой или ионом электронов. Степени окисления при этом повышаются.

*Восстановлением* называется процесс *присоединения* электронов атомом, молекулой или ионом. Степень окисления при этом понижается.

Далеко не всегда в ходе ОВР происходит истинное перемещение электронов. Изменение степени окисления может быть связано с оттягиванием электронов, смещением электронной плотности связи. Однако условно говорят о переходе электронов. Но в любом случае при окислении соединений степень окисления элементов возрастает, при восстановлении – понижается.

В *органической химии* *окисление* рассматривают как процесс, при котором в результате перехода электронов от органического соединения к окислителю возрастает число (или кратность) кислородсодержащих связей ( $\text{C} - \text{O}$ ,  $\text{N} - \text{O}$ ,  $\text{S} - \text{O}$ , и т.п.), либо уменьшается число водородсодержащих связей ( $\text{C} - \text{H}$ ,  $\text{N} - \text{H}$ ,  $\text{S} - \text{H}$  и т.п.), например,  $\text{RCHO} \rightarrow \text{RCOOH}$ ;  $\text{R}_2\text{CHCHR}_2 \rightarrow \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ . При восстановлении органических соединений в результате приобретения электронов происходят обратные процессы, например:  $\text{R}_2\text{CO} \rightarrow \text{R}_2\text{CH}_2$ ;  $\text{RSO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{RSO}_2\text{H}$  [10].

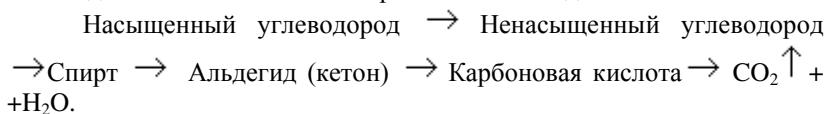
То есть окисление атомов углерода – это процесс, в результате которого они обедняются электронами, а восстановление – процесс,

в результате которого атомы углерода обогащаются электронами. Условно можно принять, что для атома углерода «потеря» одного атома водорода равносечна отщеплению оного электрона, присоединение - присоединению электрона. Присоединение к углероду электроотрицательных атомов и групп атомов, таких, как Cl, Br, -OH, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, означает потерю одного электрона; приобретение одного атома кислорода - отщепление двух электронов, а отщепление атома кислорода от молекулы органического соединения равносильно присоединению двух электронов.

Поясним на примере: CH<sub>4</sub> → CH<sub>3</sub>OH. Молекула метана потеряла один атом водорода (-1e<sup>-</sup>) и присоединила одну OH-группу (-1e<sup>-</sup>), то есть атом углерода в результате преобразований молекулы потерял два электрона. Следовательно, степень окисления атома углерода повысилась на 2. С ним произошел процесс окисления.

В большинстве случаев окислительные процессы, рассматриваемые в школьном (и вузовском) курсе органической химии, сводятся к присоединению атомов кислорода или отщеплению атомов водорода (дегидрирование); восстановительные же реакции заключаются в присоединении атомов водорода (гидрирование) или отщеплении атомов кислорода.

Последовательное окисление органических веществ можно представить в виде следующей цепочки, включающей наиболее значимые для школьников классы органических соединений:



В данной схеме отражается генетическая связь между классами органических соединений, реализуемая как ряд окислительно-восстановительных реакций. Завершают схему продукты полного окисления (горения) любого из представителей классов органических веществ.

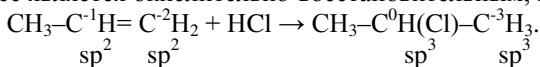
Конкретный пример:  
C<sup>-3</sup>H<sub>3</sub>-C<sup>-3</sup>H<sub>3</sub> (этан) → C<sup>-2</sup>H<sub>2</sub>=C<sup>2</sup>H<sub>2</sub> (этилен) → C<sup>-3</sup>H<sub>3</sub>-C<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>-OH (этиловый спирт) → C<sup>-3</sup>H<sub>3</sub>-C<sup>+1</sup>HO (уксусный альдегид) → CH<sub>3</sub>-C<sup>+3</sup>OOH (уксусная кислота) → C<sup>+4</sup>O<sub>2</sub> (углекислый газ).

Частицы, отдающие электроны, называются *восстановителями*. Во время реакций они окисляются. Частицы, присоединяющие электроны – *окислители*. В ходе реакций они восстанавливаются.

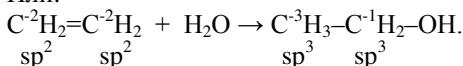
Окисление всегда сопровождается восстановлением, и наоборот. То есть окислительно-восстановительные реакции представляют собой единство двух противоположных процессов – окисления и вос-

становления. Число электронов, отдаваемых восстановителем, равно числу электронов, присоединяемых окислителем. Процессы окисления и восстановления можно отобразить с помощью уравнений реакций.

Все химические реакции сопровождаются перестройкой электронных оболочек атомов реагирующих веществ. Подтверждением этому служит изменение валентного состояния атомов углерода. В некоторых случаях суммарный эффект изменения степеней окисления атомов углерода в ходе химического процесса равен 0, однако процесс является окислительно-восстановительным, например:



Или:



То есть в ходе этих превращений происходит окисление одного атома углерода и восстановление другого.

Составление сложных окислительно-восстановительных уравнений реакций с участием органических веществ не находит достаточно широкого применения ввиду того, что состав продуктов реакций, как правило, разнообразен и непостоянен. Более или менее постоянный состав продуктов возможен только при полном окислении (горении) органических веществ. По этой причине обычно ограничиваются составлением схем превращений с участием органических соединений; целесообразность расстановки коэффициентов в реакциях неполного окисления отпадает.

При необходимости подбор и расстановка коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, протекающих с участием органических веществ, могут осуществляться как *методом электронного баланса*, так и *методом полуреакций* (электронно-ионным) [1, 4, 6, 8, 11].

## Типичные окислительно-восстановительные процессы с участием органических веществ

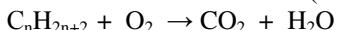
Несмотря на то, что в ходе любых ОВР происходят как процессы окисления, так и процессы восстановления, реакции с участием органических соединений классифицируют в зависимости от того, что происходит с органическим веществом. Если органическое вещество в ходе реакции окисляется – говорят о процессе окисления, если восстанавливается – о процессе восстановления. Так, в реакции этанола с перманганатом калия этанол окисляется, а перманганат калия восстанавливается. Реакцию называют реакцией окисления этанола.

Наиболее типичны и разнообразны реакции окисления органических соединений. Рассмотрим наиболее распространенные из них, с которыми знакомятся школьники, осваивая курс органической химии.

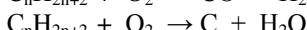
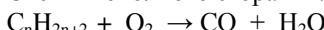
### 1. Окисление алканов

Как было показано выше, к реакциям окисления алканов относятся реакции замещения водорода на галоген, нитрогруппу, и пр., а также реакции дегидрирования (отщепления водорода). Продуктами полного окисления (горения) являются вода и углекислый газ. Также алканы могут окисляться кислородом воздуха при невысоких температурах в присутствии катализаторов с образованием спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот; окисление может происходить как с разрывом углеродной цепи, так и без него.

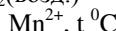
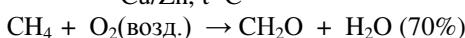
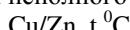
Схема полного окисления (горения в кислороде):



Схемы неполного сгорания:



Примеры неполного каталитического окисления:



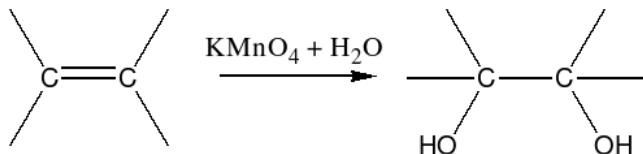
Как правило, запись подобных уравнений реакций затруднений не вызывает.

### 2. Окисление алканов

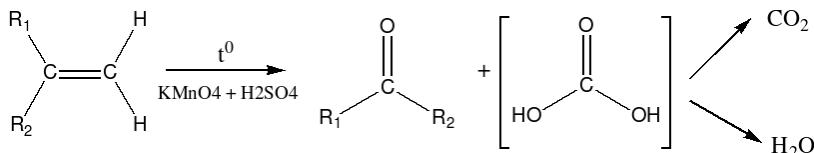
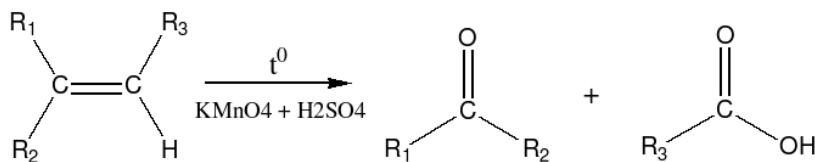
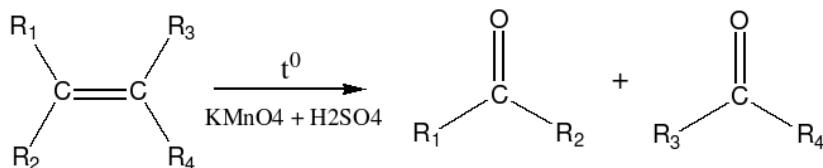
Алкены подвергаются полному окислению до воды и углекислого газа по уравнению:  $C_nH_{2n} + 1,5nO_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O$ . При этом выделяется значительное количество энергии.

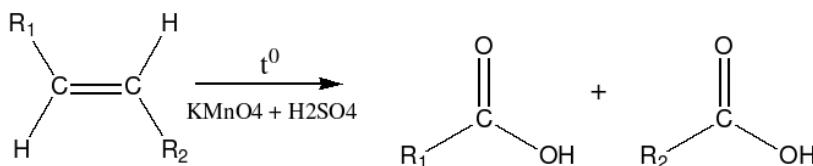
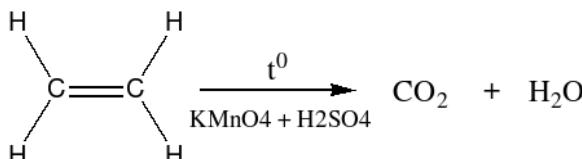
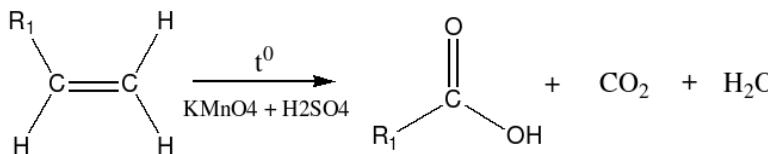
В школьном курсе учащихся знакомят и с процессами неполного окисления алканов. Прежде всего это *качественная реакция* – реак-

ция с перманганатом калия в нейтральной среде (реакция E.E. Вагнера). В таких мягких условиях (нейтральная или слабощелочная среда, комнатная температура, разбавленный раствор перманганата) происходит гидроксилирование  $\pi$ -связи. Продуктами окисления являются двухатомные спирты – гликоли (диолы). Суммарно процесс можно отобразить следующей схемой [13]:



Более сильные окислительные свойства перманганат калия проявляет в кислой среде (либо в сильнощелочной среде при нагревании). В этом случае реакция сопровождается разрывом кратной связи (деструкцией углеродного скелета) и приводит к образованию карбоновых кислот и (или) кетонов. При этом в зависимости от числа алкильных групп, связанных с винильным фрагментом, могут быть получены две карбоновые кислоты, кислоты и кетон или два кетона. То есть в зависимости от структуры исходного алкена схемы процессов имеют вид [13]:





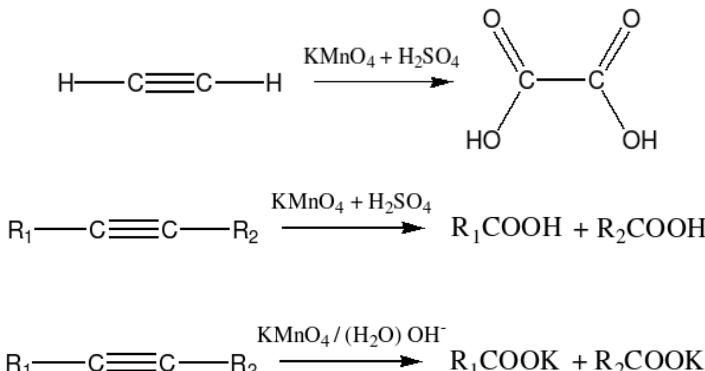
Ранее по результатам окисления алкена перманганатом калия устанавливали положение двойной связи в его молекуле. В настоящее время для этой цели чаще применяют озонирование [12, с.60–61].

### 3. Окисление алкинов

Как и алкены, ацетиленовые углеводороды (алкины) способны к полному окислению (горению) и неполному окислению.

Как отмечается в литературе, окислительно-восстановительные реакции алкинов разработаны не так подробно, как алкенов [12, с. 112]. В общем признают, что окисление алкинов в жестких условиях (щелочным раствором перманганата калия или концентрированной азотной кислотой при нагревании) протекает, как и окисление алкенов, с расщеплением углеродного скелета; при этом образуются две карбоновые кислоты. Окисление алкинов в средах, близких к нейтральным, сопровождается образованием  $\alpha$ -дикетонов.

Важным для школьников является рассмотрение *качественных реакций* на кратные связи. Одной из них является обесцвечивание раствора *перманганата калия*. При этом считают, что ацетилен образует щавелевую кислоту или ее соли; реакции с остальными алкинами сопровождаются полным разрывом тройной углерод-углеродной связи. При этом образуются карбоновые кислоты (в кислой среде) или их соли (в нейтральной и щелочной средах) [13]:



Аналогично процесс протекает, если в качестве окислителя берется дихромат калия  $K_2Cr_2O_7$ .

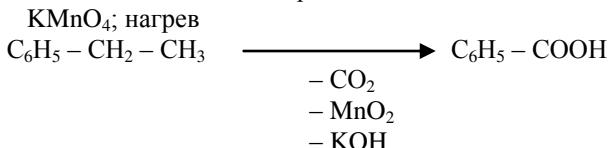
#### 4. Окисление бензола и его гомологов

Бензол подвергается полному окислению (горению). Ввиду ненасыщенности структуры (высокой массовой доли углерода  $\omega_C$ ) при горении на воздухе пламя кончит.

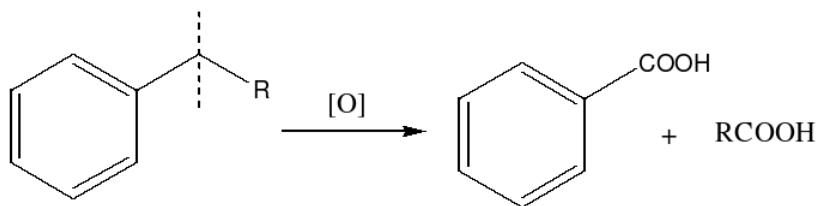
Бензол устойчив к действию таких сильных окислителей, как подкисленные растворы перманганата и дихромата калия при нагревании. Бензольное ядро разрушается лишь в очень жестких условиях (с образованием малеинового ангидрида, глиоксала, и пр.), однако этот круг реакций выходит за рамки школьного курса химии.

В отличие от бензола его гомологи окисляются действием обычных окислителей; при этом окислению подвергается боковая цепь. Любой гомолог бензола с одной боковой цепью окисляется сильными окислителями типа  $KMnO_4$  в бензойную кислоту. При наличии нескольких боковых цепей каждая из них окисляется до карбоксильной группы и в результате образуются многоосновные кислоты.

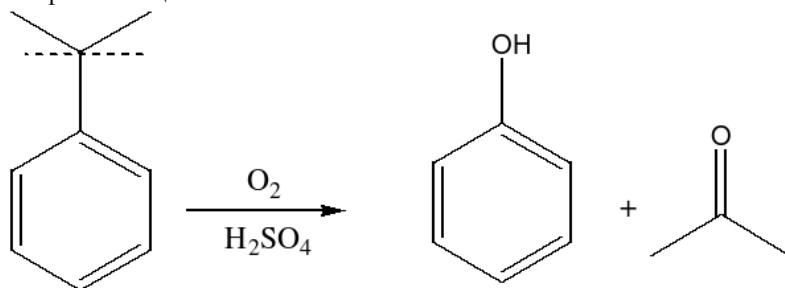
Окисление этилбензола протекает по схеме:



В простейшем варианте схема окисления однозамещенных гомологов бензола перманганатом или дихроматом калия при нагревании имеет вид [13]:

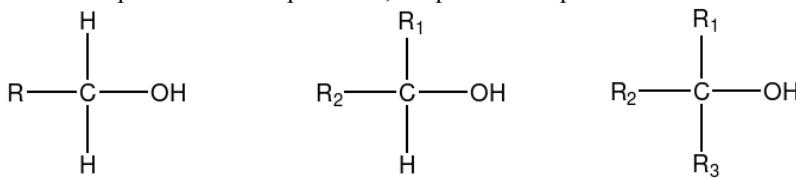


Важное промышленное значение имеет окисление кумола (изо-пропилбензола) кислородом в присутствии катализатора. Так получают фенол и ацетон:



### 5. Окисление спиртов.

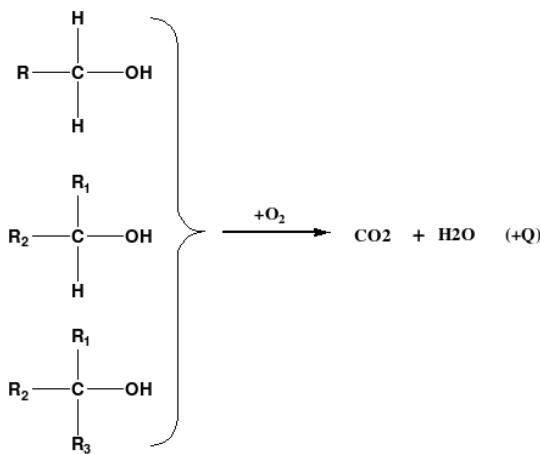
Спирты бывают первичные, вторичные и третичные:



Легкость окисления спиртов уменьшается в ряду:

первичные > вторичные >> третичные.

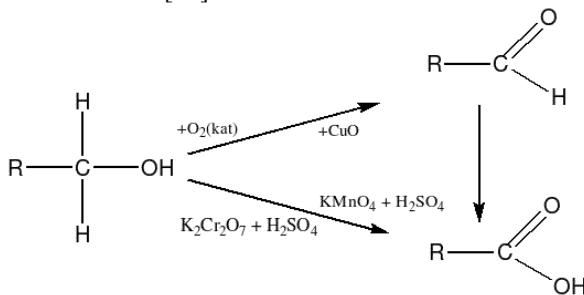
Независимо от строения спирта продуктами его полного окисления будут вода и углекислый газ [13]:



Продуктами неполного окисления первичных спиртов являются альдегиды, вторичных – кетоны. При этом структура углеродного скелета исходного спирта сохраняется. Третичные спирты окисляются с трудом, в жестких условиях; при этом образуется смесь низкомолекулярных карбоновых кислот и кетонов, то есть происходит деструкция углеродного скелета.

В качестве окислителей спиртов чаще всего используются: перманганат калия в кислой среде ( $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ), дихромат калия в кислой среде ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ), кислород воздуха с катализатором (например, медью  $\text{Cu}$ ), оксид меди (II)  $\text{CuO}$ .

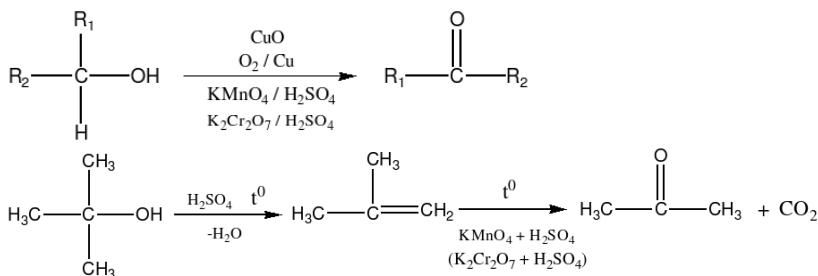
Альдегиды, образующиеся при неполном окислении первичных спиртов, если их не удалять из сферы реакции, легко превращаются в карбоновые кислоты. То есть при окислении первичных спиртов на первой стадии происходит обеднение молекулы водородом – образуются альдегиды, а на второй – обогащение их кислородом – образуются карбоновые кислоты [13]:



На практике для окисления первичных спиртов до альдегидов часто применяют смесь концентрированной серной кислоты и дихромата натрия. Образующийся альдегид во избежание дальнейшего окисления отгоняют из реакционной смеси. Это возможно, так как получающиеся альдегиды как неспособные к ассоциации кипят значительно ниже соответствующих спиртов. В последнее время в промышленности первичные спирты стали окислять до альдегидов кислородом воздуха в присутствии катализаторов (оксидов железа, ванадия). Окисление спиртов в соответствующие карбоновые кислоты легко осуществляют, действуя на них концентрированной азотной кислотой (выход 60–70%) или щелочным раствором перманганата калия (выход ~ 80%) [12, с. 192].

Окисление вторичных спиртов до кетонов осуществляется значительно проще, так как последние, в отличие от альдегидов, относительно устойчивы к действию окислителей. Так, например, окисление вторичных спиртов дихроматом натрия позволяет получать кетоны самого разнообразного строения с выходом до 75% (там же).

Неполное окисление вторичных и третичных спиртов можно отобразить следующими схемами [13]:



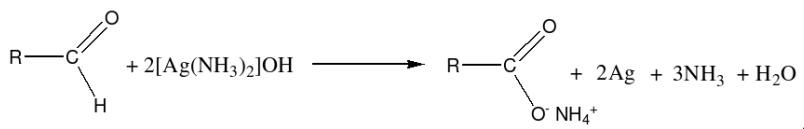
### 6. Окисление альдегидов

Альдегиды окисляются легко с образованием карбоновых кислот с тем же числом углеродных атомов. Окислители могут быть различные: сильные (кислород воздуха, подкисленные растворы перманганата и дихромата калия) и слабые (аммиачный раствор оксида серебра (I), щелочной раствор сульфата меди (II) и др.). В общем виде процесс отображается схемой:

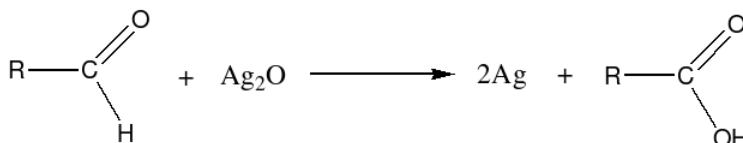


Реакции с аммиачным раствором оксида серебра (I) и щелочным раствором сульфата меди (II) являются *качественными реакциями* на альдегиды. Состав аммиачного раствора оксида серебра (I) отображается формулой  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  (упрощенно  $\text{Ag}_2\text{O}$ , реактив Толленса);  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  – свежеосажденный гидроксид меди (II).

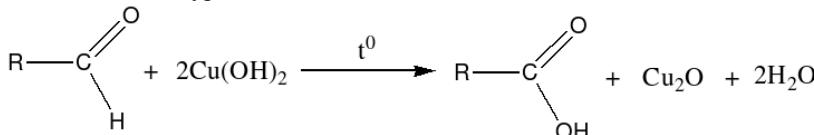
Реакцию «серебряного зеркала» можно отобразить следующим молекулярным уравнением [13]:



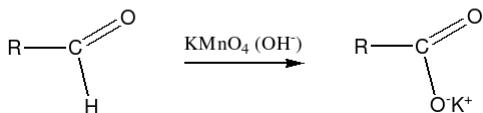
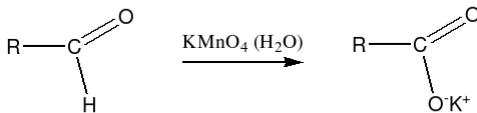
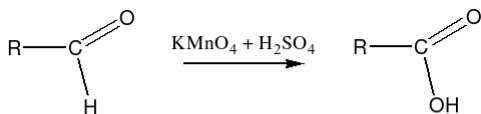
или в упрощенном виде:



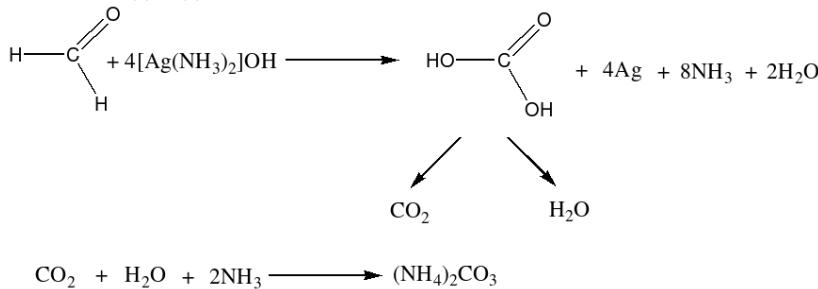
Реакция со свежеосажденным гидроксидом меди (II) сводится к окислению альдегида до карбоновой кислоты и восстановлению гидроксида меди (II) до гидроксида меди (I) желтого цвета. Последний неустойчив и быстро образует соответствующий оксид  $\text{Cu}_2\text{O}$  красного цвета. Итоговое уравнение выглядит так:



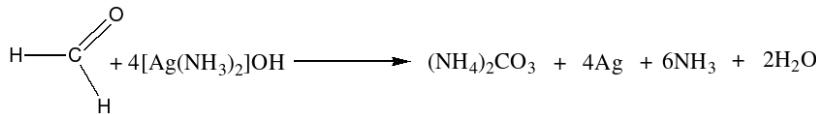
Очень легко альдегиды окисляются раствором перманганата калия. При этом в кислой среде образуются соответствующие кислоты, а в нейтральной и щелочной средах – их соли [13]:



Ввиду особенностей строения специфически окисляется муравьиный альдегид:



Суммарное уравнение реакции выглядит следующим образом [13]:



Несмотря на большое разнообразие реакций окисления с участием органических веществ, некоторым из них свойственны и реакции восстановления. В простейшем случае к таковым относятся реакции гидрирования непредельных соединений (алкенов, алкинов, диенов).

нов), гидрирование альдегидов с образованием спиртов, а также ряд специфических процессов.

Типичным школьным примером реакций восстановления является превращение нитробензола в анилин (реакция Н.Н. Зинина). Этот процесс будет рассмотрен позже.

## Составление уравнений реакций химических превращений

Составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций с участием органических веществ целесообразно, придерживаясь следующего алгоритма:

1. Проанализируйте состав исходных веществ, условия проведения процесса. Установите окислитель и восстановитель. Спрогнозируйте состав образующихся продуктов (продуктов окисления и восстановления). Составьте схему реакции.

2. Расставьте степени окисления. Выделите те элементы, чья степень окисления в ходе реакции изменилась.

3. Составьте электронный баланс. Если в составе органического вещества степень окисления изменилась у нескольких атомов, суммируйте результат (посчитайте изменение числа электронов в пересчете на вещество). Определите основные коэффициенты.

4. В схеме реакции поставьте основные коэффициенты (к окислителю и продукту его восстановления; к восстановителю и продукту его окисления).

5. Затем начинайте подбирать остальные коэффициенты. Кислород и водород уравнивайте в последнюю очередь. Удобно по водороду выставить коэффициенты, по кислороду проверить правильность их расстановки (сумма атомов кислорода в левой и правой частях уравнения должна быть одинаковой).

Рассмотрим ряд конкретных примеров с образцами рассуждений и расстановкой коэффициентов в уравнениях реакций различными способами.

### Алкены

#### Пример 1.

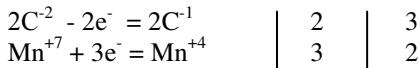


Требуется записать классическое уравнение реакции – уравнение реакции Е.Е. Вагнера. Это типичная для алкенов реакция, которая является одной из качественных реакций на кратную связь. В результате происходит гидроксилирование алкенов (введение гидроксильных групп) с образованием двухатомных спиртов – диолов. Раствор  $\text{KMnO}_4$  при этом обесцвечивается.

Схема реакции имеет вид:



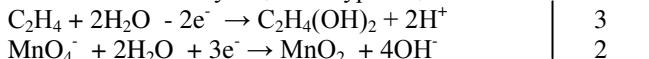
При составлении электронного баланса следует учитывать, что окисление протекает по двум атомам углерода. Они равноценны. Следовательно:



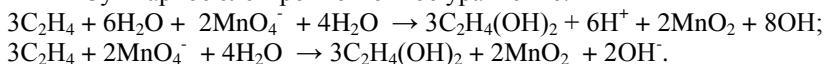
Коэффициент перед восстановителем – 3, перед окислителем – 2. Суммарное уравнение реакции следующее:

$$3\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_2(\text{OH}) - \text{CH}_2(\text{OH}) + 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH}$$

### Схемы соответствующих полуреакций:

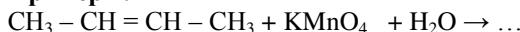


## Суммарное электронно-ионное уравнение:

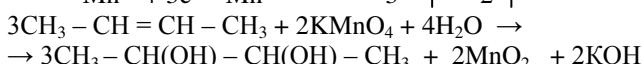
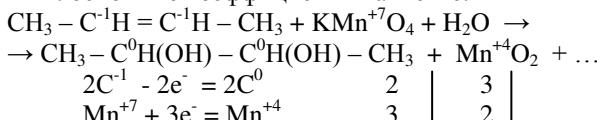


Молекулярное уравнение приведено выше.

### Пример 2.



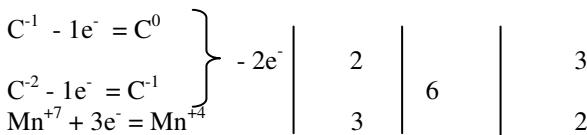
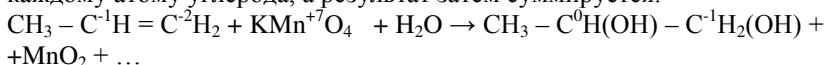
Это уравнение аналогично предыдущему с той лишь разницей, что исходный алкен (бутен-2) имеет более длинную цепь. Вследствие этого степени окисления атомов углерода будут иными как в исходном веществе, так и в продукте реакции. Однако результат будет аналогичным: основные коэффициенты такие же.

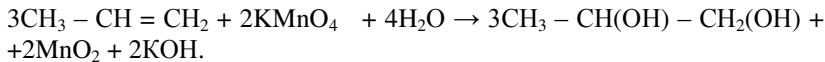


### Пример 3.

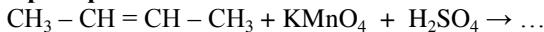


Отличие этого уравнения от ранее рассмотренных состоит в том, что исходный алкен несимметричен. В таких случаях после составления схемы реакции электронный баланс делается вначале по каждому атому углерода, а результат затем суммируется:

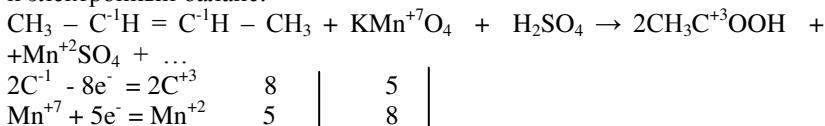




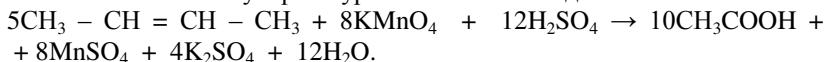
#### Пример 4.



Перманганат калия в смеси с серной кислотой – сильный окислитель. Поэтому, в отличие от вышеприведенных, данный процесс сопровождается разрывом молекулы по месту двойной связи. Поскольку бутен-1 является симметричным алкеном, из каждой его молекулы будут образовываться две молекулы уксусной кислоты (из каждого моля алкена – два моля кислоты). Составим схему реакции и электронный баланс:



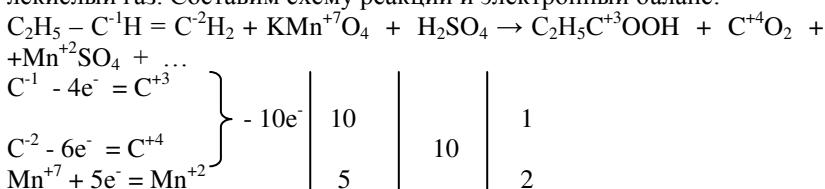
Полное молекулярное уравнение имеет вид:



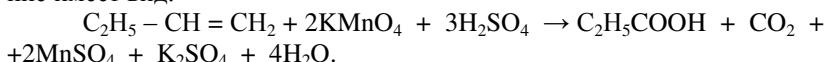
### Пример 5.



Перманганат калия в кислой среде является сильным окислителем. Следовательно, процесс будет сопровождаться разрывом двойной связи между атомами углерода (деструкцией молекулы алкена). Помимо разрыва связей атомы углерода будут максимально окисляться. Следовательно, продуктами реакции будут пропионовая кислота и углекислый газ. Составим схему реакции и электронный баланс:



Основные коэффициенты 2 и 1. Полное молекулярное уравнение имеет вид:

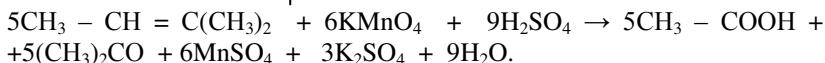
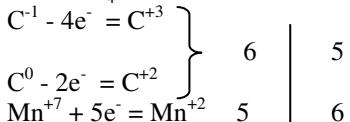
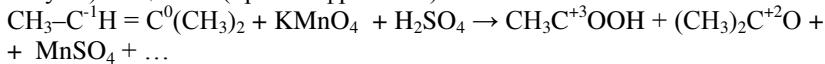


### Пример 6.



Окислению подвергается несимметричный алken – 2-

метилбутен-2. Окисление в жестких условиях приводит к разрыву двойной связи с образованием уксусной кислоты (левый фрагмент молекулы) и ацетона (правый фрагмент).

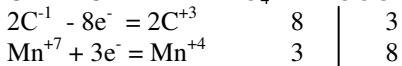


## Алкины

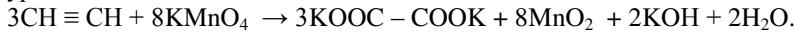
### Пример 1.



Качественной реакцией на непредельные соединения, в том числе на алкины, является обесцвечивание раствора перманганата калия. При окислении ацетилена связь C – C сохраняется; продуктом окисления является двухосновная щавелевая кислота. Однако следует учитывать, что в нейтральной среде при восстановлении перманганата калия побочным продуктом реакции является гидроксид калия. Последний со щавелевой кислотой образует соли – оксалаты. Следовательно, схема реакции и электронный баланс имеют вид:



С учетом основных коэффициентов 3 и 8 полное молекулярное уравнение имеет вид:



Расстановка коэффициентов в этом же уравнении методом электронно-ионного баланса (методом полуреакций) выглядит следующим образом:

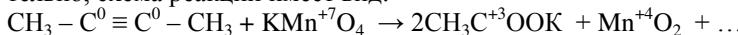


### Пример 2.

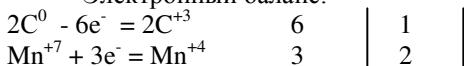


В данном случае окисление протекает с разрывом связи углерод-углерод. Поскольку алкин (бутин-2) симметричный, продуктом окисления будет только уксусная кислота, которая с побочным про-

дуктом восстановления – гидроксидом калия, образует соль. Следовательно, схема реакции имеет вид:



Электронный баланс:



Расставляя коэффициенты в итоговом уравнении, выясняется, что избытка щелочи нет; весь KOH израсходовался на нейтрализацию уксусной кислоты. Поэтому суммарное молекулярное уравнение выглядит таким образом:



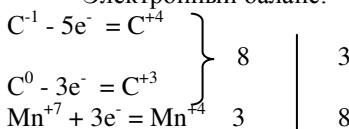
### Пример 3.



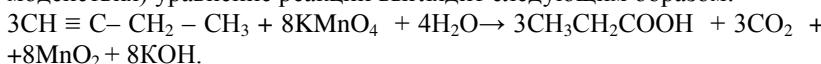
По кратной связи будет происходить разрыв молекулы с образованием двух углеродсодержащих продуктов, максимально окисленных в месте деструкции. Следовательно, первичными продуктами окисления являются пропановая (пропионовая) кислота и углекислый газ. Без учета дальнейшего взаимодействия схема реакции имеет вид:

$$\text{C}^{-1}\text{H} \equiv \text{C}^0 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{KMn}^{+7}\text{O}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^{+3}\text{OOH} + \text{C}^{+4}\text{O}_2 + \text{Mn}^{+4}\text{O}_2 + \text{KOH}.$$

Электронный баланс:



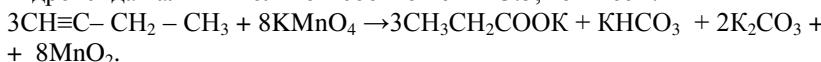
Без учета нейтрализации (вторичного кислотно-основного взаимодействия) уравнение реакции выглядит следующим образом:



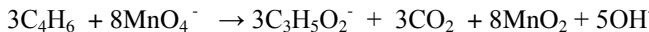
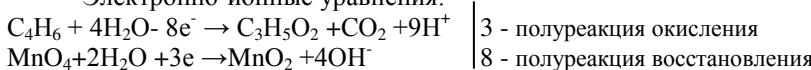
С учетом нейтрализации пропионовой кислоты щелочью:

$$3\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + 8\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOK} + 3\text{CO}_2 + 8\text{MnO}_2 + 5\text{KOH}.$$

Если дополнительно учесть взаимодействие углекислого газа и гидроксида калия в мольном соотношении 3:5, то имеем:



Электронно-ионные уравнения:

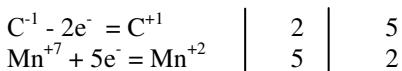


## Спирты (алкоголи)

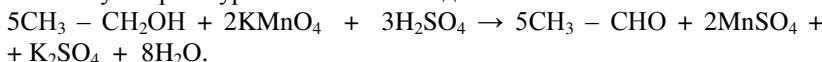
### Пример 1.



Первичными продуктами окисления спиртов являются альдегиды. Следовательно, при окислении этанола образуется этаналь. Составим схему реакции и электронный баланс:



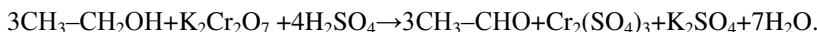
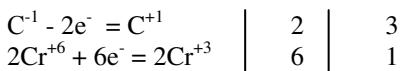
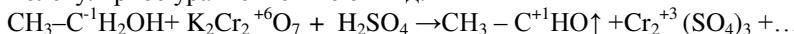
Суммарное уравнение имеет вид:



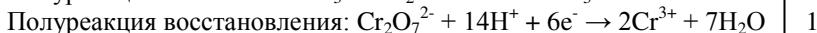
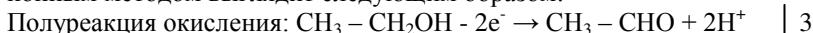
### Пример 2.



Этот пример аналогичен предыдущему. Разница лишь в том, что в качестве окислителя взят не перманганат, а дихромат калия. Если процесс вести при температуре кипения альдегида, то, испаряясь, альдегиды не успевают окислиться. Схема реакции, электронный баланс и молекулярное уравнение имеют вид:



Расстановка коэффициентов в этом же уравнении электронно-ионным методом выглядит следующим образом:

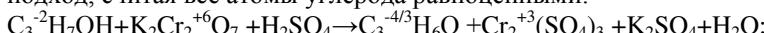


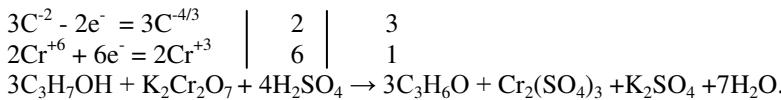
### Пример 3.

Окисление пропилового спирта дихроматом калия до пропионового альдегида:



На этом примере покажем, как можно расставить коэффициенты методом электронного баланса с участием веществ, имеющих дробные значения степеней окисления. В этом случае используем формальный подход, считая все атомы углерода равнозначными:

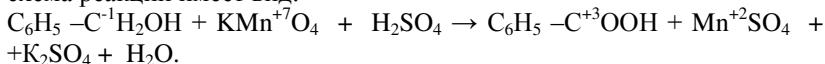




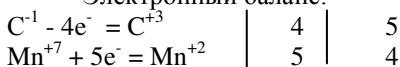
#### Пример 4.



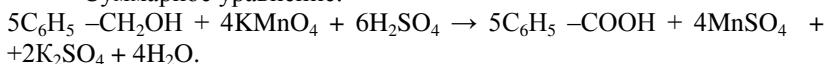
В этом случае окислению подвергается бензиловый спирт. Первичным продуктом окисления будет бензальдегид; однако при действии жесткого окислителя (избыток перманганата в кислой среде) процесс будет идти дальше, до образования бензойной кислоты. Тогда схема реакции имеет вид:



Электронный баланс:



Суммарное уравнение:

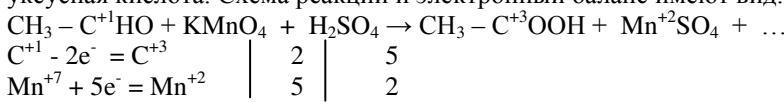


## Альдегиды

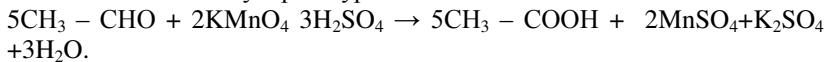
#### Пример 1.



Продуктами окисления альдегидов являются карбоновые кислоты. Следовательно, результатом окисления уксусного альдегида будет уксусная кислота. Схема реакции и электронный баланс имеют вид:



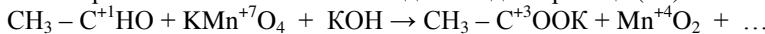
Полное молекулярное уравнение:

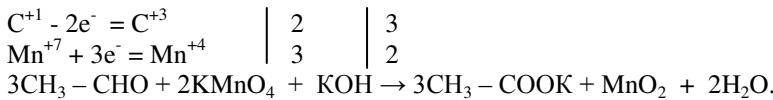


#### Пример 2.



При окислении уксусного альдегида образуется уксусная кислота, которая в щелочной среде дает соль – ацетат калия. Перманганат калия при этом восстанавливается до оксида марганца (IV).

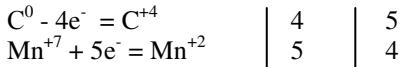




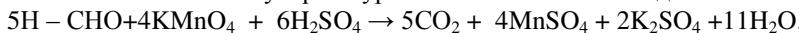
### Пример 3.



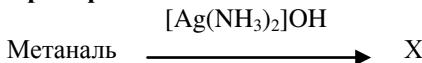
Как и в предыдущих примерах, окислению перманганатом в сернокислой среде подвергается альдегид. В данном случае муравьиный альдегид превращается в муравьиную кислоту. Однако нужно учитывать, что последняя обладает специфическими свойствами. В избытке окислителя муравьиная кислота легко доокисляется до углекислого газа. В соответствии с этим конечным продуктом окисления будет углекислота. Тогда схема реакции и электронный баланс выглядят так:



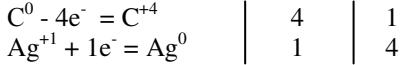
Итоговое молекулярное уравнение имеет такой вид:



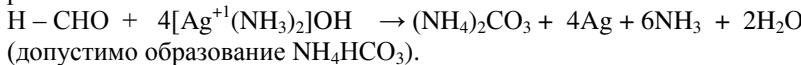
### Пример 4.



Очевидно, что предлагается записать уравнение реакции «серебряного зеркала». Этот переход имеет большое сходство с вышеприведенным. Продуктом окисления метаналя будет не муравьиная, а углекислота. Однако специфика данного взаимодействия заключается еще и в том, что процесс протекает в щелочной среде (гидроксид серебра устойчив только в форме аммиачного комплекса в избытке раствора аммиака). Следовательно, углекислый газ будет образовывать соль: преимущественно карбонат, но, возможно, и гидрокарбонат аммония.

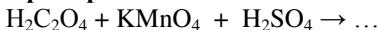


Суммарное молекулярное уравнение выглядит следующим образом:

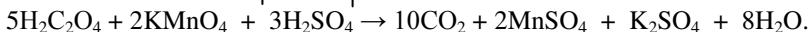
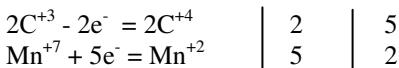
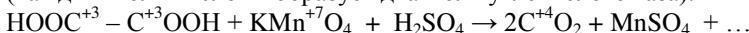


## Карбоновые кислоты

### Пример.



$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  – это молекулярная формула двухосновной щавелевой кислоты:  $\text{HOOC}-\text{COOH}$ . Каждый из двух атомов углерода в ней имеет степень окисления +3. Щавелевая кислота, являясь мягким восстановителем, превращается в  $\text{CO}_2$  со степенью окисления углерода +4. То есть каждая молекула щавелевой кислоты дает две молекулы  $\text{CO}_2$  (каждый моль кислоты образует два моля углекислого газа).

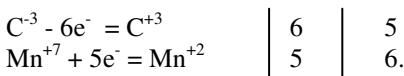
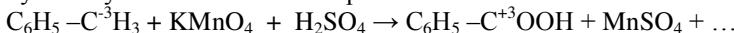


## Ароматические соединения

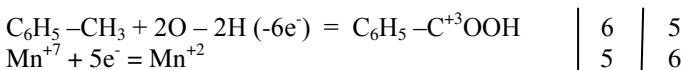
### Пример 1.



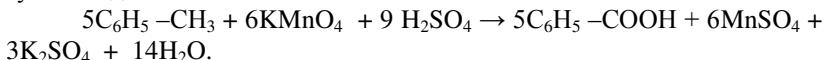
В отличие от бензола его гомологи подвергаются неполному окислению (перманганатом или дихроматом калия в кислой среде, оксидом марганца (IV) и др.). При этом окислению подвергается боковая цепь, в случае толуола – метильная группа (окисление не затрагивает бензольного ядра). Такой сильный окислитель, как перманганат в кислой среде, превращает метильную группировку толуола в карбоксильную. Результатом является образование бензойной кислоты.



Или:



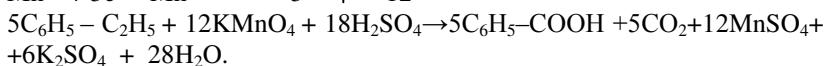
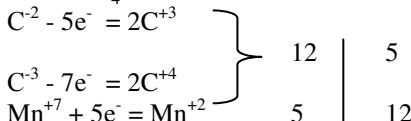
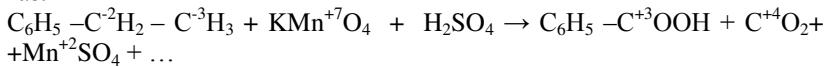
Как видим, независимо от способа подбора коэффициентов, результат одинаков.



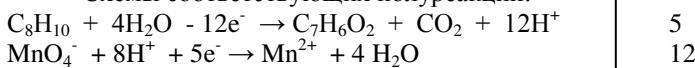
### Пример 2.



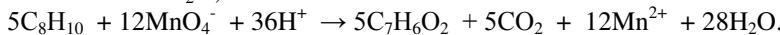
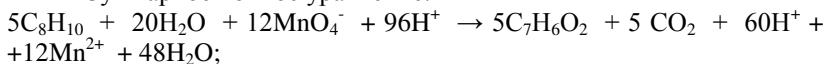
Этилбензол – гомолог бензола, также содержащий один алкильный радикал. При окислении подобных соединений жесткими окислителями боковая цепь «обгорает», какой бы она ни была; при этом всегда образуется бензойная кислота. Поскольку в боковой цепи содержалось два атома углерода и один из них остался связанным с ароматическим кольцом, второй атом углерода будет образовывать углекислый газ.



Схемы соответствующих полуреакций:



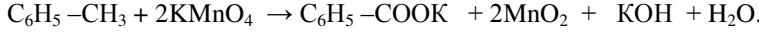
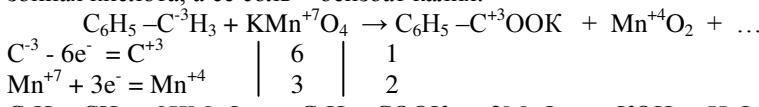
Суммарное ионное уравнение:



### Пример 3.



Предлагается составить уравнение реакции окисления толуола перманганатом калия в нейтральной среде. В данном случае нужно учесть два обстоятельства. Первое: продуктом восстановления будет оксид марганца (IV), побочным продуктом – щелочь. Второе: в связи с образованием гидроксида калия продуктом окисления будет не бензойная кислота, а ее соль – бензоат калия.

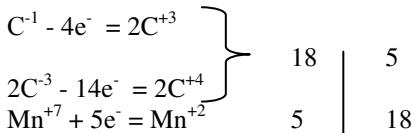
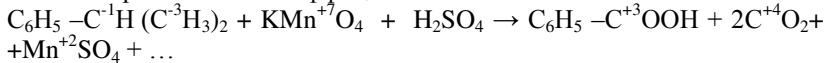


### Пример 4.

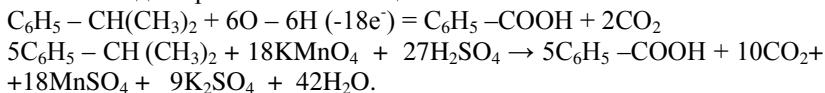


Это уравнение аналогично уравнению примера 2, с той лишь разницей, что отщепляясь от исходного вещества (изопропилбензола) в форме углекислого газа будет не один атом углерода, а два. Это обстоятельство необходимо учитывать при составлении электронного

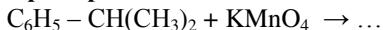
баланса и расстановке коэффициентов.



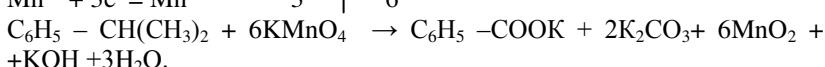
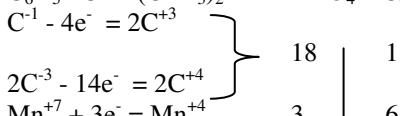
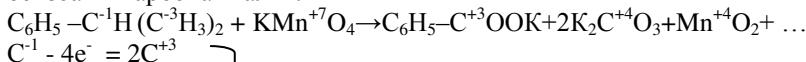
Или для органического вещества:



### Пример 5.



С учетом рассуждений, сделанных в примерах 2–4, можно сделать вывод, что продуктами реакции в данном случае будут две соли: бензоат и карбонат калия.

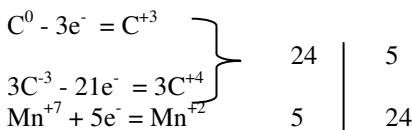
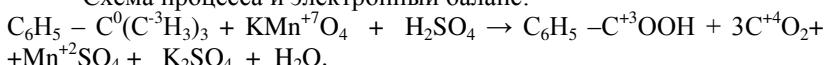


### Пример 6.

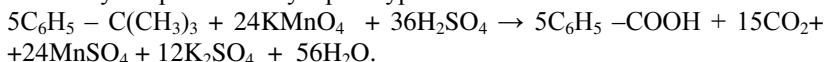


Продуктами окисления в этом процессе, поскольку он протекает в кислой среде, будут бензойная кислота и углекислый газ. Следует учитывать, что каждый моль трет-изобутилбензола дает три моль  $\text{CO}_2$ .

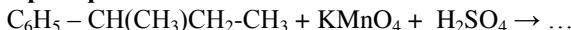
Схема процесса и электронный баланс:



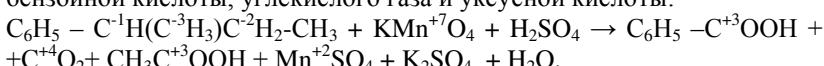
Суммарное молекулярное уравнение:



### Пример 7.

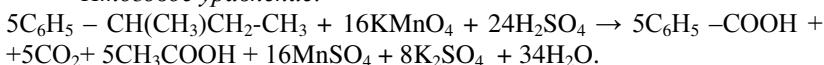


В этом случае деструкция углеводородного радикала приведет к образованию из каждого моля втор-изобутилбензола по одному моль бензойной кислоты, углекислого газа и уксусной кислоты:

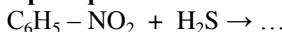


Степень окисления в ходе процесса изменяют три атома углерода:  
 $\text{C}^{-1} - 4\text{e}^- = \text{C}^{+3}$       }  
 $\text{C}^{-3} - 7\text{e}^- = \text{C}^{+4}$       }  
 $\text{C}^{-2} - 5\text{e}^- = \text{C}^{+3}$       }  
 $\text{Mn}^{+7} + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{+2}$       5      16

*Итоговое уравнение:*



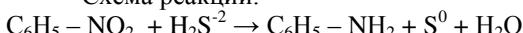
### Пример 8.



Совершенно очевидно, что это реакция восстановления нитробензола в анилин (именная реакция – реакция Зинина). Продуктом окисления будет сера, побочным продуктом – вода.

На этом примере еще раз подчеркнем и покажем, что понятие степени окисления является формальным.

Схема реакции:

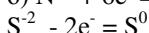
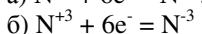
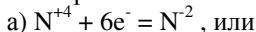


Степень окисления азота можно рассчитывать, исходя из разных соображений:

а) Так как ароматическое кольцо не претерпевает структурных изменений в ходе процесса, его можно не учитывать и считать, что нитрогруппа ( $-\text{NO}_2$ ) превращается в аминогруппу ( $-\text{NH}_2$ ). В первом случае азот был связан с двумя атомами кислорода, электроотрицательность которых выше. У каждого атома кислорода степень окисления -2, следовательно, азоту следует приписать степень окисления +4. В аминогруппе атом азота имеет степень окисления -2, так как притягивает электронные пары от двух атомов водорода.

б) Если учитывать, что атом азота связан с ароматическим кольцом, точнее, с атомом углерода ароматического кольца, у которого электроотрицательность меньше, то в нитрогруппе азот имеет степень окисления +3 (оттягивает на себя электронную пару от углерода и отдает четыре электрона атомам кислорода), а в аминогруппе – -3 (азот принял электроны от атома углерода и двух атомов водорода).

Электронный баланс:

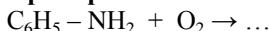


6	1
2	3

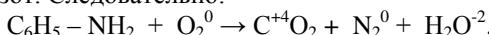
Итоговое уравнение следующее:



### Пример 9.

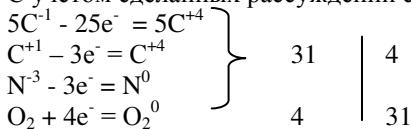


Требуется составить уравнение реакции горения анилина. Нужно помнить, что при горении азотсодержащих органических веществ продуктами реакции являются углекислый газ, вода и простое вещество азот. Следовательно:

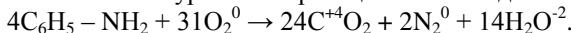


Наибольшую сложность здесь представляет определение степени окисления атомов углерода в ароматическом кольце и атома азота нитрогруппы. Как и в примере 8, здесь возможны несколько подходов. Выберем один из них.

Пять С-атомов в ароматическом кольце равнозначны (с точки зрения формальности понятия степени окисления); каждый из них связан с одним атомом водорода, следовательно, каждый имеет степень окисления -1. Шестой С-атом связан с азотом, у которого выше электроотрицательность. Поэтому его степень окисления равна +1. Атом азота аминогруппы смещает на себя электронные плотности связей от трех соседних атомов. Следовательно, его степень окисления равна -3. С учетом сделанных рассуждений составим электронный баланс:



Полное уравнение реакции имеет вид:



## Углеводы

Из представителей углеводов более подробно школьники знакомятся с глюкозой, крахмалом и целлюлозой. Наиболее реакционноспособным веществом среди них является глюкоза. В химическом, биологическом, мировоззренческом отношении важна реакция ее полного окисления в живых организмах до углекислого газа и воды под действием различных биологических катализаторов – ферментов.

В ходе этого многоступенчатого процесса происходит высвобождение энергии, расходуемой на жизнедеятельность.

*In vitro* (лат. «в стекле») глюкозе свойственны реакции восстановления и окисления.

Современные методы восстановления осуществляют: водородом в присутствии катализаторов (Pt, Ni), комплексными гидридами, например боргидридом натрия  $\text{NaBH}_4$ . Реакция протекает по альдегидной группе; при этом образуется шестиатомный спирт – сорбит (он имеет сладкий вкус, но не усваивается организмом, поэтому его используют как сахарозаменитель в питании больных сахарным диабетом) [5, с. 314].

К наиболее важным реакциям окисления глюкозы относят следующие:

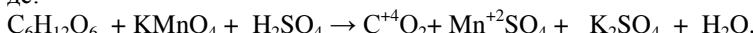
- Реакции «серебряного зеркала» и с гидроксидом меди (II). Они осуществляются в щелочной среде и приводят к образованию *глюконовой кислоты*  $\text{CH}_2\text{OH} - (\text{CHOH})_4 - \text{COOH}$ .
- Реакция с бромной водой ( $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ ). При этом также образуется *глюконовая кислота* (которая в кислой среде самопроизвольно отщепляет воду и дает  $\gamma$ -лактон).
- Реакция с азотной кислотой. Это более сильный окислитель, чем вышеперечисленные. При этом окисление идет не только по альдегидной группе, но и по группе  $\text{CH}_2\text{OH}$ . В результате образуется *двуосновная сахарная кислота*  $\text{HOOC} - (\text{CHOH})_4 - \text{COOH}$ .
- Окисление йодной кислотой  $\text{HIO}_4$ . Это еще более жесткий окислитель. Реакция сопровождается расщеплением молекулы. При этом концевая группировка  $\text{CH}_2\text{OH}$  окисляется до формальдегида  $\text{HCOH}$ , а остальные С-атомы до муравьиной кислоты  $\text{HCOOH}$  [5, с. 316-318]:



В некоторых источниках (11, 14) рассматриваются уравнения реакций окисления глюкозы (и сахарозы) подкисленным раствором перманганата калия до углекислого газа и воды. Возможно, для тренировки умений в расстановке коэффициентов в уравнениях реакций с участием органических веществ это методически оправдано, однако следует помнить о реальных условиях осуществления процесса и составе образующихся продуктов.

### Пример 1.

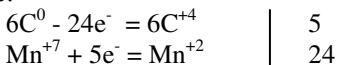
Реакция окисления глюкозы перманганатом калия в кислой среде:



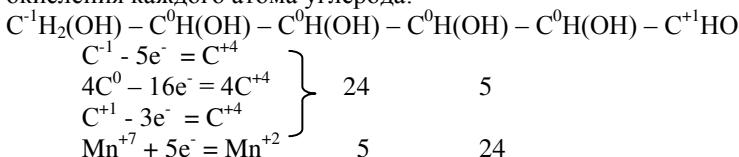
Рассмотрим различные способы расстановки коэффициентов в этом уравнении.

1) Метод электронного баланса.

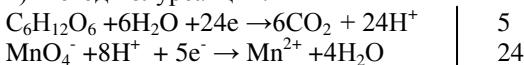
а) Определим степень окисления формальным методом, по молекулярной формуле вещества:  $C_6^0H_{12}^{+1}O_6^{-2}$ . Составим электронный баланс:



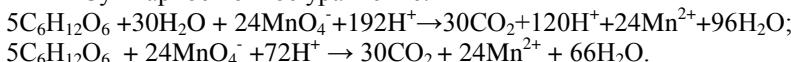
б) Составим электронный баланс с учетом изменения степеней окисления каждого атома углерода:



2) Метод полуреакций:



Суммарное ионное уравнение:

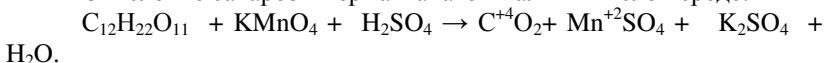


Молекулярное уравнение окисления глюкозы перманганатом калия в кислой среде:

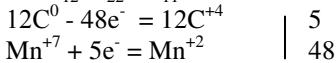


### Пример 2.

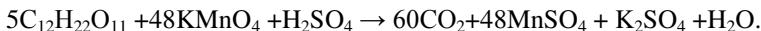
Окисление сахарозы перманганатом калия в кислой среде:



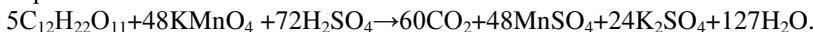
Данный пример полностью аналогичен предыдущему. Удобнее всего найти основные коэффициенты методом электронного баланса, учитывая  $C_{12}^0H_{22}^{+1}O_{11}^{-2}$ .



Коэффициент 5 ставим к восстановителю и продуктам его окисления; коэффициент 48 – к окислителю и продукту его восстановления:



Остальные коэффициенты подбираем в такой последовательности:  $K_2SO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_2O$ . Итоговое уравнение выглядит следующим образом:



## Упражнения

Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций:

- 1)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O};$
- 2)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O};$
- 3)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOK} + \text{C}_2\text{H}_5\text{COOK} + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{MnO}_4$  (при нагревании);
- 4)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOK} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{MnO}_4$  (при нагревании);
- 5)  $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CH} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O};$
- 6)  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4;$
- 7)  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH};$
- 8)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOK} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$  (при нагревании);
- 9)  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOK} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O};$
- 10)  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4.$

*Ответы к упражнениям:*

- 1)  $5\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3 + 8\text{KMnO}_4 + 12\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{CH}_3\text{COOH} + 5\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + 8\text{MnSO}_4 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O};$
- 2)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O};$
- 3)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3 + 8\text{KMnO}_4 + 6\text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOK} + \text{C}_2\text{H}_5\text{COOK} + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{K}_2\text{MnO}_4;$
- 4)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + 10\text{KMnO}_4 + 13\text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOK} + \text{K}_2\text{CO}_3 + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{K}_2\text{MnO}_4;$
- 5)  $5\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CH} + 8\text{KMnO}_4 + 12\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{CH}_3\text{COOH} + 5\text{CO}_2 + 8\text{MnSO}_4 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O};$
- 6)  $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4;$
- 7)  $3\text{C}_2\text{H}_2 + 8\text{KMnO}_4 \rightarrow 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8\text{MnO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{KOH};$
- 8)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3 + 4\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOK} + \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{MnO}_2 + \text{KOH};$
- 9)  $3\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{CH}_3\text{COOK} + 2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O};$
- 10)  $3\text{CH}_3\text{CHO} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4.$

## Литература

1. Афанасьева Д.Н., Турлакова Е.В. О применении понятий в курсе органической химии (к развитию представлений об ОВР) // Химия в школе. – 1998. – № 1. – С. 34–36.
2. Большая Советская Энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, т.18, 1974.
3. Большой Российский энциклопедический словарь. – М.: Большая Российская энциклопедия, 2008.
4. Дерябина Н.Е. Прием макроподстановки как способ определения коэффициентов в уравнениях ОВР // Химия в школе. – 2007. – №9. – С. 40–43.
5. Иванов В.Г., Горленко В.А., Гева О.Н. Органическая химия: Учеб. пособие для студ. высш. пед. учеб. заведений – М.: Мастерство, 2003.
6. Карпова А.А., Левкин А.Н. Окислительно-восстановительные реакции в органической химии // Химия в школе. – 2004. – №2. – С.55–61.
7. Коптяева О.А., Дружкова О.Н., Жильцов С.Ф. О применении понятия степени окисления в курсе органической химии // Химия в школе. – 2007. – №3. – С. 37–39.
8. Кочкиров Ж.А., Ефремов В.В., Александрова С.М., Савин Г.А. Уравнения ОВР: о способах расстановки коэффициентов // Химия в школе. – 2007. – №9. – С. 44–49.
9. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия: Учеб. для студентов вузов. – М.: Высш. шк., 1997.
10. Химическая энциклопедия: в 5 т.: т. 4. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1995.
11. Хомченко Г.П., Савостьянова К.И. Окислительно-восстановительные реакции: Пособие для учащихся. М.: Просвещение, 1980.
12. Шабаров Ю.С. Органическая химия: В 2-х кн.: Часть 1, 2: Учебник для вузов. – М.: Химия, 1996.
13. <http://sikorskaya-olja.narod.ru/>
14. [festival.1september.ru › articles/574577/](http://festival.1september.ru/articles/574577/)

## **Содержание**

Введение .....	3
Степень окисления и ее определение в органических веществах .....	5
Теория окислительно-восстановительных реакций в органической химии .....	9
Типичные окислительно-восстановительные процессы с участием органических веществ .....	12
Составление уравнений реакций химических превращений .....	22
Упражнения .....	37
Литература .....	38

Миренкова Елена Васильевна

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ  
РЕАКЦИИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

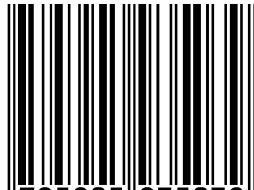
Методическое пособие для учителей химии

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
ГАУ ДПОС «СОИРО»

Редактор: Е.Л. Петракова  
Верстка: Н.Н. Сченстная

Подписано в печать 05.03.2012 г. Бумага офсетная.  
Формат 60x84/16. Гарнитура «Times new Roman».  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 12,5.  
Тираж 100 экз.

ISBN 978-5-905935-03-9



9 785905 935039