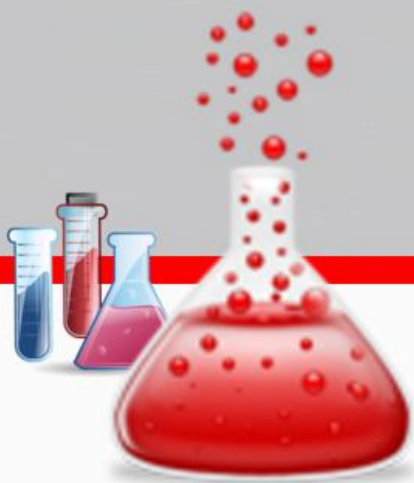
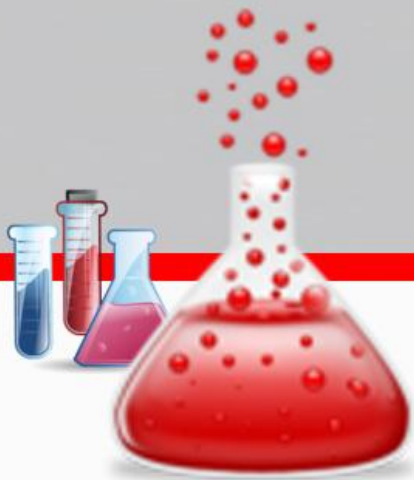


Организация подготовки к ЕГЭ по химии задание №33: окислительно-восстановительные реакции с участием органических веществ



**Минакова А.П., учитель химии
МБОУ «Гимназия №44» г. Курска**

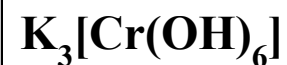
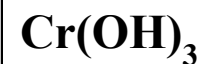
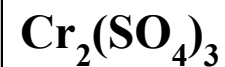
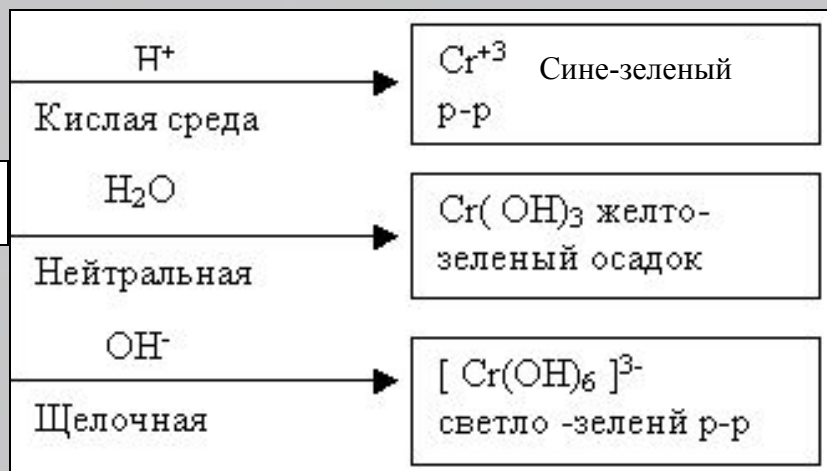
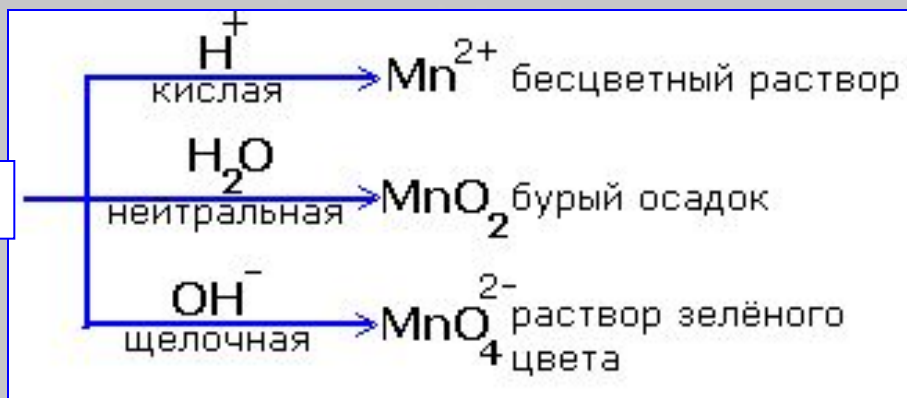
В цепочках превращений органических веществ в подавляющем большинстве заданий встречаются ОВР. **Эксперт имеет право начислить балл только в том случае, если записано уравнение, а не схема реакции, т.е. верно расставлены коэффициенты.** В реакциях с участием неорганических окислителей (перманганат калия,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



Изменение степени окисления атомов углерода в молекулах органических соединений

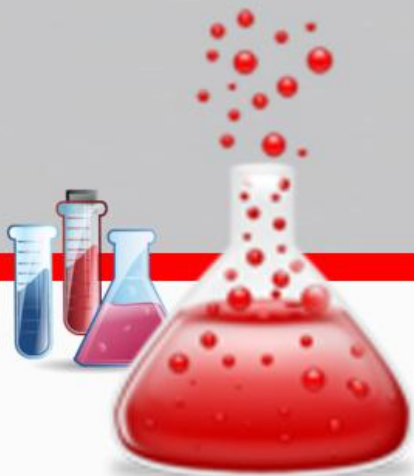
Класс органических соединений	Степень окисления атома углерода							
	-4/-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4
Алканы	CH_4 $\text{CH}_3\text{-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C H}_3\text{-C H-CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C H}_3\text{-C -CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-	-	-	-
Алкены	-	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2$		-	-	-	-
Алкины	-	-	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$	-	-	-	-
Спирты	-	-	$\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-OH}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C-C H-CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C-C -CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	-	-	-
Галогеналканы	-	-	$\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-Cl}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C-C H-CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C-C -CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	-	-	-
Альдегиды и кетоны	-	-	-	-	$\text{H}_3\text{C-CH=O}$	$\text{H}_3\text{C-CO-CH}_3$	-	-
Карбоновые	-	-	-	-	-	-	$\text{H}_3\text{C-COOH}$	-

Основные окислители



Среда	H_2O_2 – окислитель
В кислой среде	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
В щелочной среде	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$
В нейтральной среде	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$

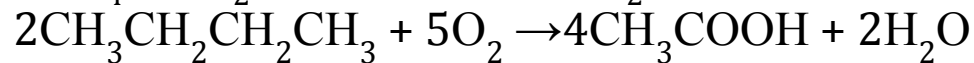
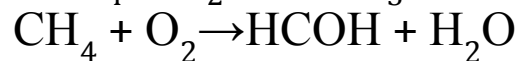
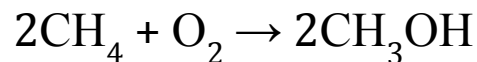
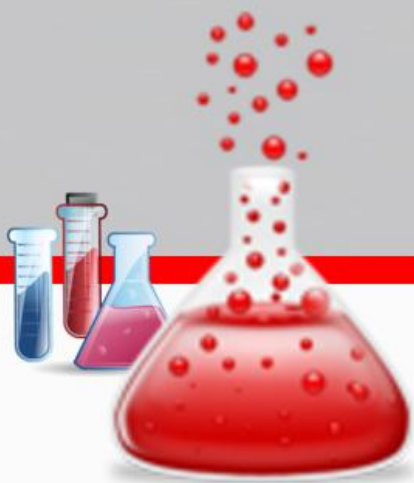
Окислители	Кислая среда (H^+)	Нейтральная среда (H_2O)	Щелочная среда (OH^-)
Озон, O_3	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$\text{OH}^- + \text{O}_2$	



Алканы

При обычных условиях алканы устойчивы к действию таких окислителей, как растворы $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$

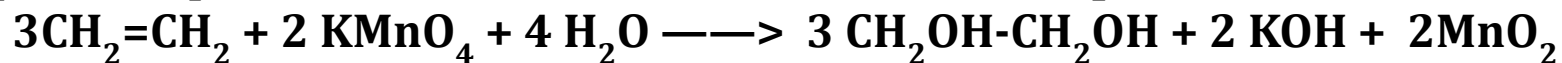
В результате контролируемого каталитического окисления алканов кислородом в определенных условиях, т.е. при различных температурах и давлении, можно получить спирты, альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты, например:



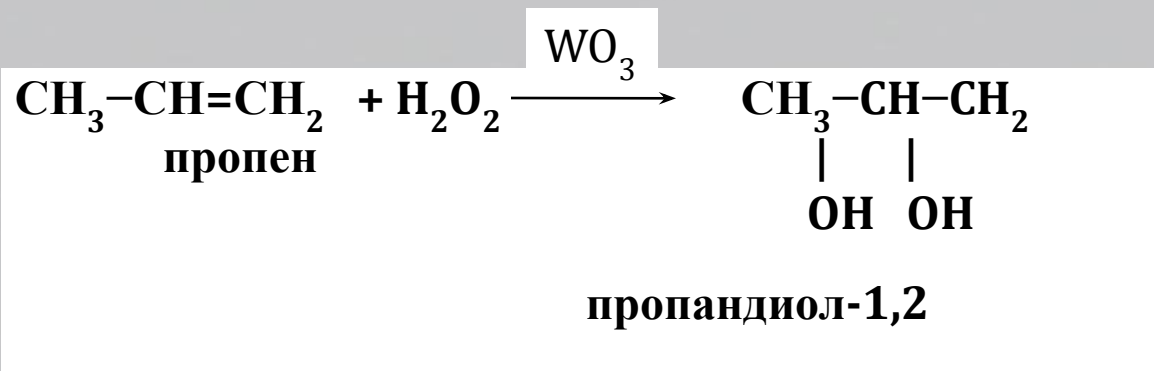
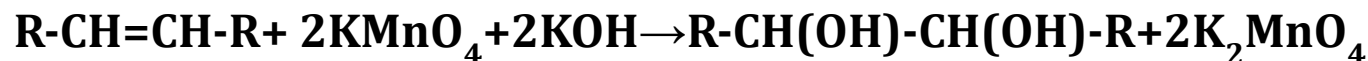
Обратите внимание на то, что реакция каталитического окисления бутана используется в промышленности для получения уксусной кислоты

Алкены

При **мягком** окислении алкены превращаются в гликоли (двухатомные спирты), среда нейтральная или слабощелочная. Реакция **Вагнера**.

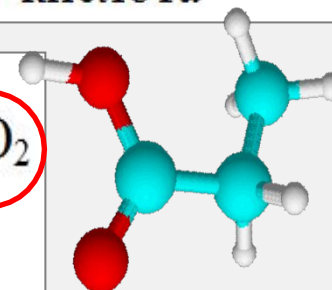
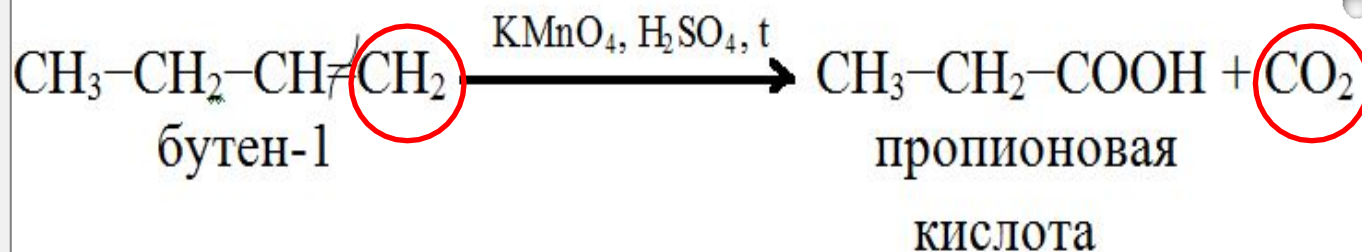
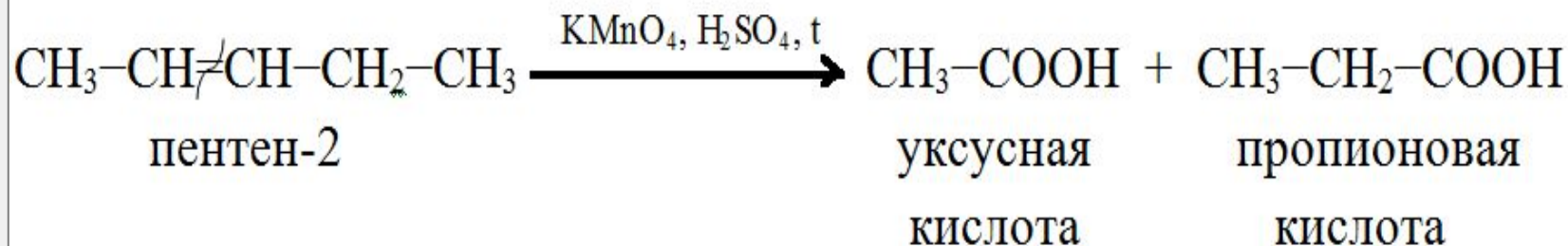
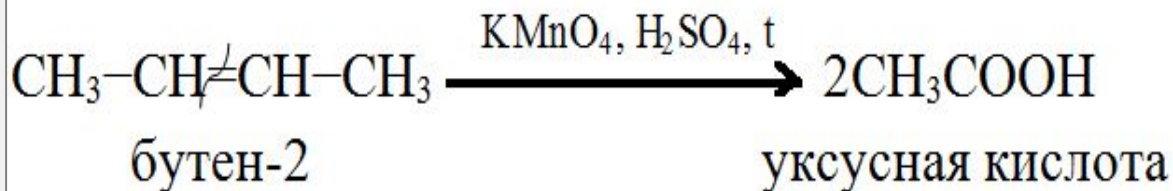
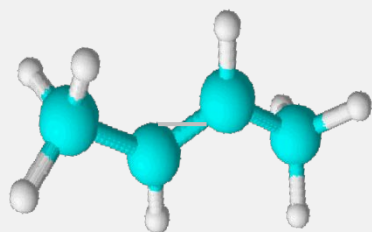


Слабощелочная среда (в общем виде):

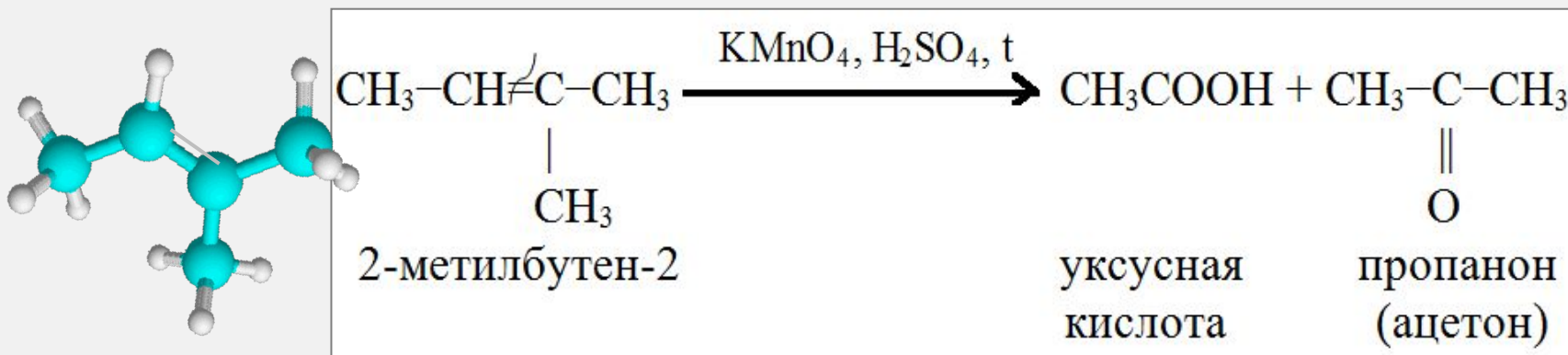


Окисление алкенов *концентрированным раствором перманганата калия* KMnO_4 или бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде сопровождается разрывом не только π -, но σ -связи. В зависимости от строения алкена в результате этой реакции образуются карбоновые кислоты, CO_2 и кетоны.

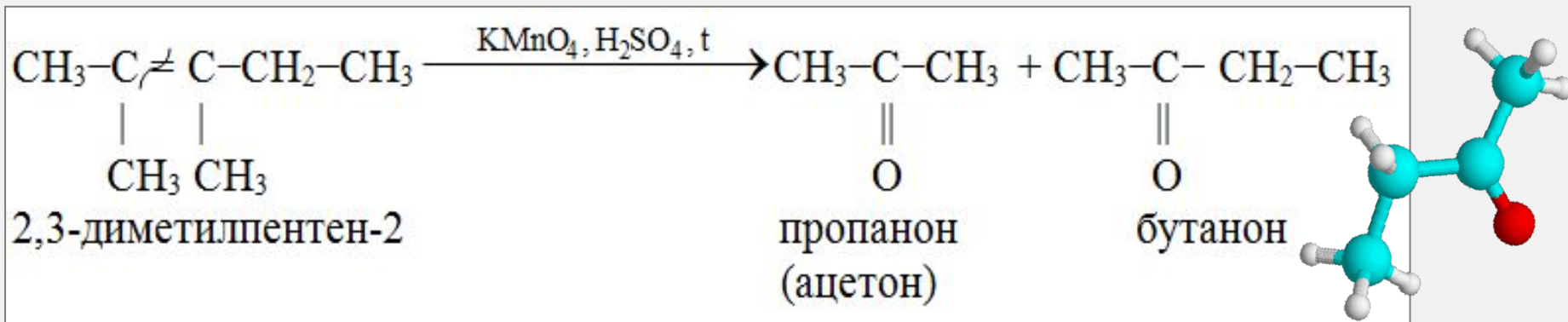
По продуктам окисления алкена можно **определить**
положение двойной связи в его молекуле:



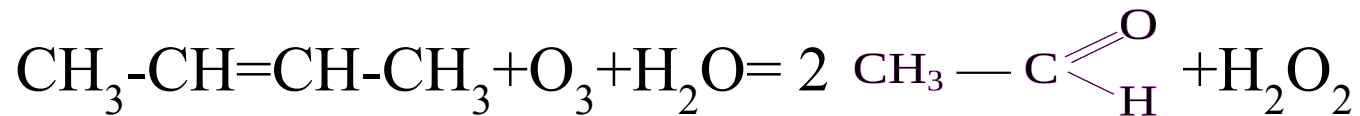
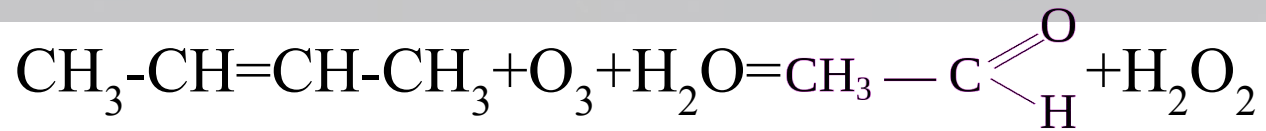
Алкены **разветвленного строения**, содержащие углеводородный радикал у атома углерода, соединенного двойной связью, при окислении образуют **смесь карбоновой кислоты и кетона**:



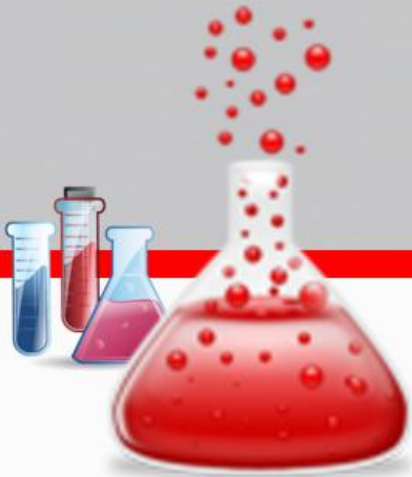
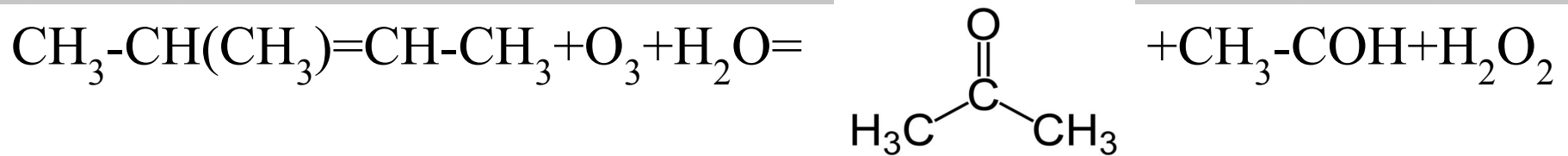
Алкены **разветвленного строения**, содержащие углеводородные радикалы у **обоих** атомов углерода, соединенных двойной связью, при окислении образуют **смесь кетонов**:



Алкены

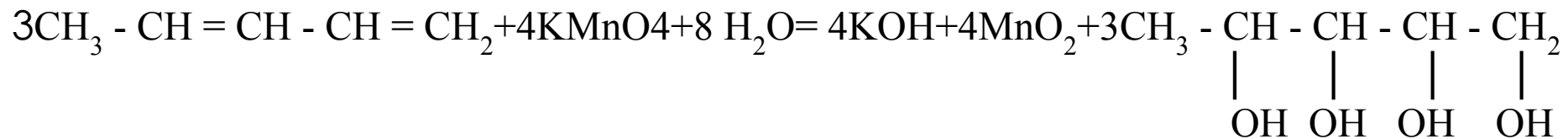


ацетальдегид



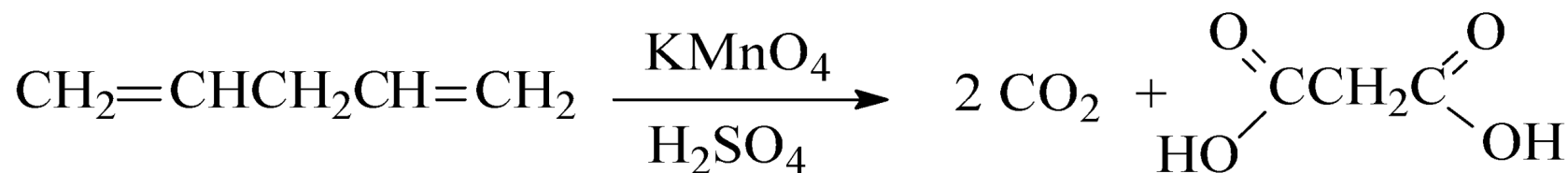
Алкадиены

Пример:

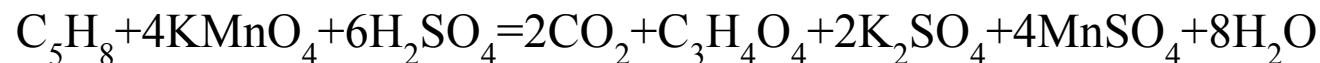


пентадиен - 1,4

пентантетраол - 1,2,3,4



Малоновая кислота



Уравнение окисления бутадиена-1,3 избытком раствора перманганата калия в кислой среде:



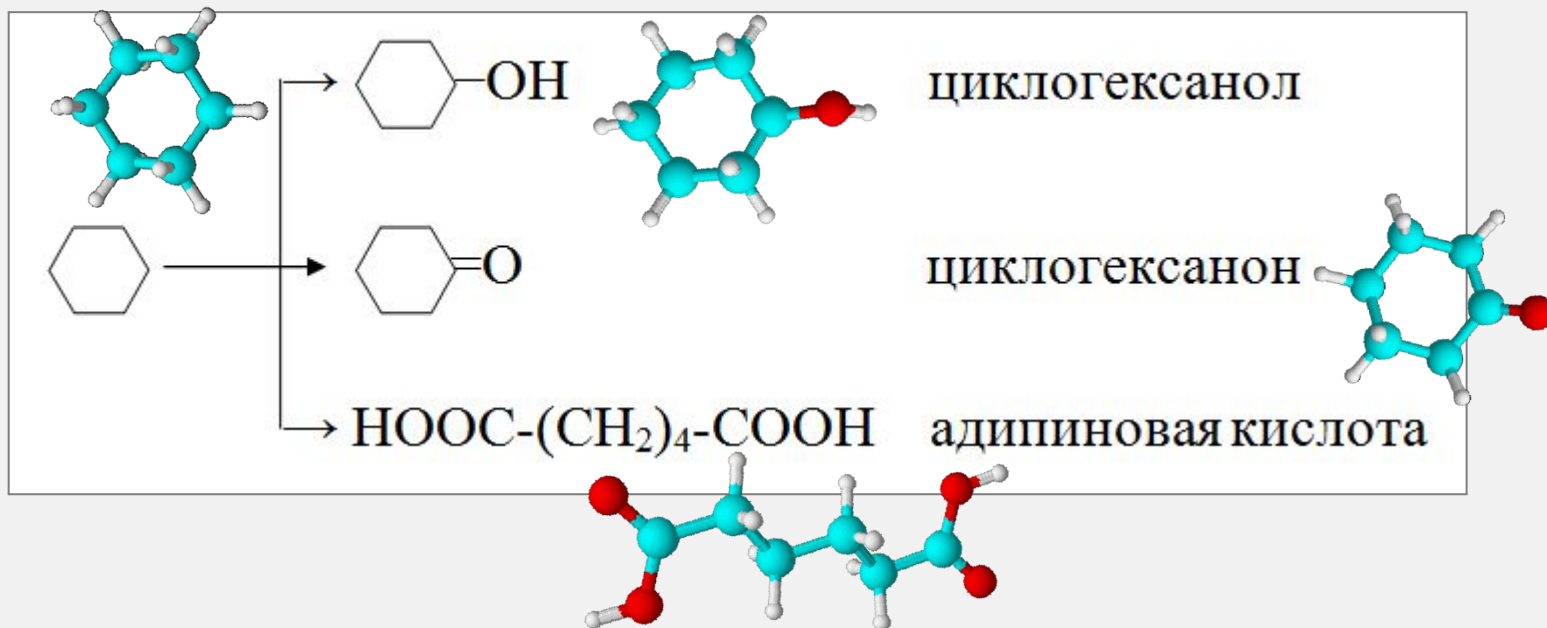
1,3-дигидроксиацетон



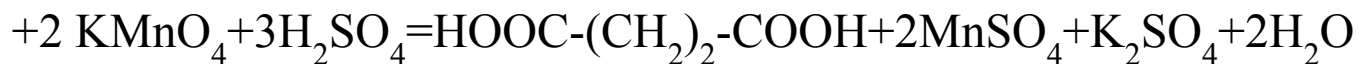
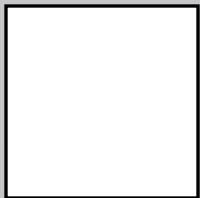
Циклоалканы

• В зависимости от условий каталитическим окислением воздухом **циклогексана** получают **циклогексанол**, **циклогексанон** или **адипиновую кислоту**

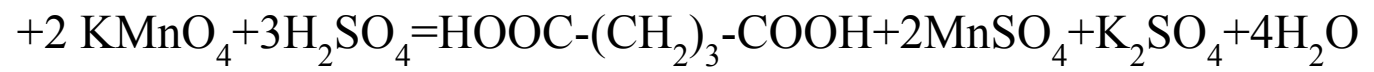
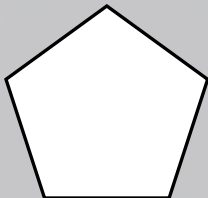
• При действии сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.) циклоалканы образуют **двухосновные карбоновые кислоты** с тем же числом атомов углерода:



Под действием сильных окислителей образуют двухосновные карбоновые кислоты с тем же числом атомов углерода.



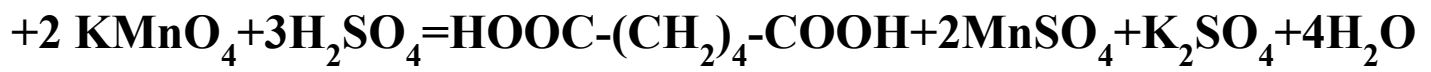
Янтарная к-та



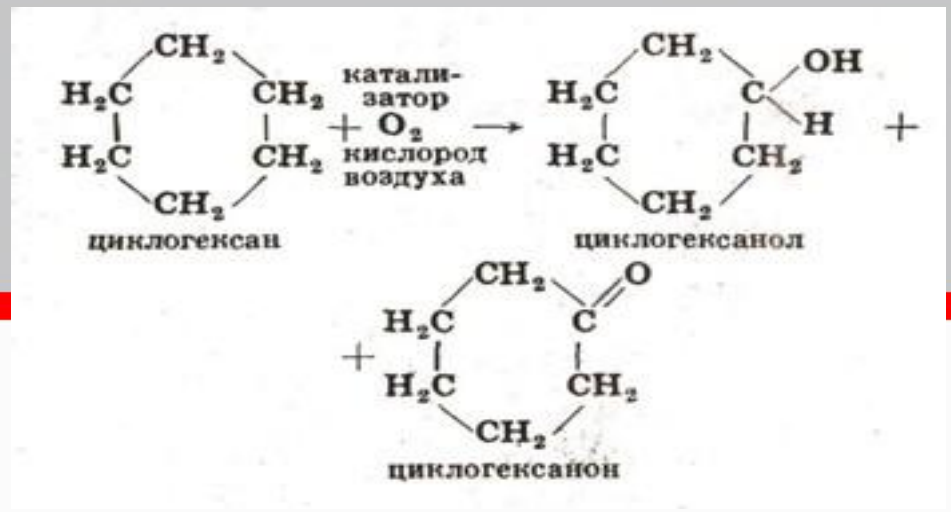
глутаровая к-та

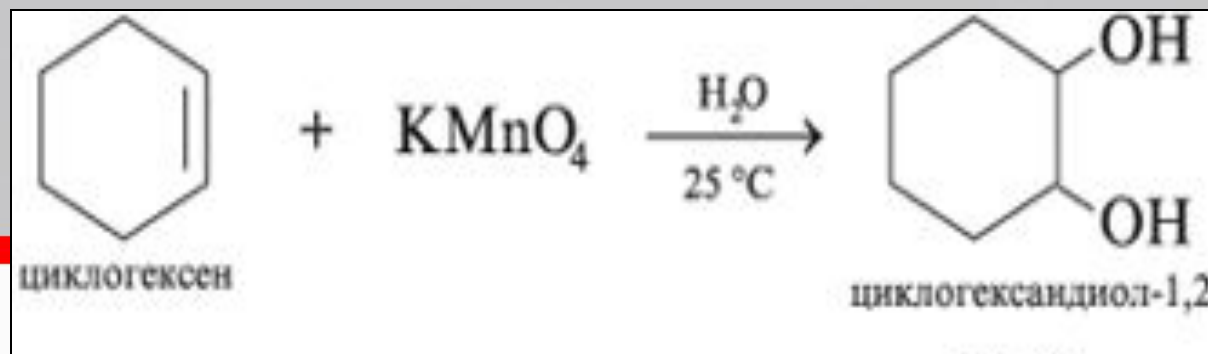
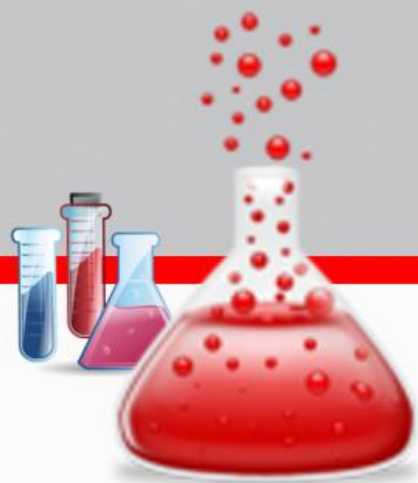
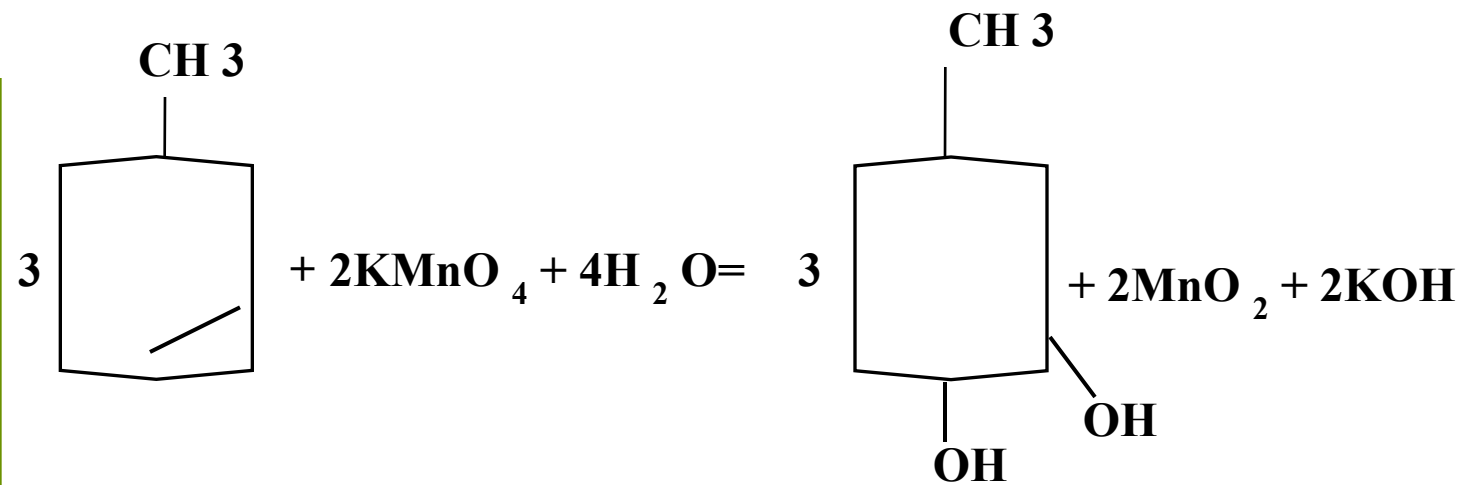
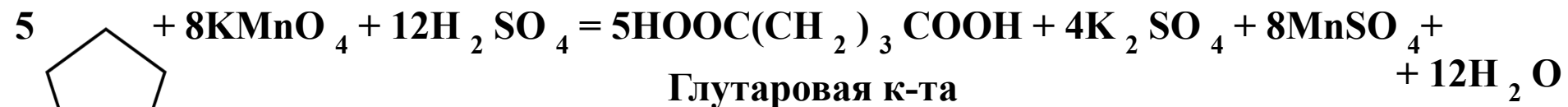


Циклогексан окисляется до адипиновой кислоты, используемой в производстве полиамидных волокон – капрона и нейлона



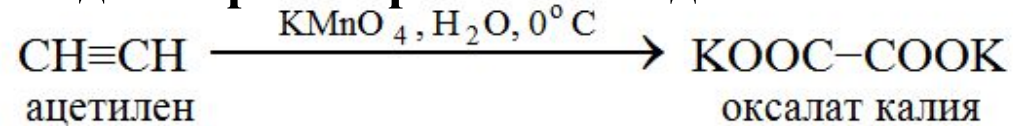
kat

$$+ \text{O}_2 \rightarrow + \text{H}_2\text{O}$$


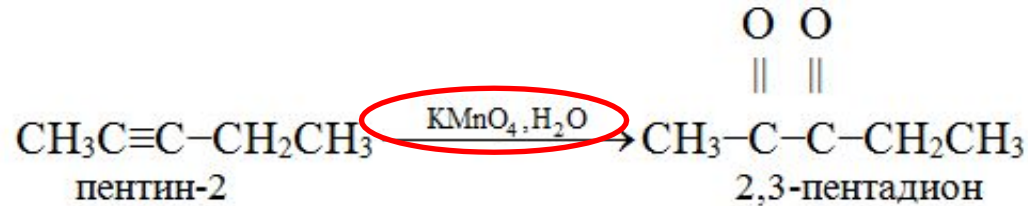


АЛКИНЫ

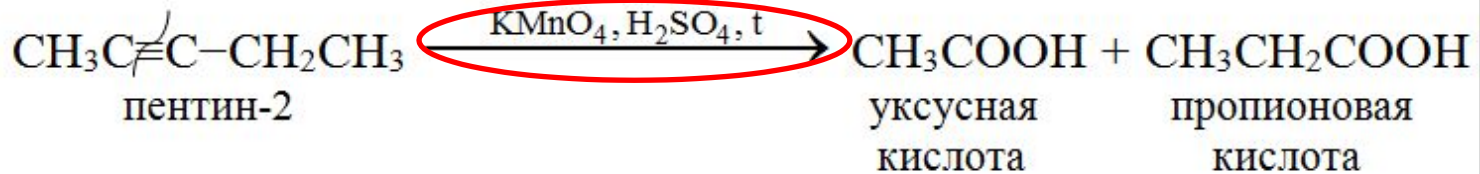
Ацетилен окисляется **водным раствором KMnO_4** до **оксалата калия $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$** :



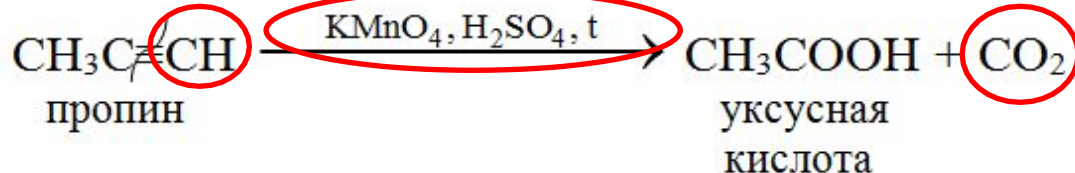
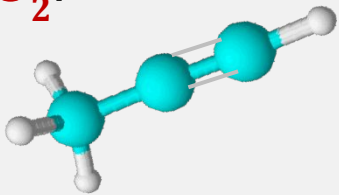
В **мягких условиях** алкины с **неконцевой тройной связью** окисляются до **α -кетонов**:



В **жестких условиях** алкины с **неконцевой тройной связью** окисляются до **карбоновых кислот**:



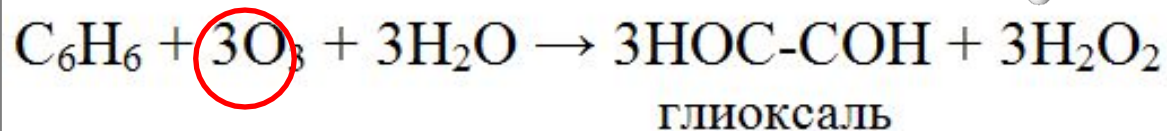
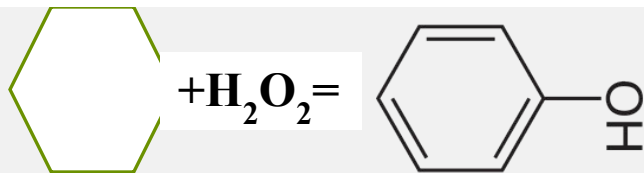
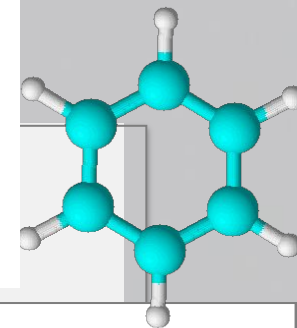
Алкины, содержащие **тройную связь у крайнего атома углерода**, окисляются в **жестких условиях** с образованием **карбоновой кислоты** и **CO_2** :



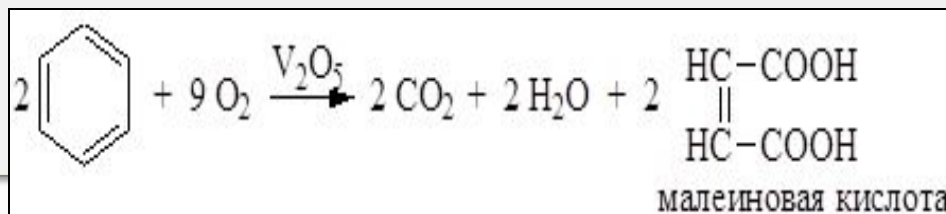
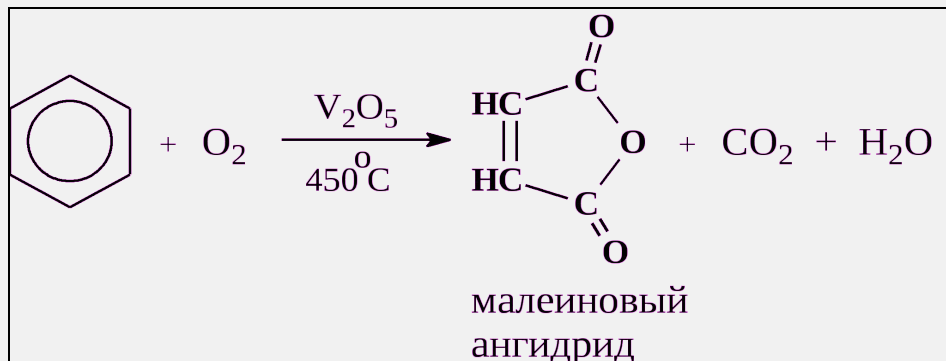
Бензол

Устойчив к окислителям при комнатной температуре

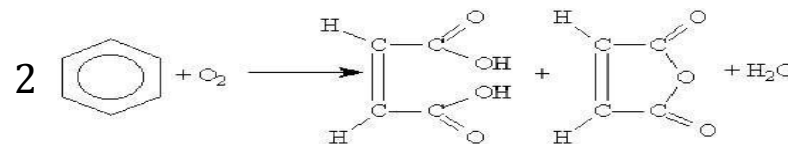
Не реагирует с водными растворами KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и других окислителей



Можно окислить озоном с образованием **диальдегида**:

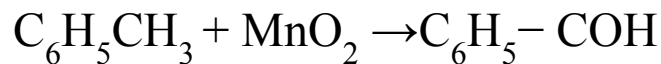


- Окисление кислородом воздуха. По устойчивости к действию окислителей бензол напоминает алканы. Только при сильном нагревании (400°C) паров бензола с кислородом воздуха в присутствии катализатора V_2O_5 получается смесь малеиновой кислоты и ее ангидрида:



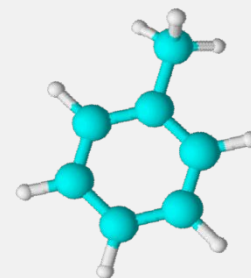
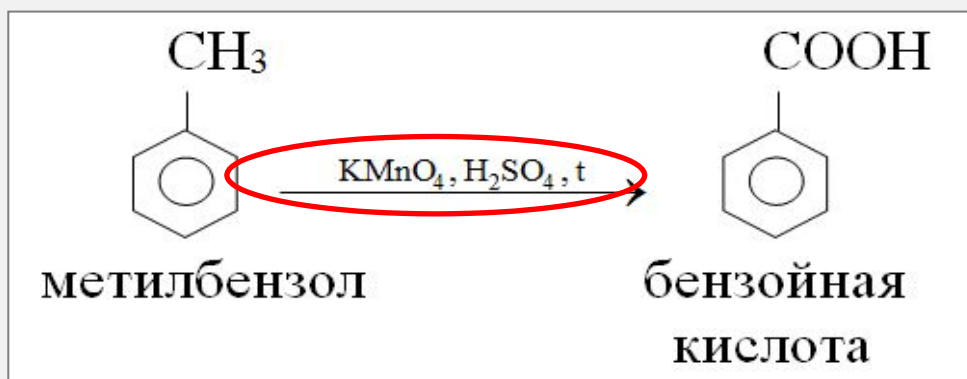
- Окисляются относительно легко
- Окислению подвергается боковая цепь
- **Мягкие окислители (MnO₂)** окисляют метильную группу

до **альдегидной группы:**

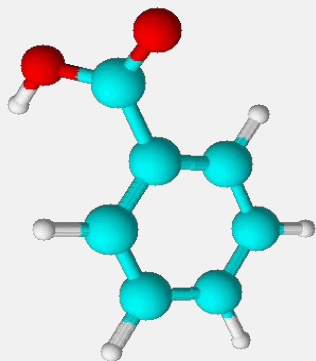
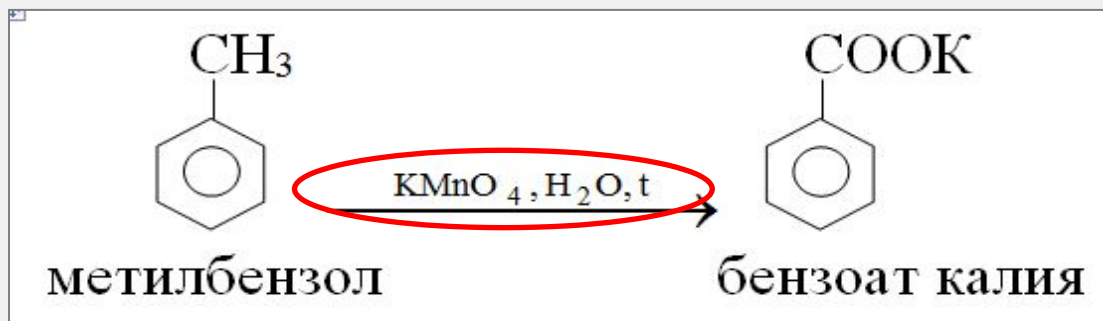


бензальдегид

Более сильные окислители – **KMnO₄** в **кислой среде** или **хромовая смесь** при нагревании окисляют метильную группу до **карбоксильной:**



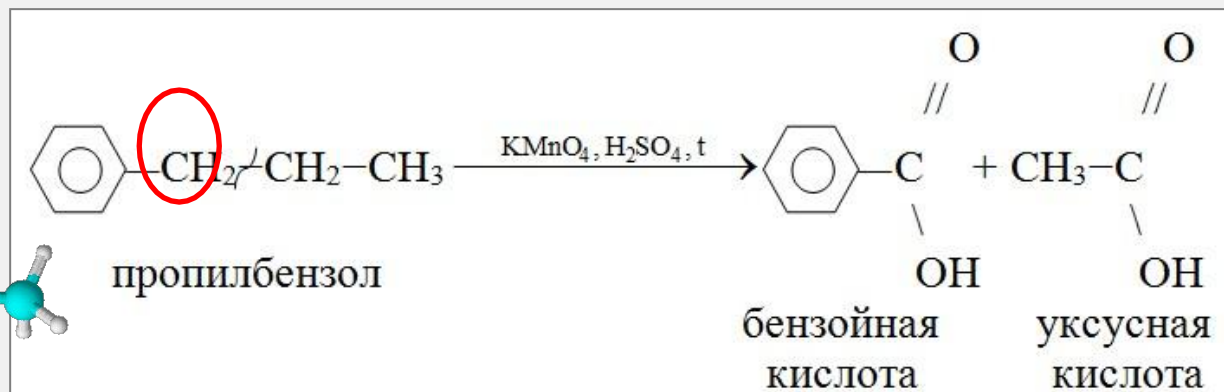
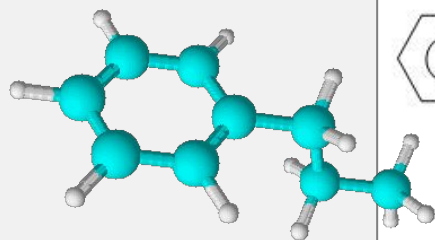
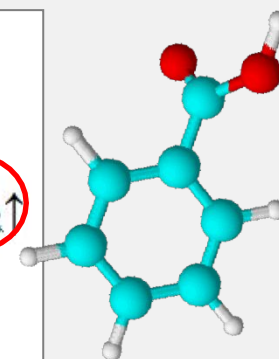
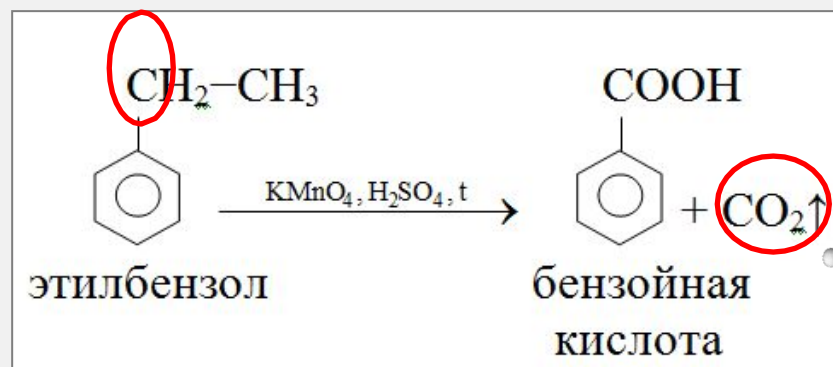
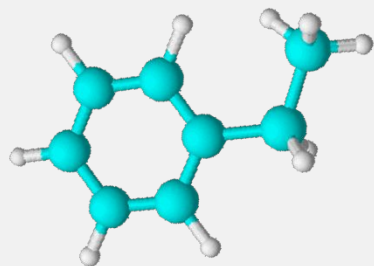
В **нейтральной** или **слабощелочной среде** образуется не сама бензойная кислота, а ее соль - **бензоат калия:**



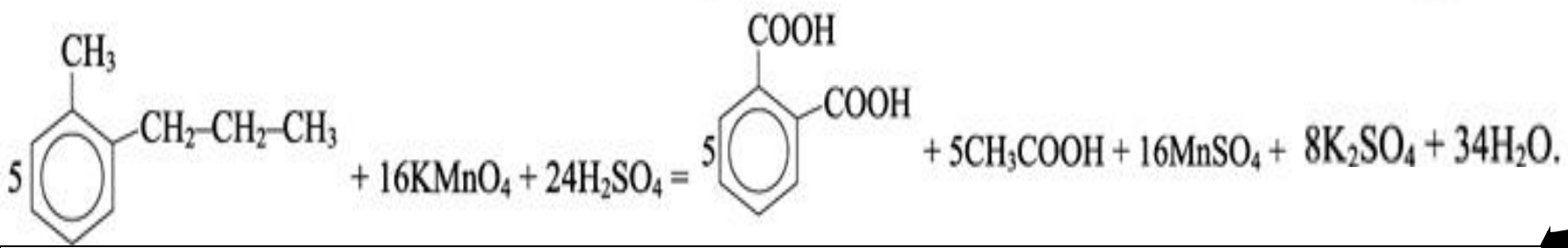
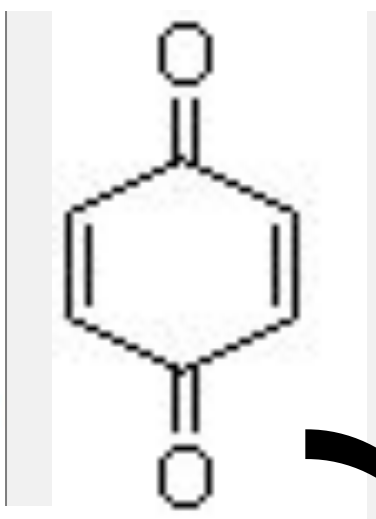
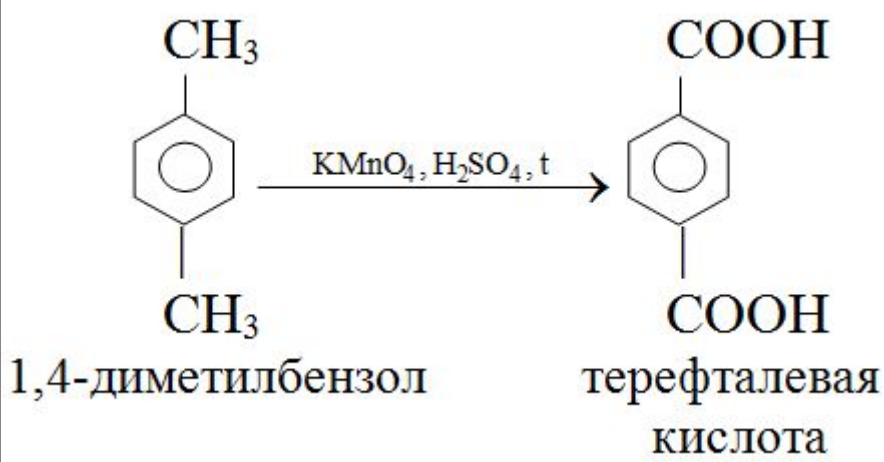
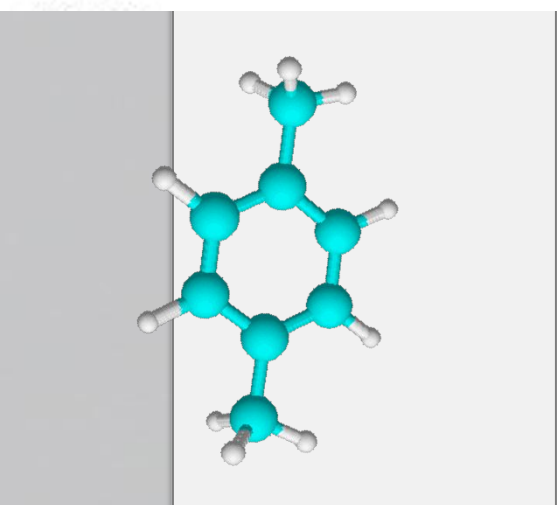
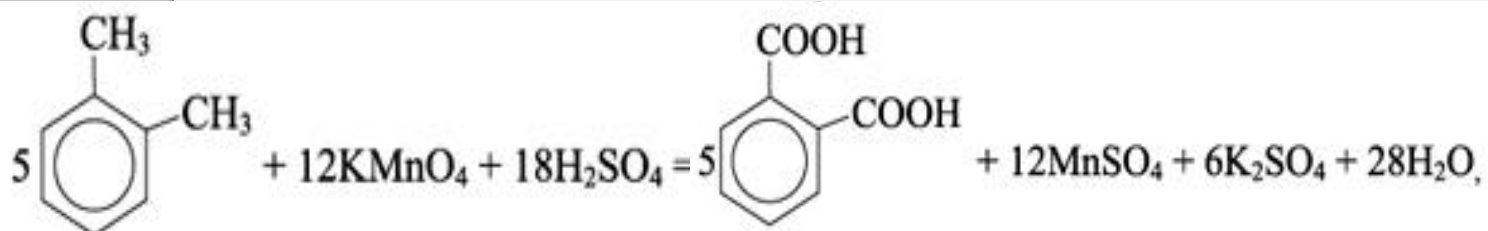
Гомологи бензола

Под действием **сильных окислителей (KMnO₄ в кислой среде или хромовой смеси)** окисление идет по **α-углеродному атому** с образованием **бензойной кислоты**

Окисление **гомологов бензола с одной боковой цепью** под действием **KMnO₄ в кислой среде или хромовой смеси** приводит к образованию **бензойной кислоты**

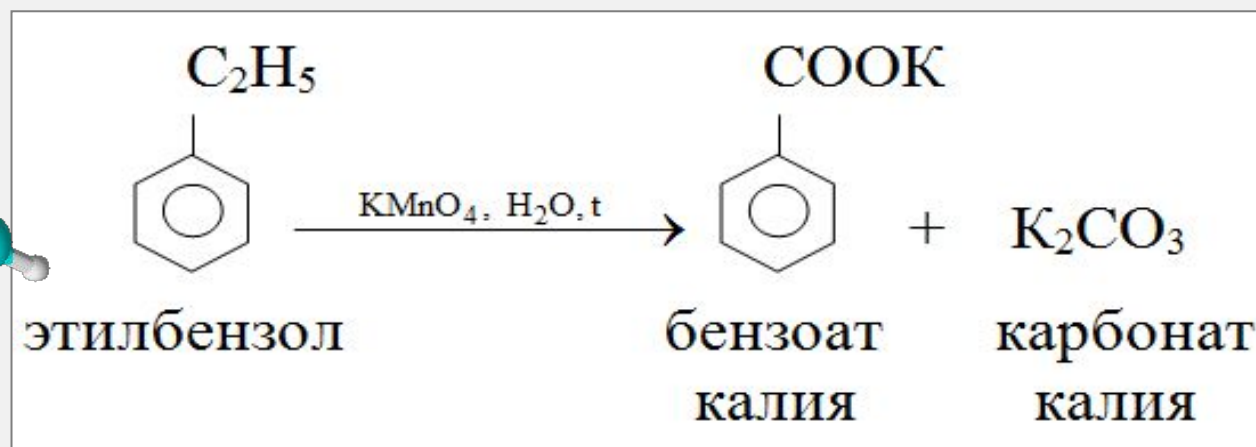
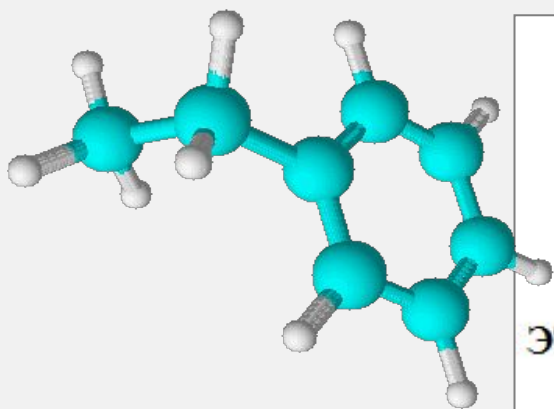
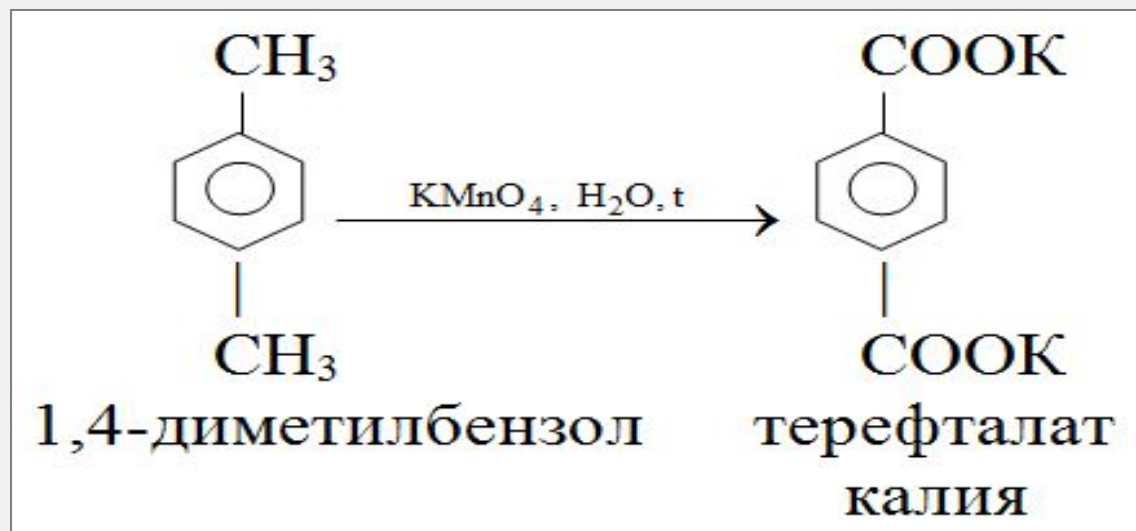
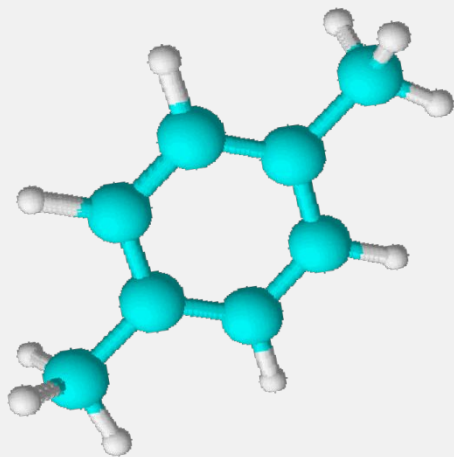


Гомологи бензола, содержащие несколько боковых цепей, при окислении образуют соответствующие многоосновные ароматические кислоты:



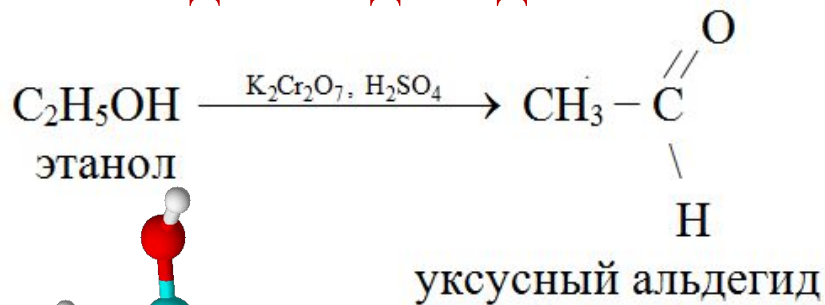
Реакция анилина с хромовой смесью. Получается чёрный анилин.
 $3 \text{ C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 11 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3 \text{ C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2 \text{ K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{ NH}_4\text{HSO}_4 + 8 \text{ H}_2\text{O}$

В нейтральной или слабощелочной среде при окислении перманганатом калия KMnO_4 образуются **соль карбоновой кислоты** и **карбонат калия**:

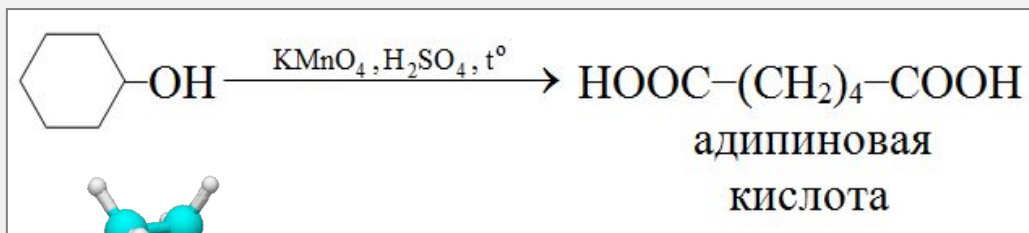
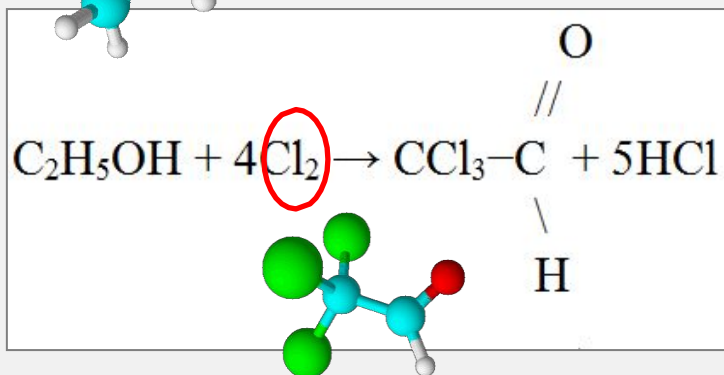
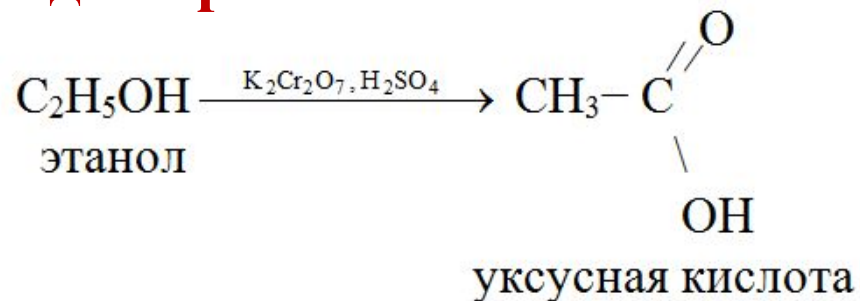


Окисление первичных спиртов

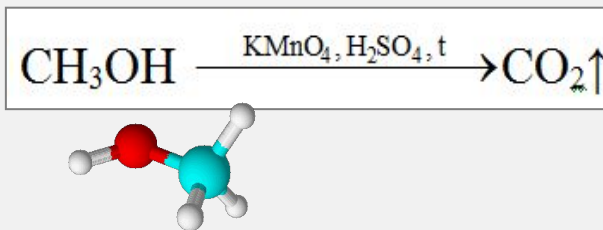
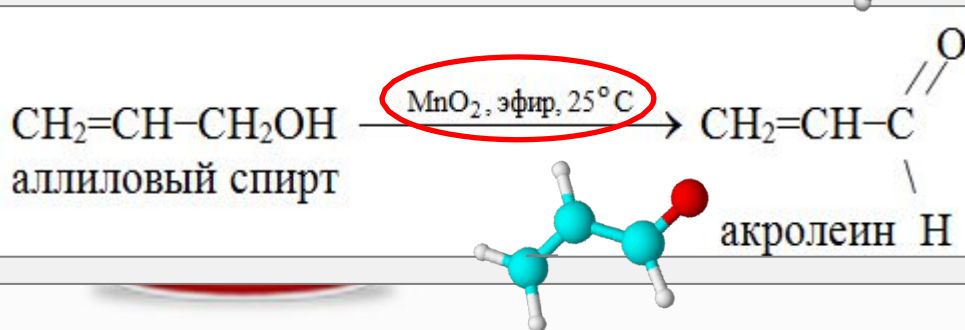
до альдегидов



до карбоновых кислот



Метанол окисляется до CO_2 :



Окисление предельных одноатомных спиртов

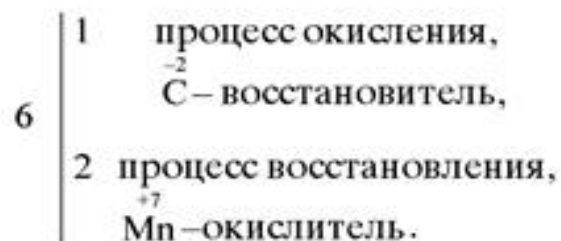
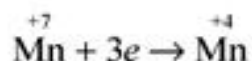
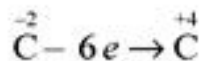
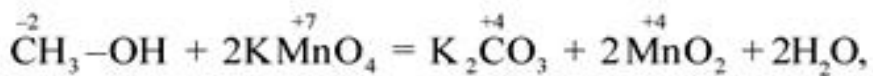
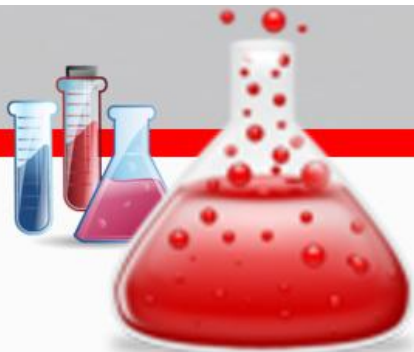
Непосредственным продуктом окисления первичных спиртов являются **альдегиды**, а вторичных – **кетоны**.

Образующиеся при окислении спиртов альдегиды легко окисляются до кислот, поэтому альдегиды из первичных спиртов получают окислением дихроматом калия в кислотной среде при температуре кипения альдегида. Испаряясь, альдегиды не успевают окислиться.



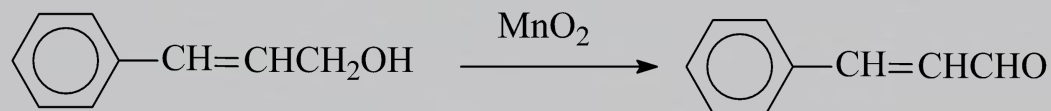
С избытком окислителя (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) в любой среде первичные спирты окисляются до **карбоновых кислот** или их солей, а вторичные – до **кетонов**.

Третичные спирты в этих условиях не окисляются, а **метилловый спирт окисляется до углекислого газа**.

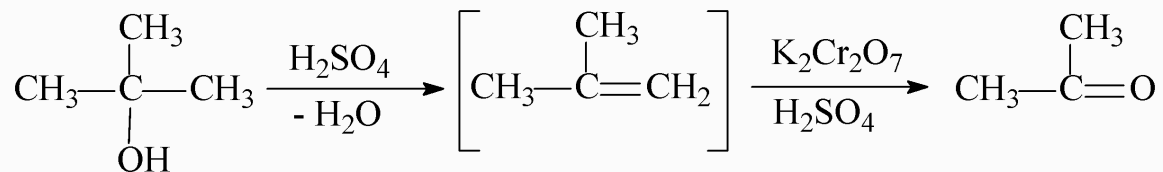


Для окисления вторичных спиртов наиболее часто используют бихромат калия в кислой среде при комнатной температуре или небольшом нагревании. Применяют также KMnO_4 и MnO_2 .

Для окисления первичных спиртов до альдегидов обычно используют *реактив Джонсона* или комплекс CrO_3 с пиридином. **Перманганат калия не применяют для окисления спиртов в альдегиды**, т.к. реакция не останавливается на стадии образования альдегида, и окисление идет дальше до кислоты. Однако широкое применение нашел MnO_2 . Этот реагент не затрагивает кратные связи, поэтому может быть использован для получения и непредельных альдегидов и кетонов:



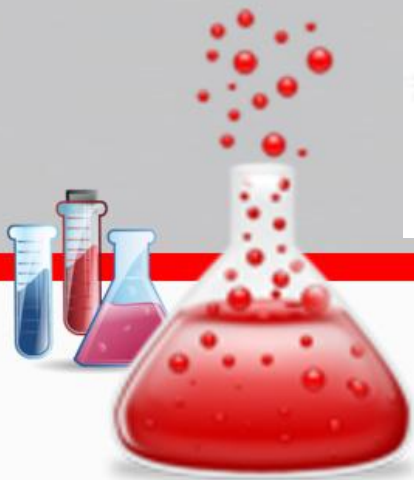
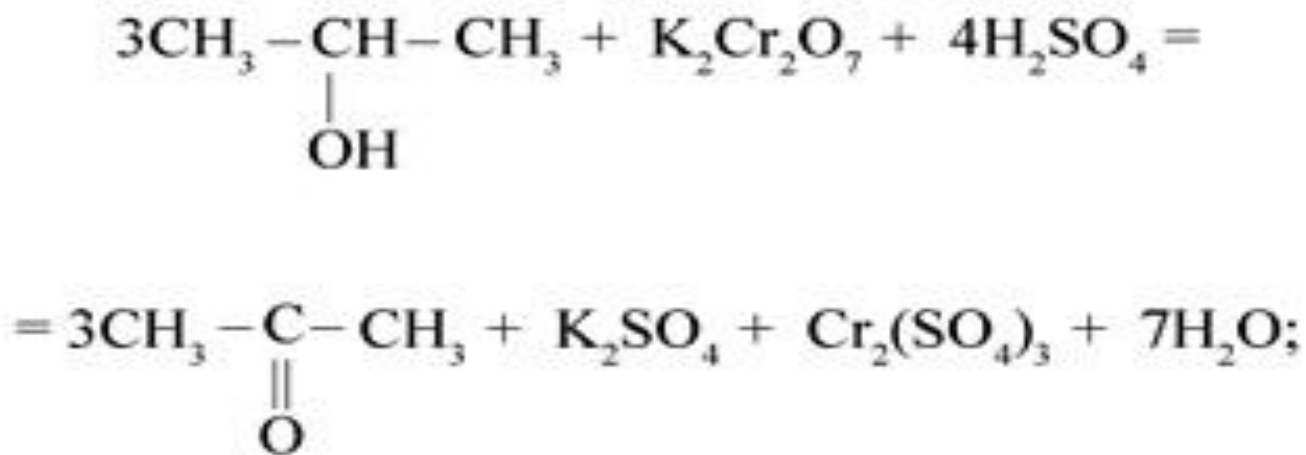
Третичные спирты устойчивы к действию окислителей: они не окисляются ни в нейтральной, ни в щелочной среде. Но если в третичном спирте у атома углерода, соседнего с С-ОН-группой, есть атом водорода, то такие спирты окисляются в кислой среде, с отщеплением воды, образованием в качестве промежуточного продукта алкена и разрывом С-С -связи:



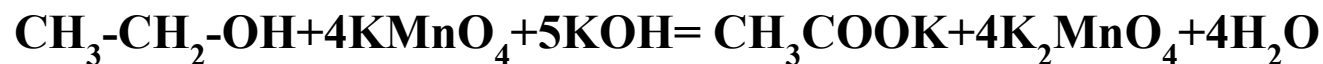
Например, окисление этанола дихроматом калия на холоде заканчивается получением уксусной кислоты, а при нагревании – ацетальдегида:



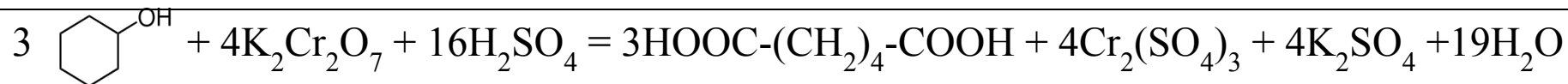
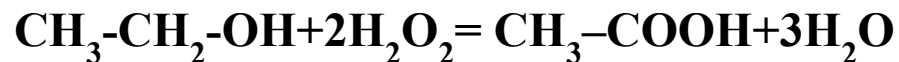
Окисление хромовой смесью вторичного спирта



Окисление предельных одноатомных спиртов



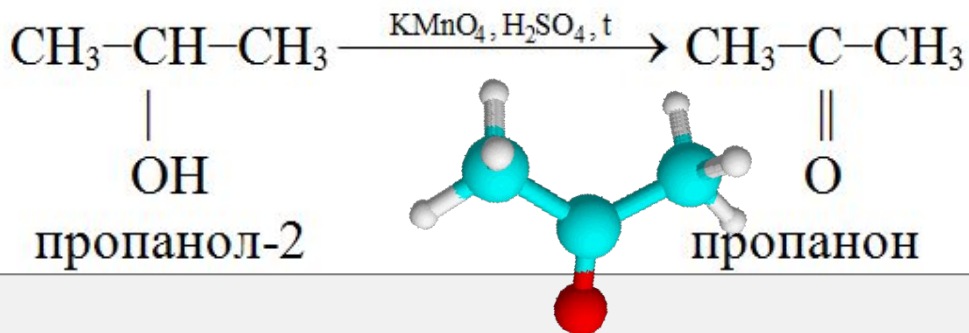
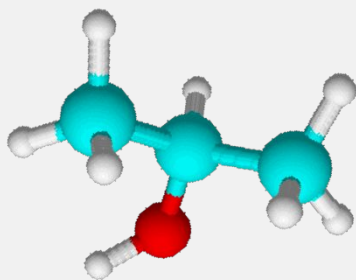
Окислителем одноатомных спиртов может быть перекись водорода



Окисление циклогексанола до адипиновой кислоты

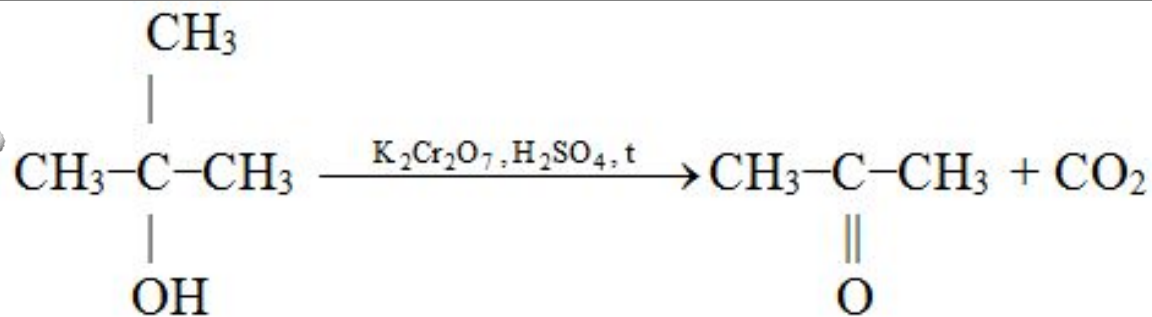
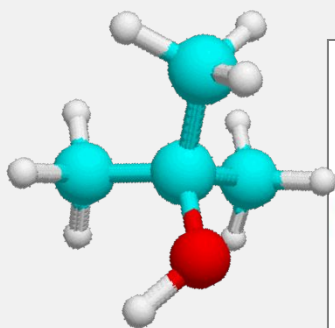


Вторичные спирты окисляются до **кетонов**:



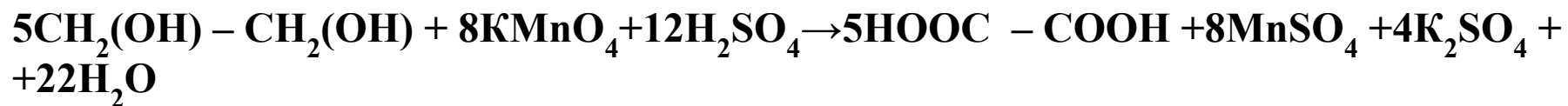
Третичные спирты устойчивы к окислению!

Окисление *трет*-бутанола в «жёстких» условиях:

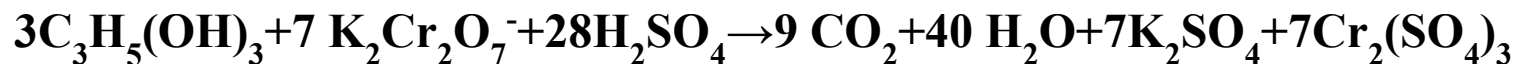


Окисление гликолей

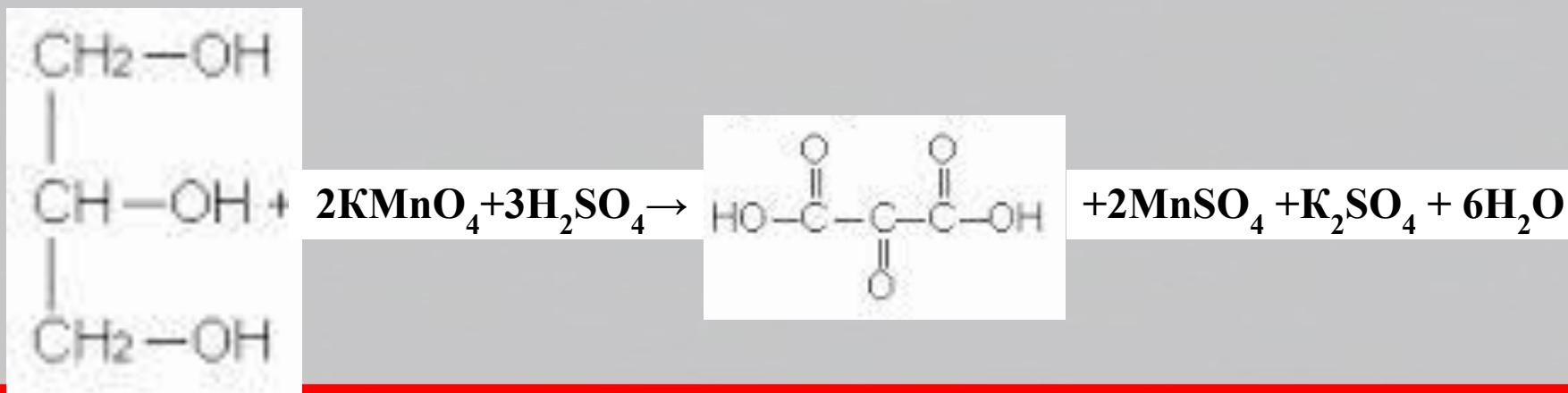
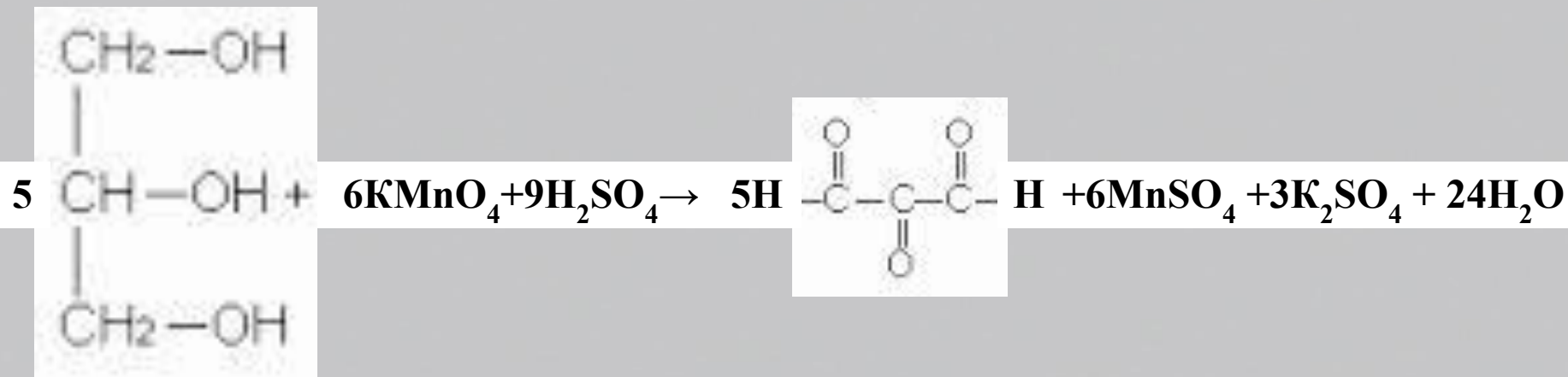
Двухатомный спирт, этиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$, при нагревании в кислой среде с раствором KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ легко окисляется до щавелевой кислоты, а в нейтральной – до оксалата калия.

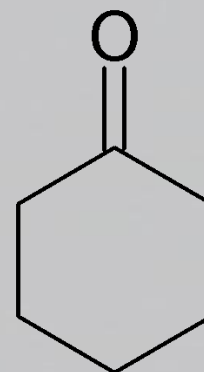
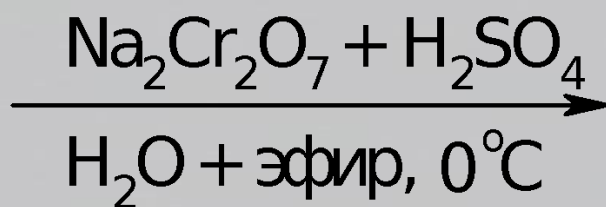
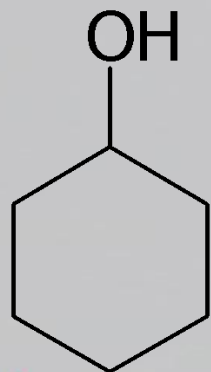
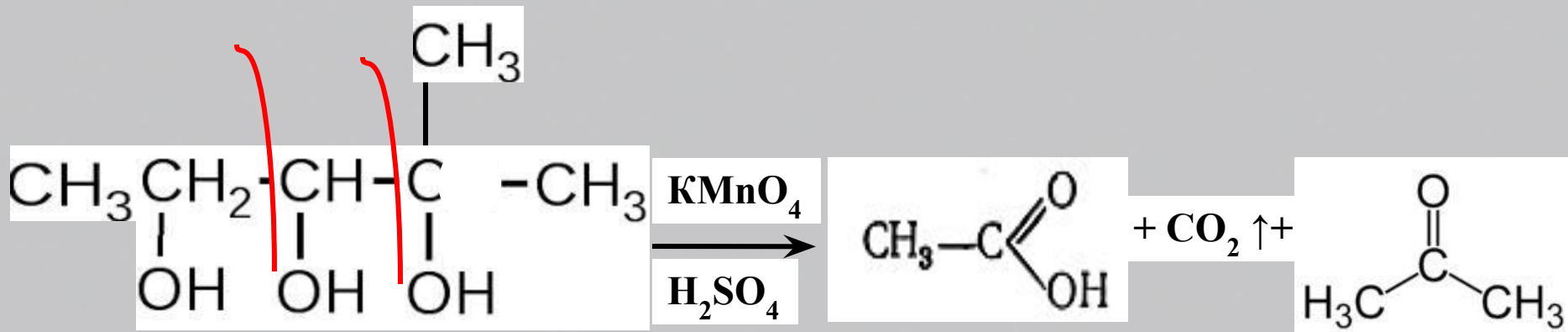


Глицерин, такими сильными окислителями как KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, может окисляться до CO_2 и H_2O :

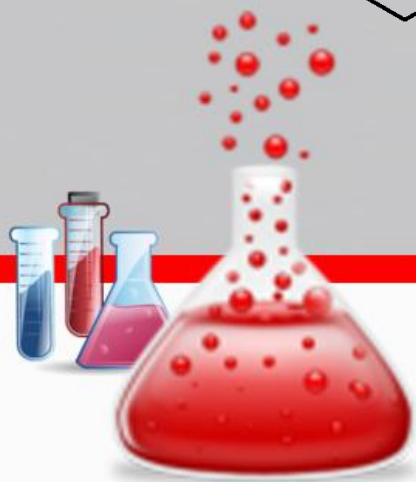


Окисление многоатомных спиртов происходит ступенчато, при этом первичные спиртовые группы превращаются в альдегидные, а вторичные – в кетонные. Первичные спиртовые группы могут окисляться до карбоксильных

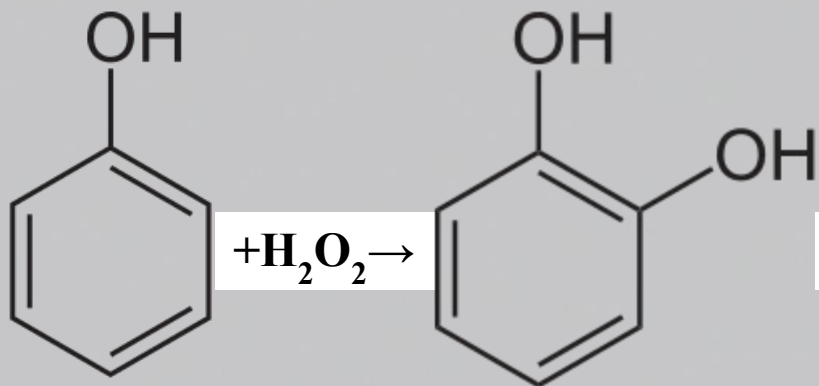




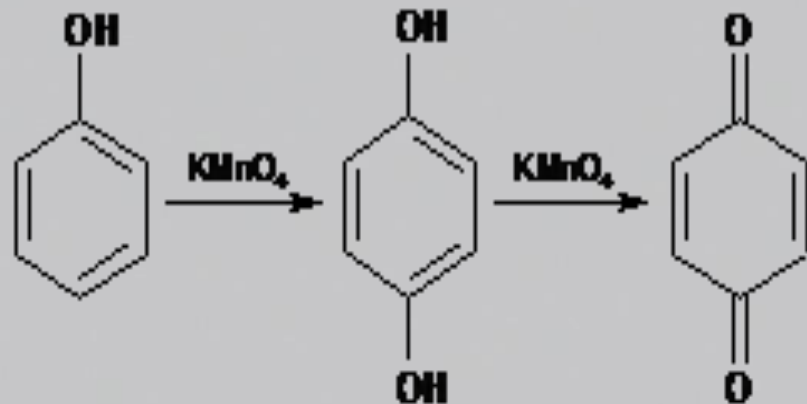
85%



Окисление фенола



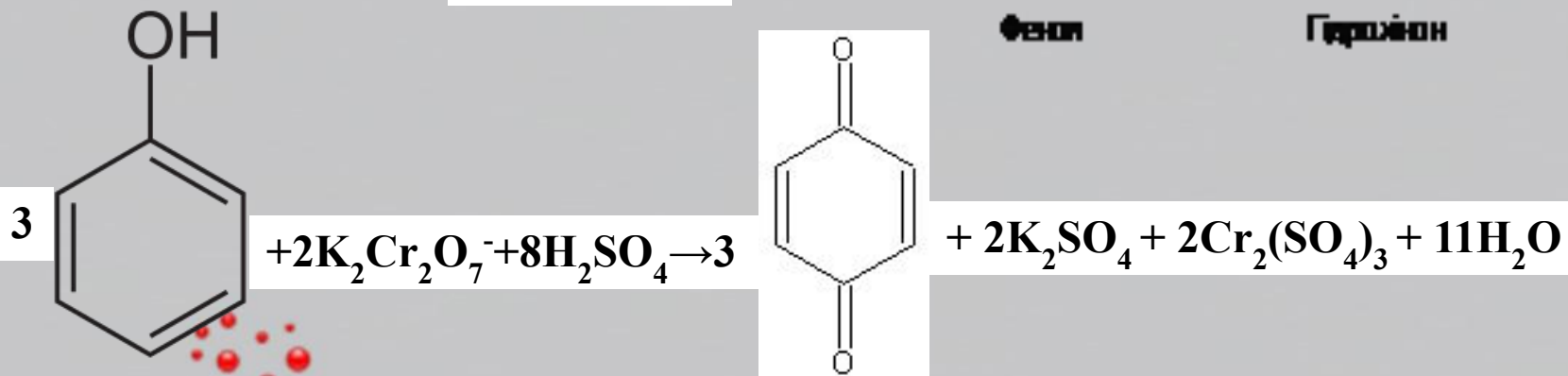
пирокатехин



Фенол

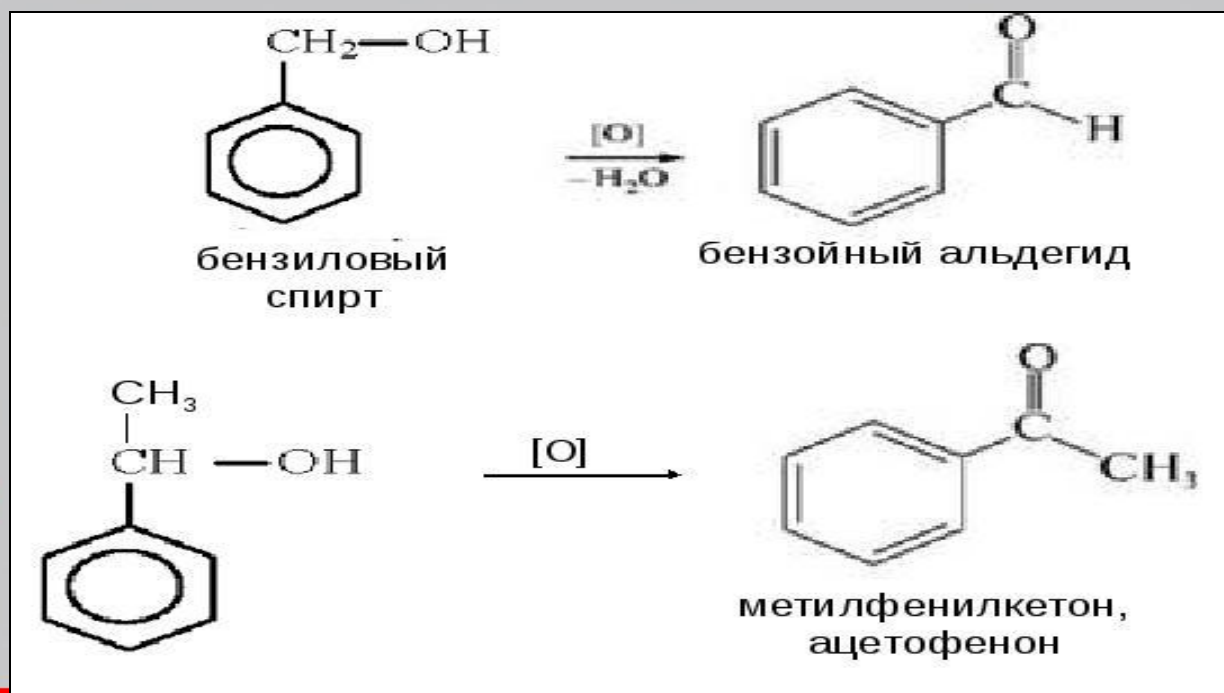
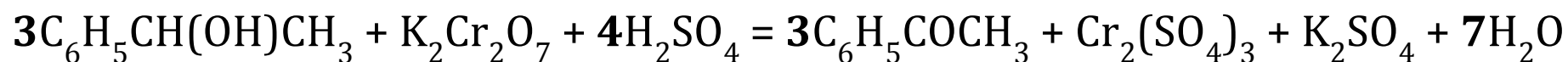
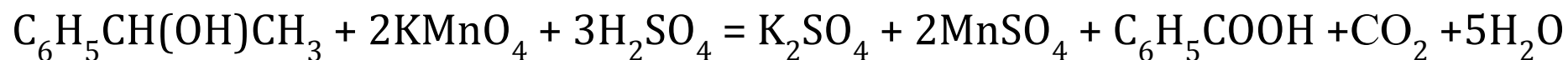
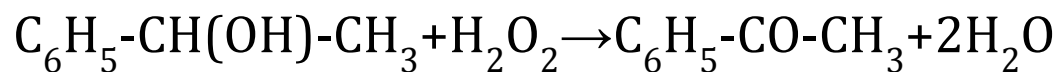
Гидрохинон

п-Кинон



бензохинон

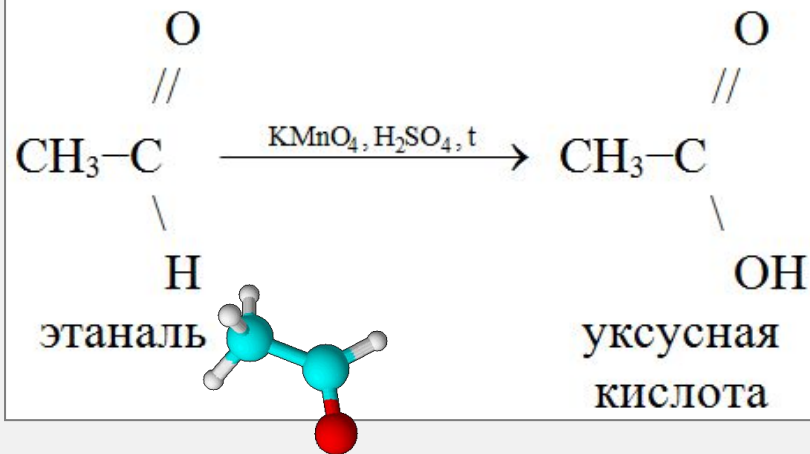




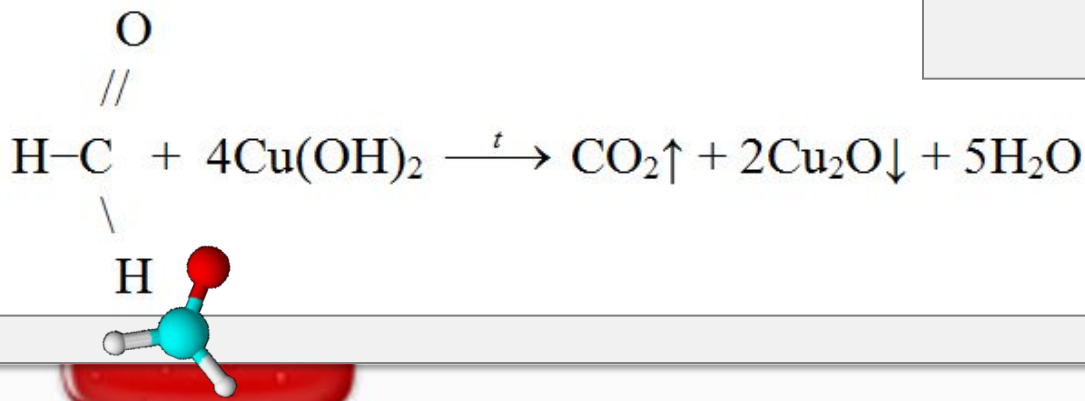
Окисление ароматических спиртов

Окисление альдегидов и кетонов

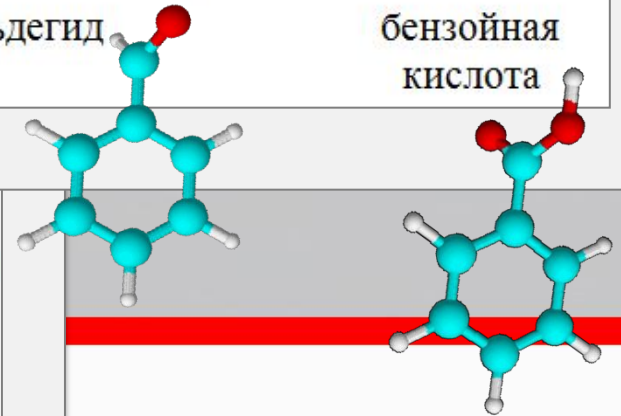
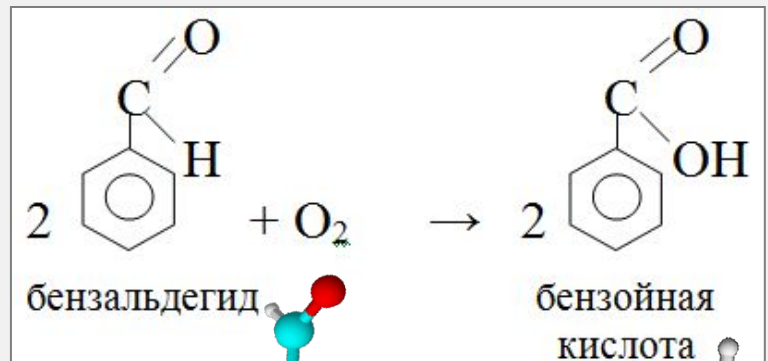
Альдегиды легко окисляются до карбоновых кислот



Метаналь окисляется до CO_2

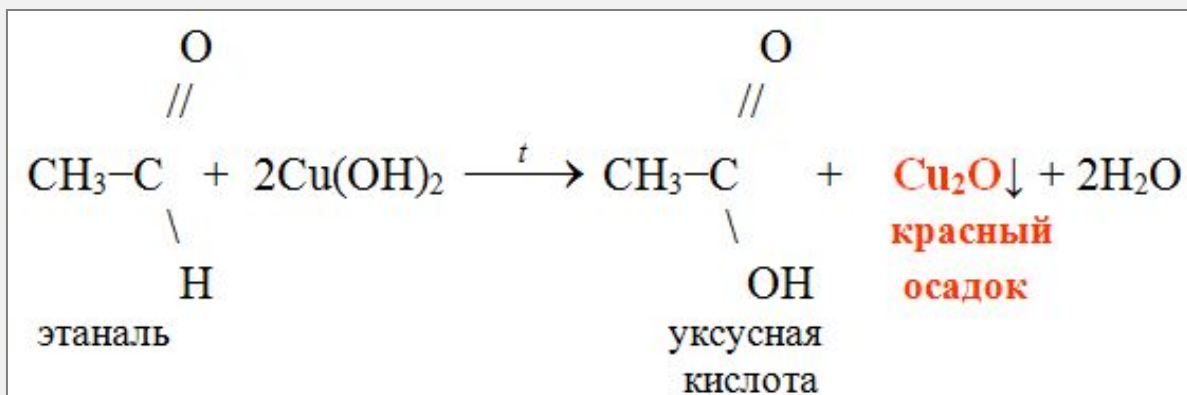


Ароматические альдегиды легко окисляются даже кислородом воздуха



Качественные реакции на альдегиды

• Окисление гидроксидом меди(II)

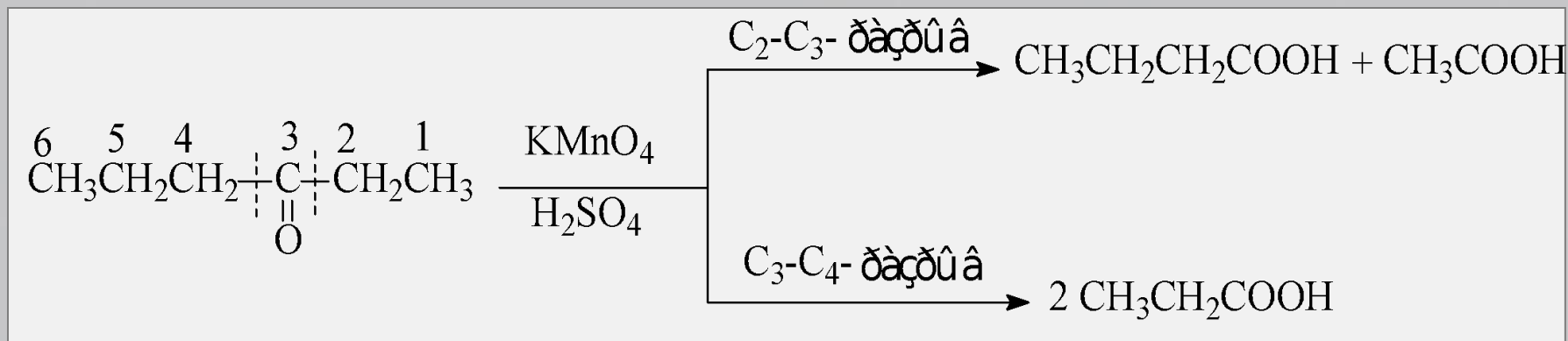


• Реакция «серебряного зеркала»

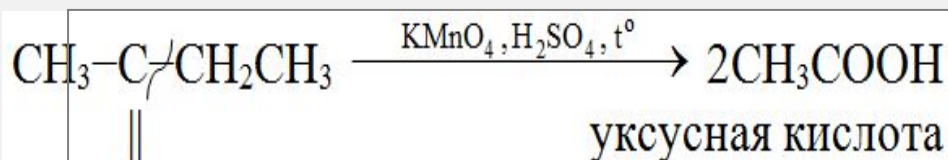


Кетоны окисляются с трудом, слабые окислители на них не действуют

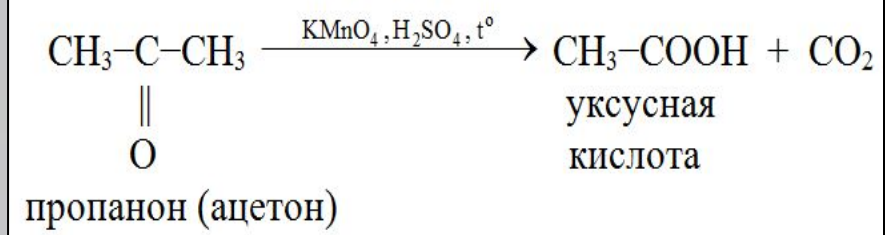
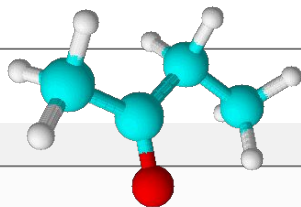
- Под действием **сильных окислителей** происходит разрыв C—C связей по обе стороны карбонильной группы с образованием **кислот**



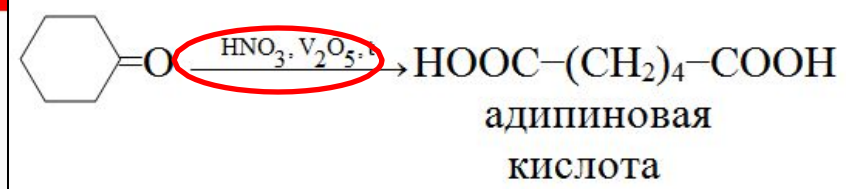
- Кетоны **несимметричного** строения преимущественно окисляются со стороны менее гидрированного атома углерода при карбонильной группе (правило Попова – Вагнера):



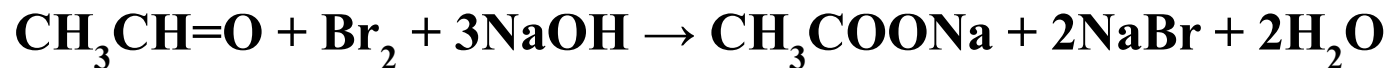
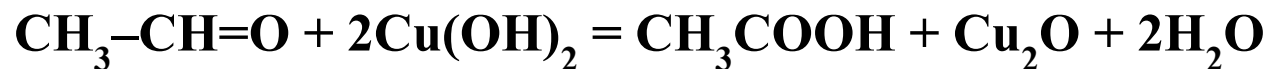
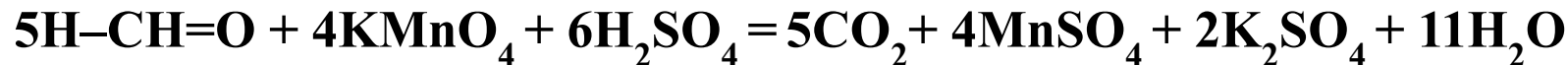
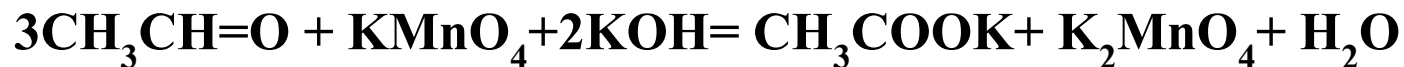
бутанон



Окисление циклических кетонов

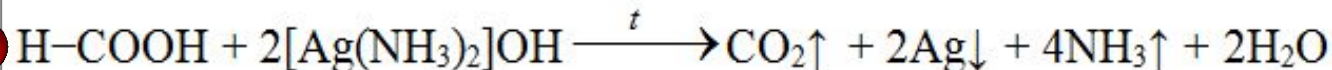
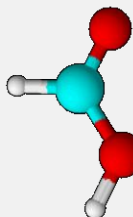
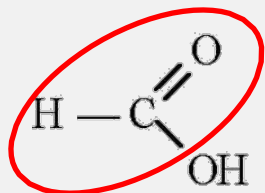
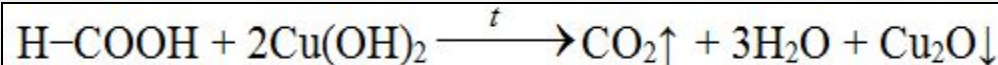
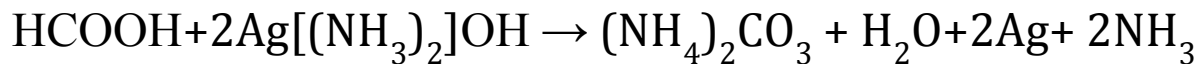


Окисление альдегидов

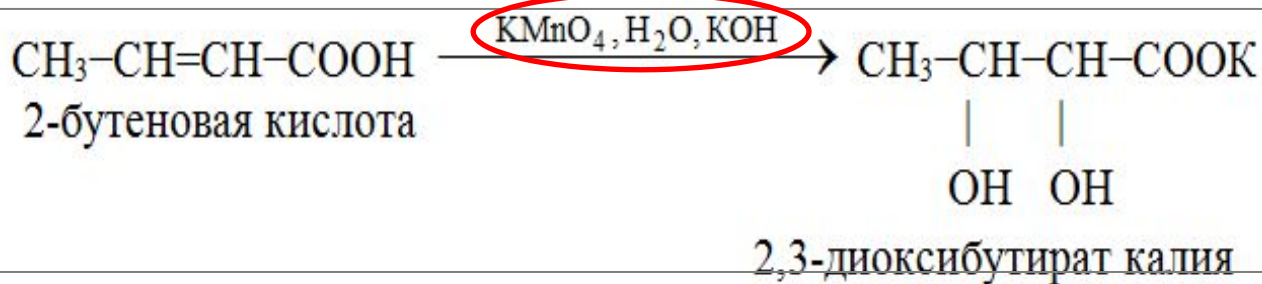
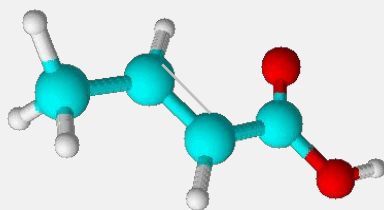


Окисление карбоновых кислот

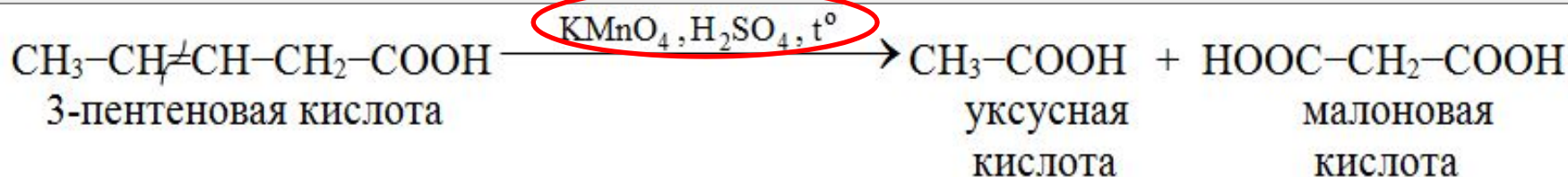
Среди **одноосновных карбоновых кислот** легко окисляется только **муравьиная кислота**



Непредельные карбоновые кислоты окисляются водным раствором KMnO_4 в слабощелочной среде с образованием **дигидроокси кислот и их солей**:

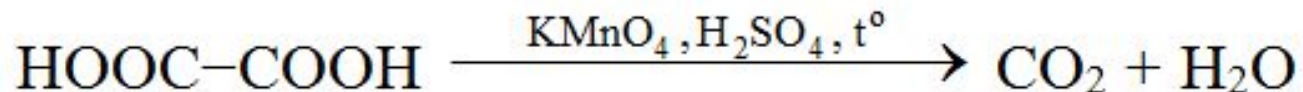
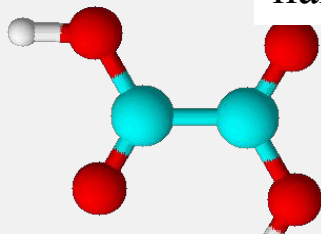


В **кислой** среде происходит разрыв углеродного скелета по месту двойной связи $\text{C}=\text{C}$ с образованием **смеси кислот**:

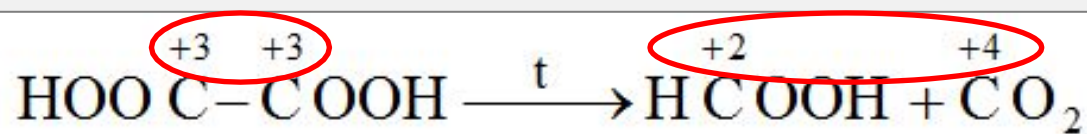


Особые свойства щавелевой кислоты

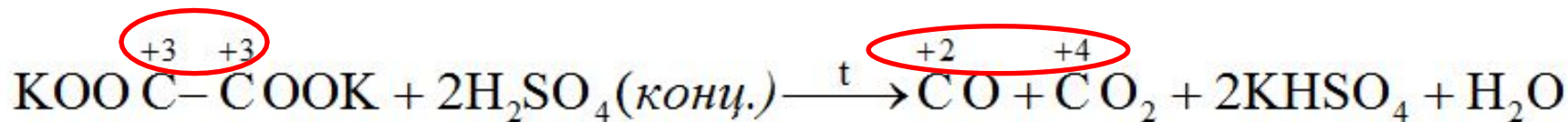
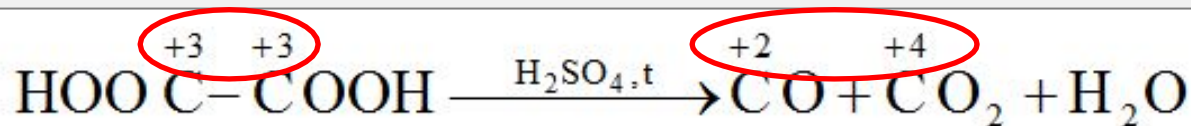
Легко окисляется под действием **KMnO₄** в кислой среде при нагревании до **CO₂** (метод перманганатометрии):



При нагревании подвергается декарбоксилированию



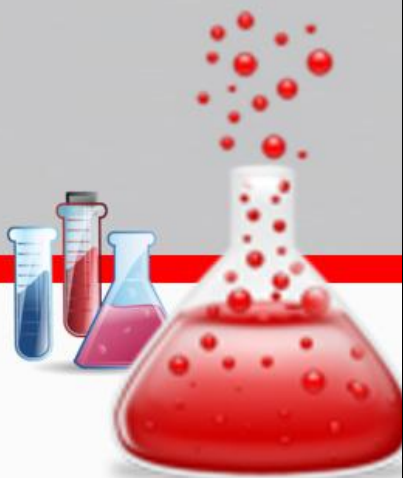
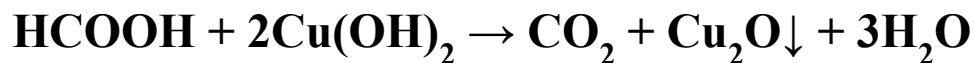
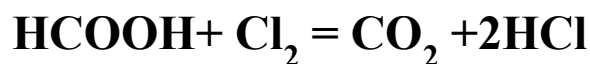
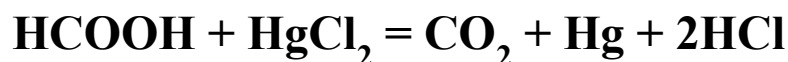
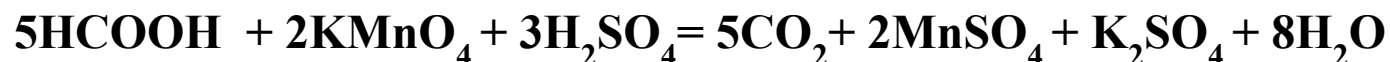
Под действием **концентрированной H₂SO₄** при нагревании щавелевая кислота и ее соли (оксалаты) разлагаются до **CO** и **CO₂**





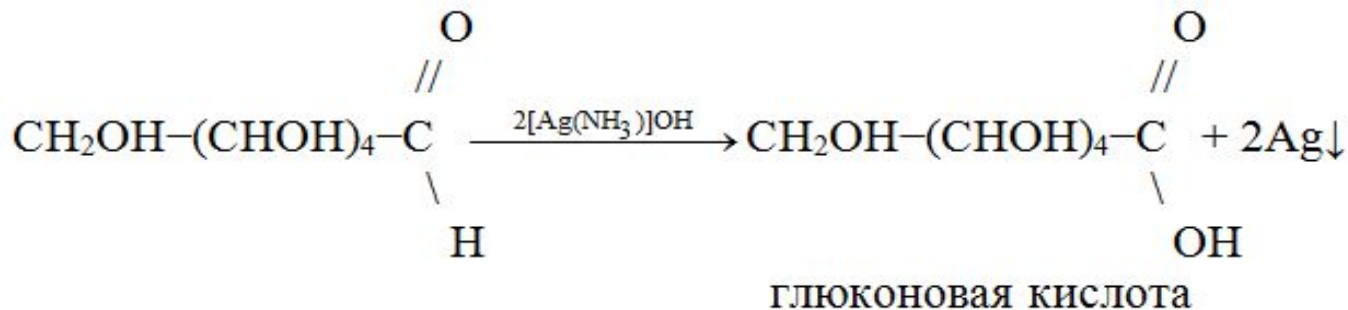
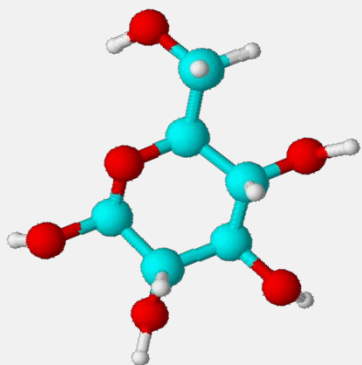
Окисление карбоновых кислот

Среди кислот сильными восстановительными свойствами обладают муравьиная и щавелевая, которые окисляются до углекислого газа.

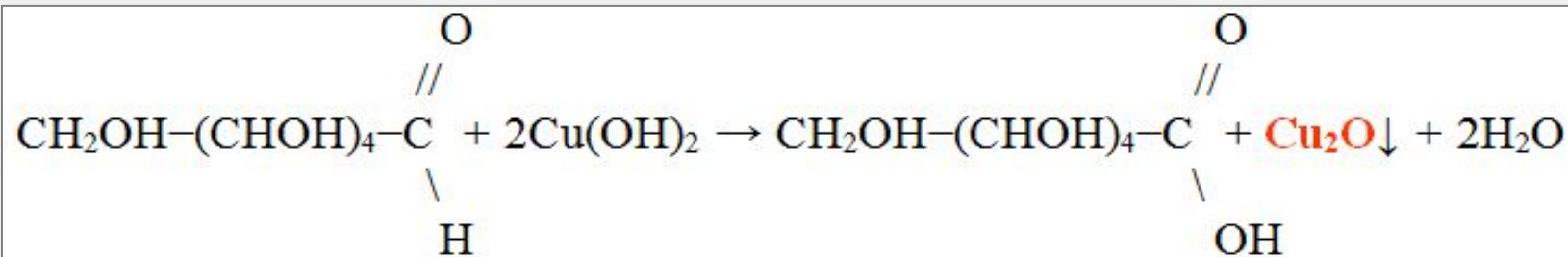


Окисление моносахаридов

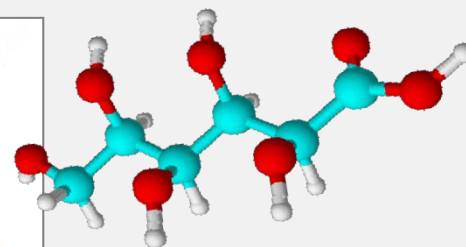
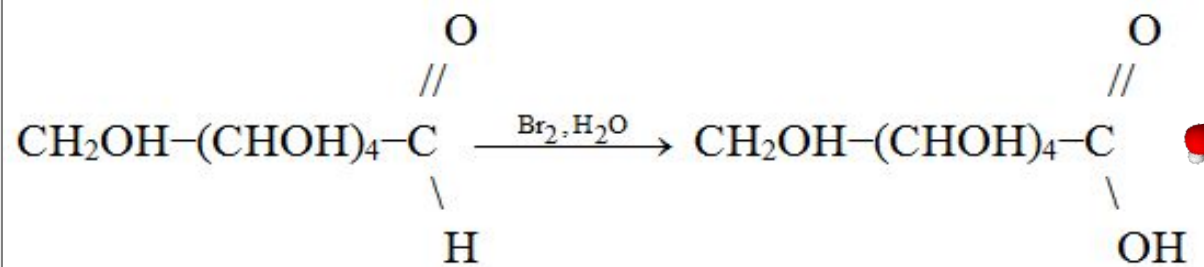
Окисление глюкозы до глюконовой кислоты реактивом Толленса



гидроксидом меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в щелочной среде

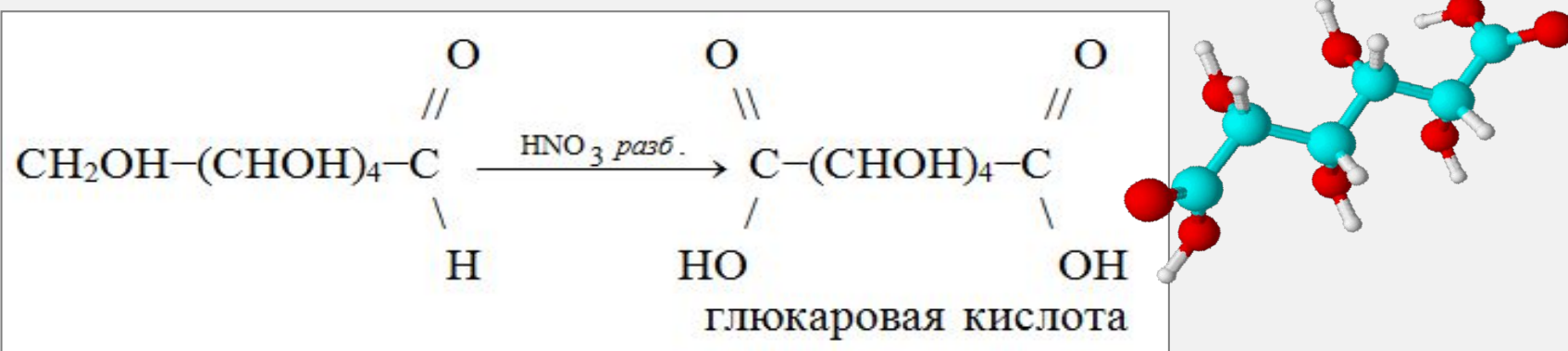


бромной водой

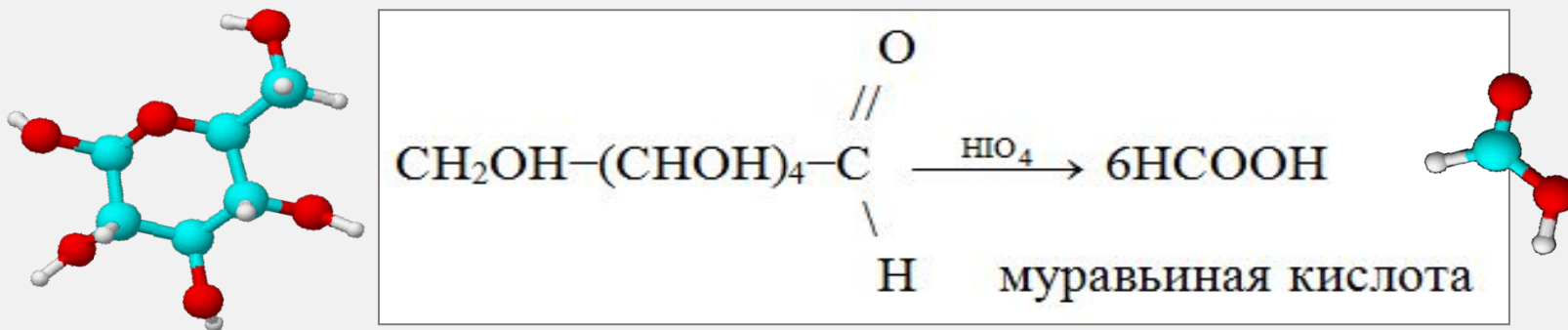


Окисление моносахаридов

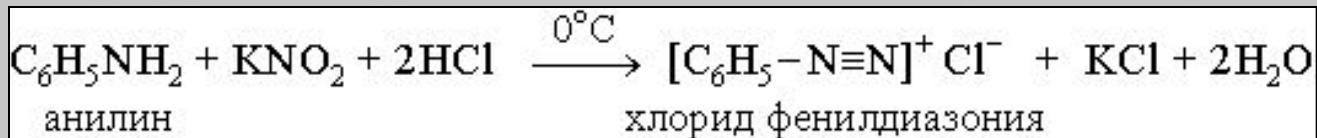
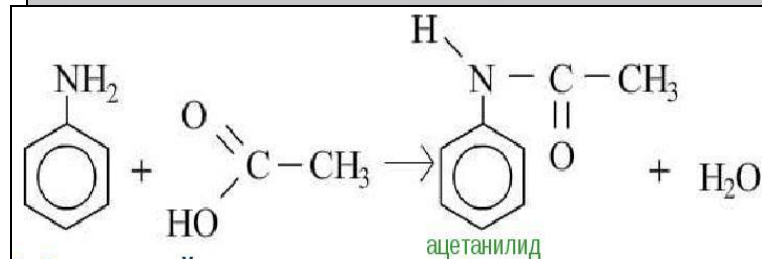
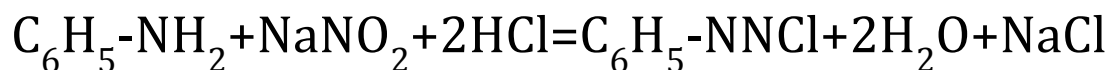
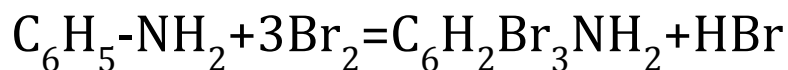
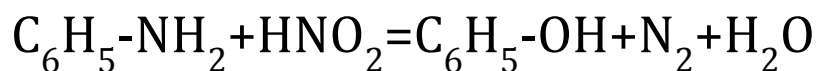
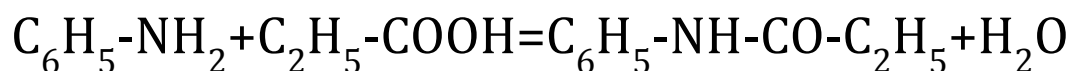
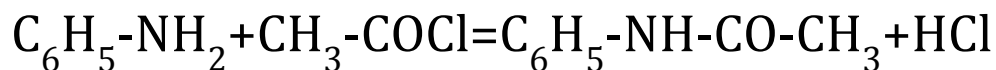
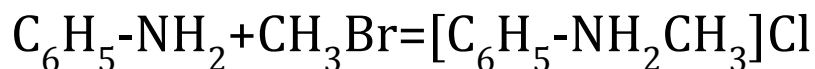
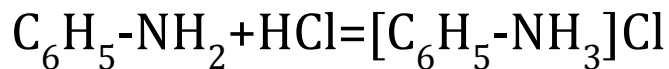
Окисление глюкозы до глюкаровой (сахарной) кислоты разбавленной азотной кислотой HNO_3



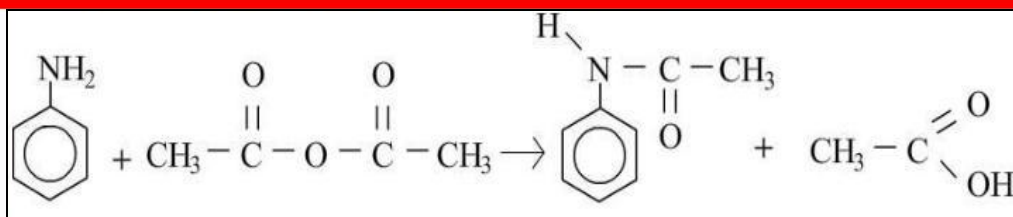
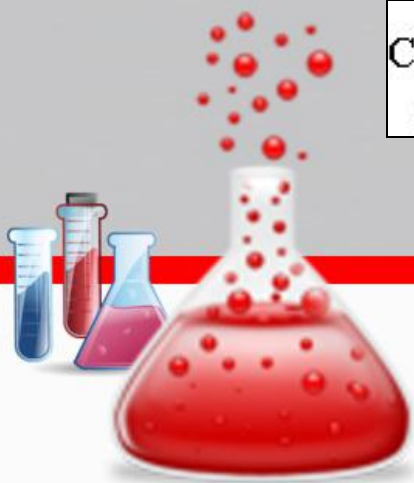
Окисление глюкозы до муравьиной кислоты под действием иодной кислоты HIO_4 (периодатное окисление)



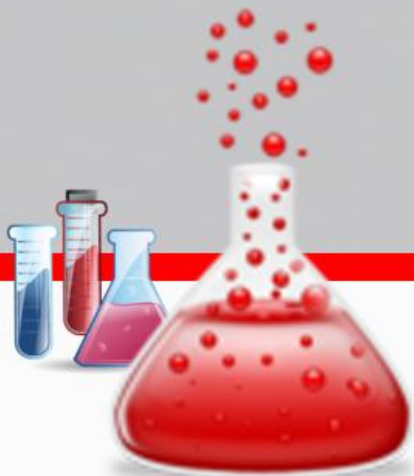
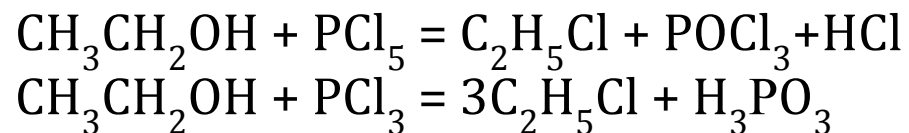
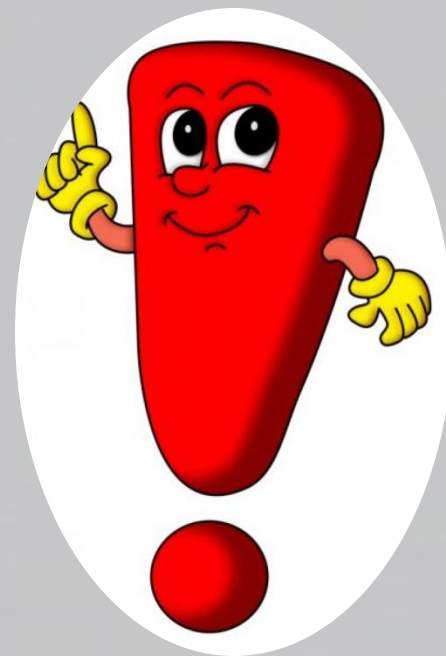
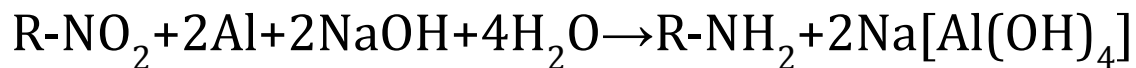
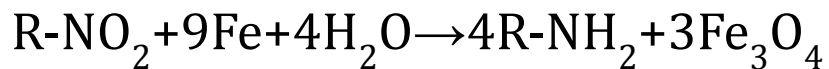
Реакции, вызывающие трудности



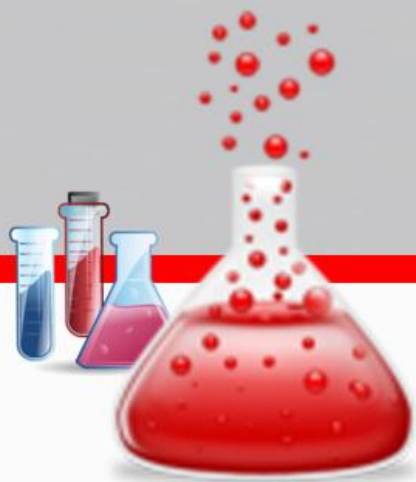
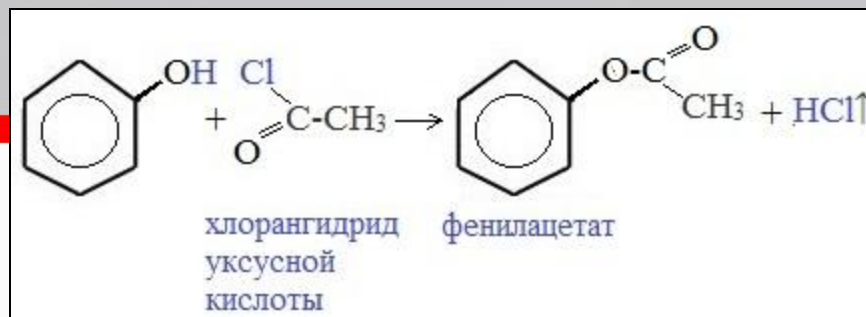
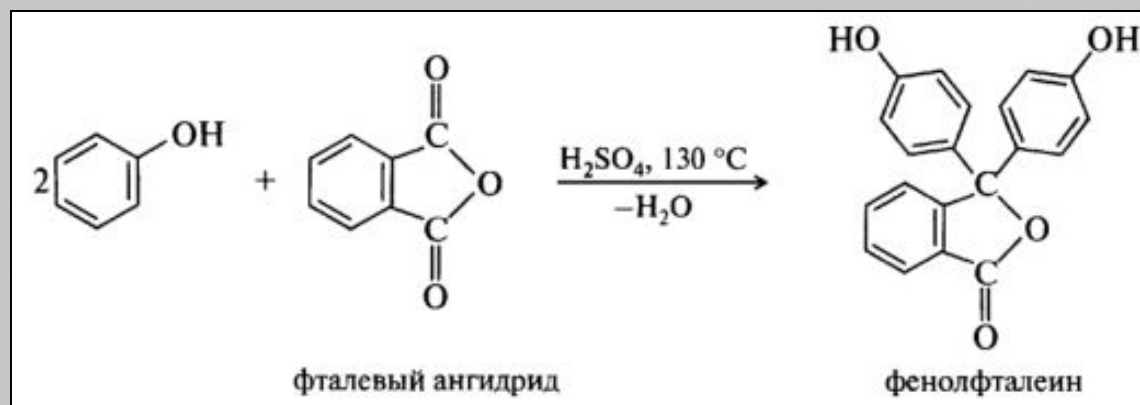
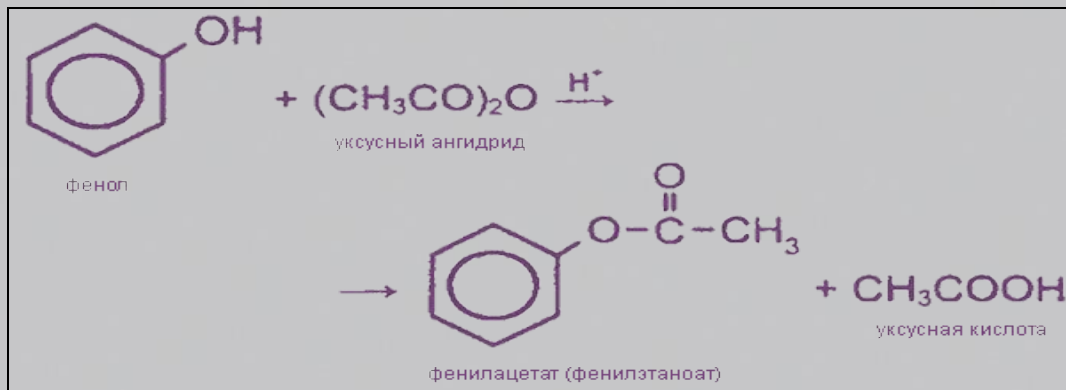
Гидролизуется при t до N₂ фенола и HCl



Реакции, вызывающие трудности



Реакции, вызывающие трудности



В составлении презентации были использованы материалы:

1. О.В. Архангельская, И.А. Тюльков. Задачи по теме «Уравнения окислительно-восстановительных реакций»
2. Л.И. Асановой, материалы вебинара по теме: «Организация подготовки к ЕГЭ по химии: окислительно-восстановительные реакции с участием органических веществ»
3. Л.И. Асанова, Е.Н. Стрельникова Окислительно-восстановительные реакции. Практикум по химии, Москва «ВАКО», 2018 г
4. И.И. Новошинский, Н.С. Новошинская Готовимся к ЕГЭ. Органическая химия. Пособие для учащихся, «Русское слово», 2013 г
5. О.Э. Сикорская Классы органических соединений. Пособие для подготовки к экзамену, «Веста», Владикавказ 2015 г
6. О.Э. Сикорская ХИМИЯ ОВР с участием органических соединений. Учебное пособие для подготовки к ЕГЭ, «Веста», Владикавказ 2014 г
7. Н.Е. Дерябина органическая химия. Книга 1. Углеводороды и их монофункциональные производные. Учебник-тетрадь. М.: ИПО «У Никитских ворот», 2012 г
8. ФИПИ школе. ЕГЭ Химия. Типовые экзаменационные варианты под редакцией А.А. Кавериной 2014-2018 гг
9. В.Н. Доронькин и др. ЕГЭ – 2018 Химия. Новые задания высокого уровня сложности, ЛЕГИОН, Ростов – на – Дону 2017 г
10. Сайт <https://ege.sdamiya.ru/> и др

