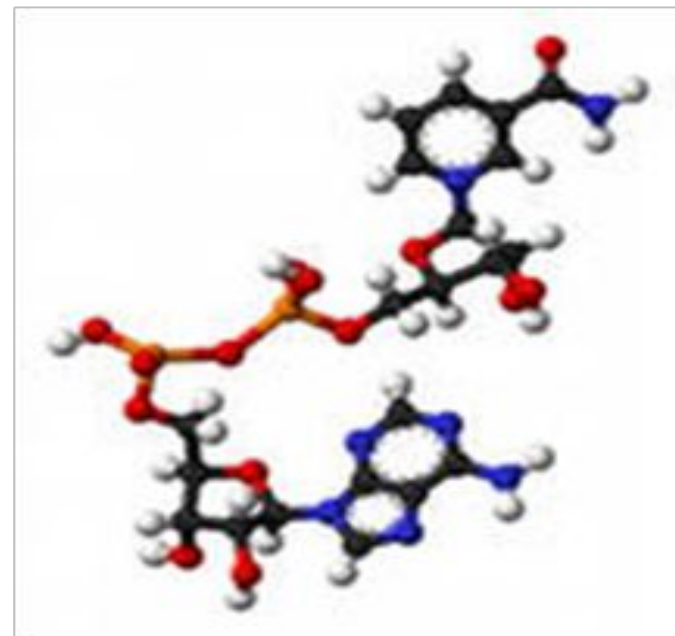


№ 12.

Реакции окисления и восстановления органических соединений



- Реакции окисления-восстановления –
- реакции, в ходе которых происходит изменение степени окисления одного или нескольких атомов углерода.

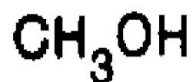
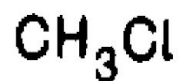


Степень окисления атома углерода

Одноуглеродные фрагменты



-4



$(-3) + (+1) = -2$



$(-2) + (+2) = 0$



$(-1) + (+3) = +2$



+4

Повышение степени окисления

Окисление

- – Процесс удаления водорода
- образование кратной связи или
- замена связей C–H на связи с другими более ЭО элементами

Окисление – процесс перехода электронов от субстрата к реагенту-окислителю, «потеря электронов» атомом углерода (степень окисления C увеличивается)

Восстановление

- замена связей с электроотрицательными элементами на новые связи C–H.

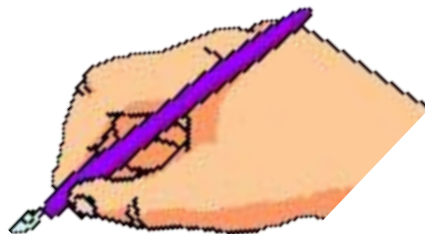
Восстановление – процесс перехода электронов от восстановителя к органическому субстрату.

- «приобретение электронов» атомом углерода
степень окисления C – уменьшается.

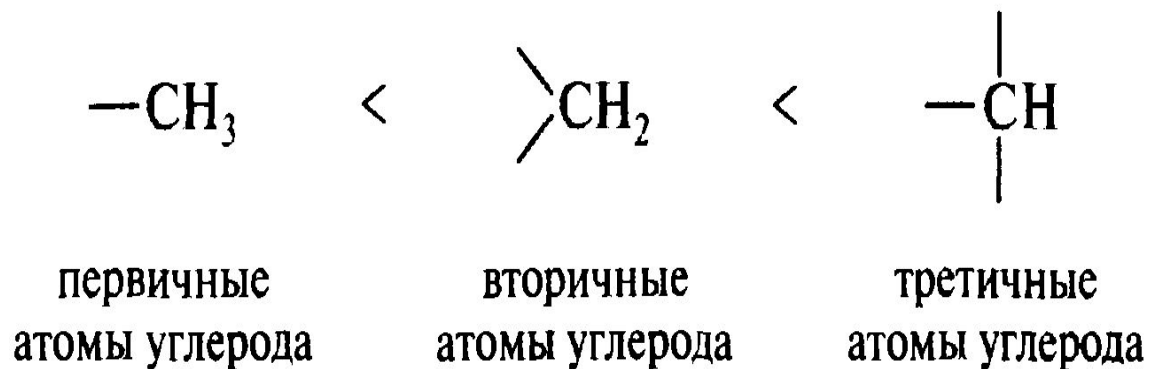


Окисление органического соединения

протекает тем легче, чем больше выражена в нём тенденция к передаче электронов.

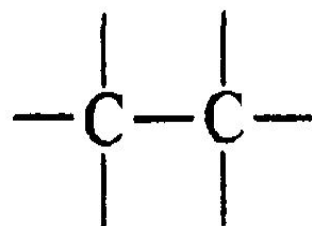


Увеличение способности к окислению

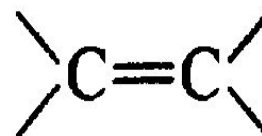


(97 ккал/моль) (94 ккал/моль) (91 ккал/моль) .

Увеличение способности к окислению



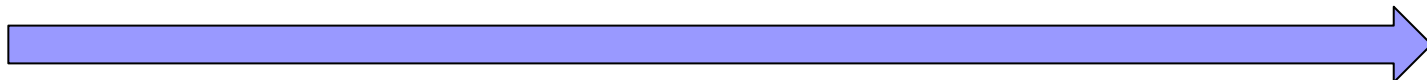
<



атомы углерода
в sp^3 -гибридизованном состоянии

атомы углерода
в sp^2 -гибридизованном состоянии

Увеличение способности к окислению:

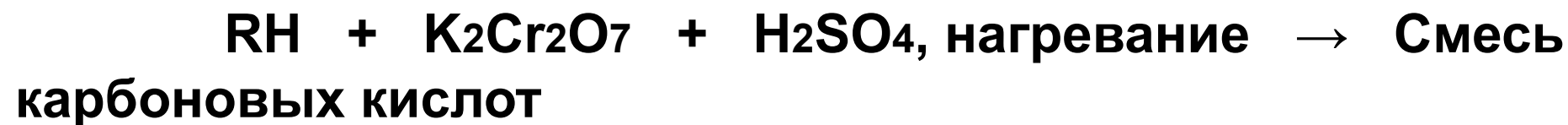


Связи C–C в насыщенных соединениях окисляются с большим трудом и всегда с разрушением соединения.

- **Горение алканов**

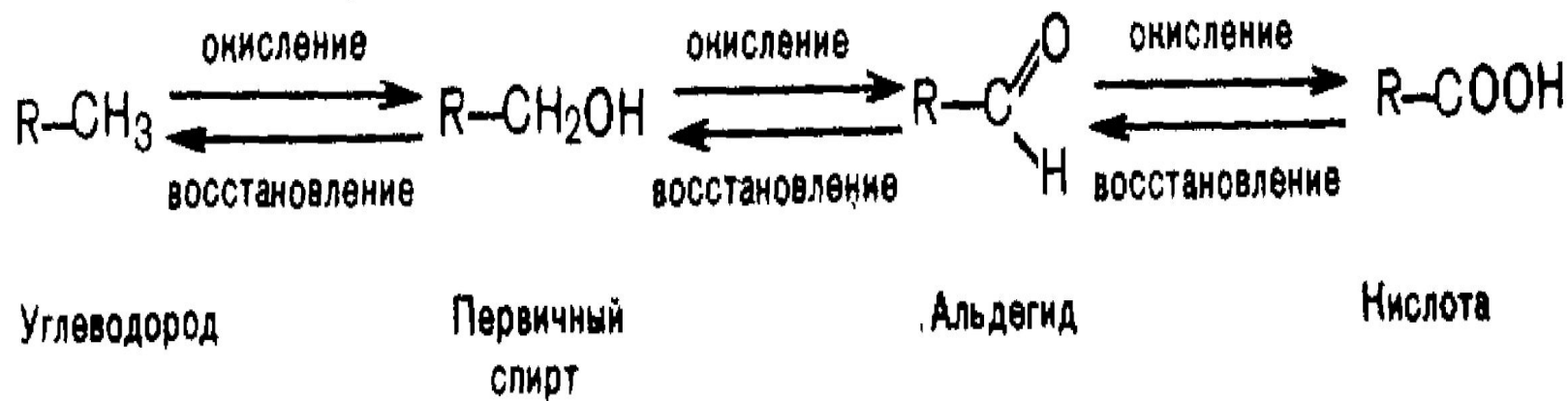


- **Окисление алканов сильными окислителями**



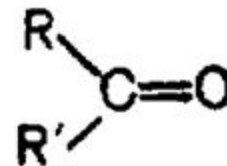
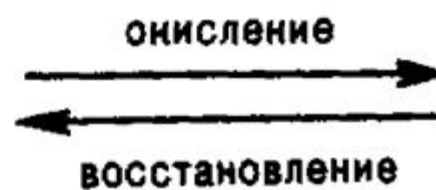
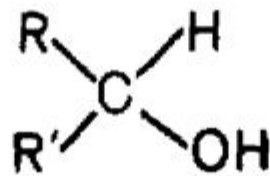
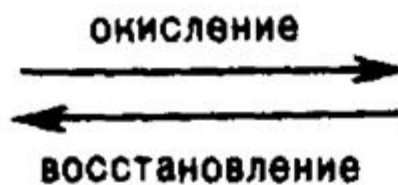
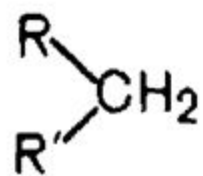
Окисление связей С-Н

ПЕРВИЧНЫЙ АТОМ УГЛЕРОДА



жесткие условия (например, горячая хромовая смесь)

ВТОРИЧНЫЙ АТОМ УГЛЕРОДА

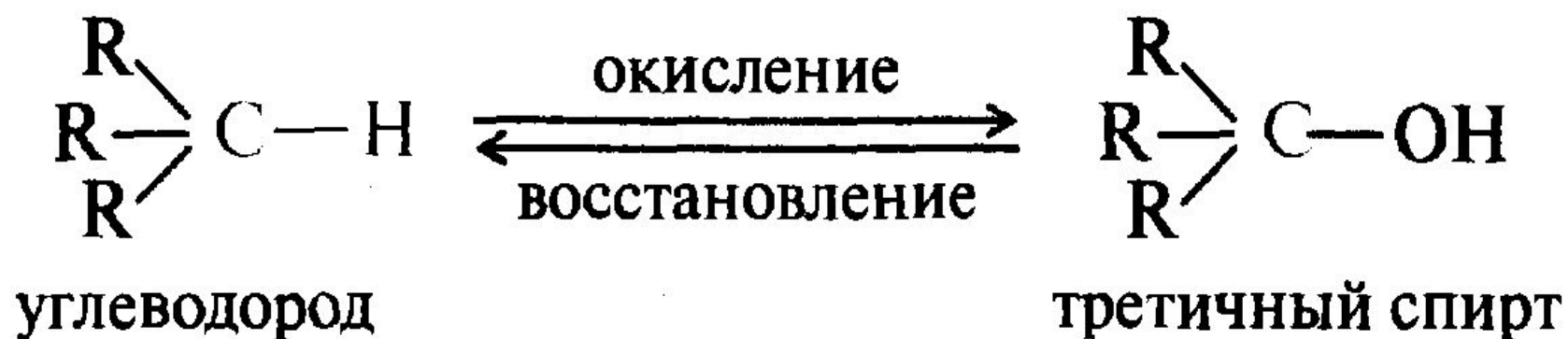


Углеводород

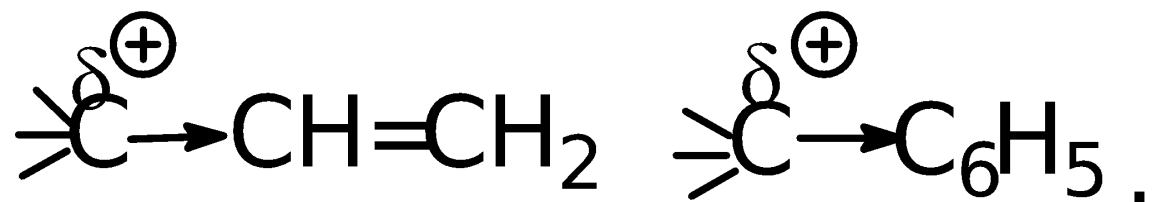
Вторичный спирт

Кетон

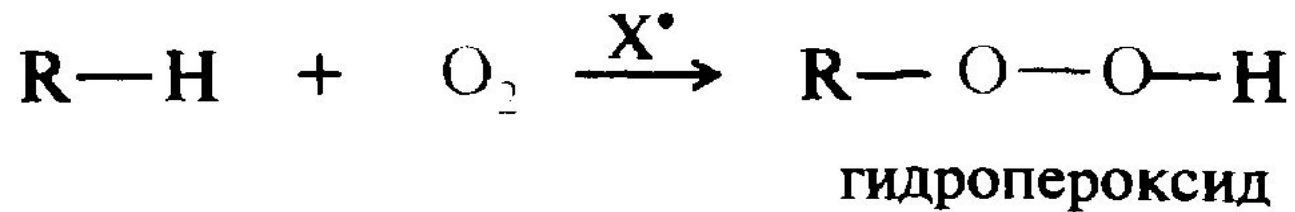
Третичный атом углерода



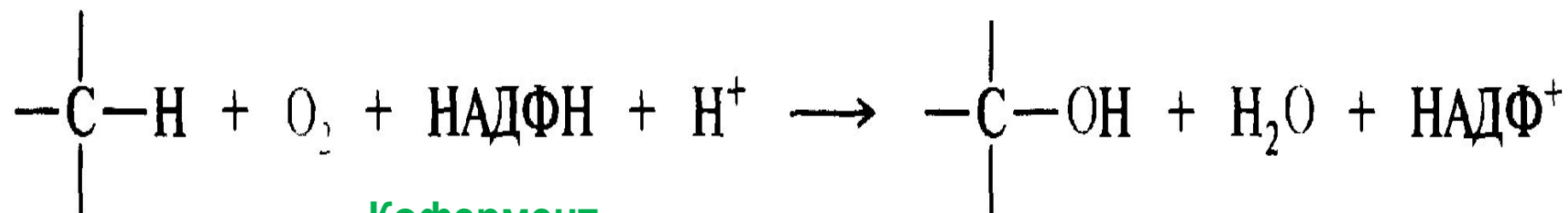
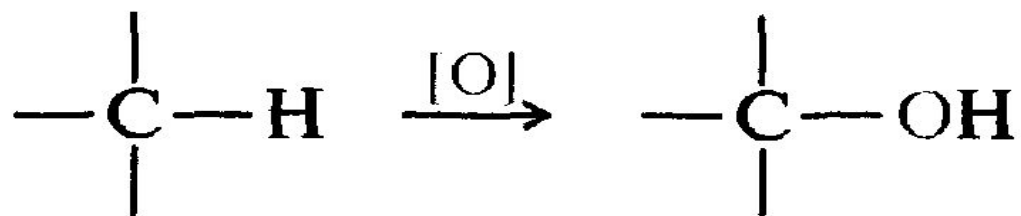
- **Связи С–Н** при насыщенных атомах углерода окисляются легче, если



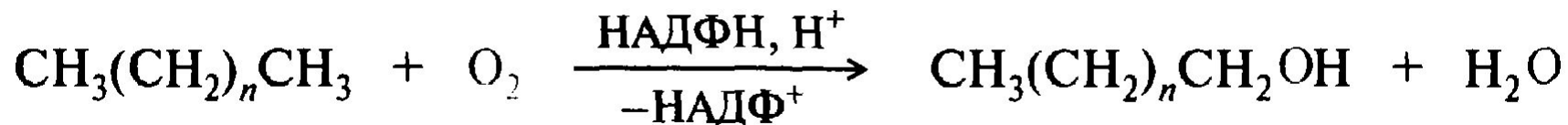
Окисление в мягких условиях (в условиях организма) :



Ферментативное гидроксирование соединений со связью С-Н



Кофермент-
восстанавливающий агент



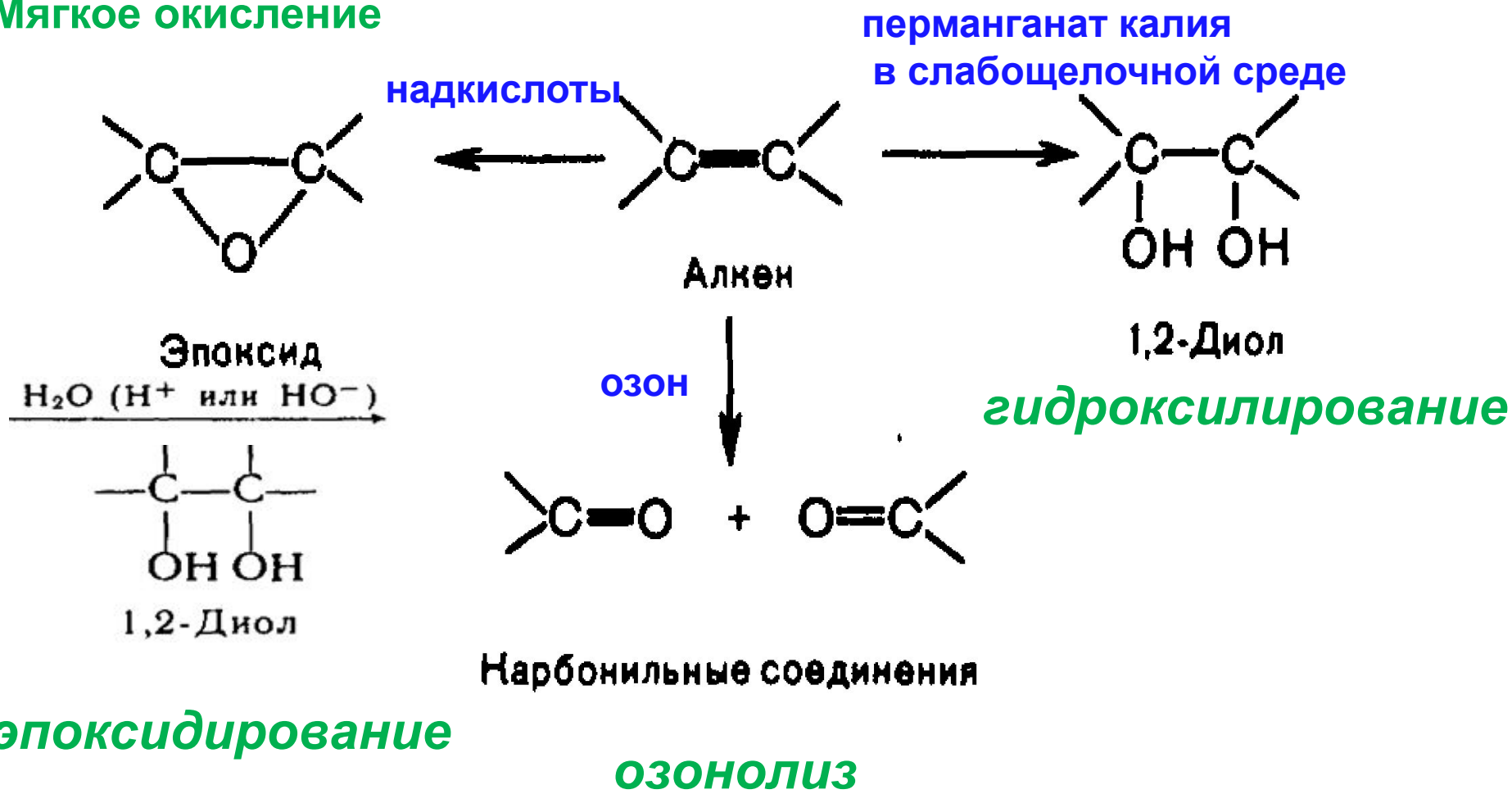
Коферменты: функции

- Вспомогательные органические соединения небелковой природы, входящие в состав некоторых ферментов.
- Соединяясь с ферментом, коферменты образуют каталитически активные комплексы.
- Многие коферменты - производные витаминов (В1, В2, В6, РР и др.).
- выполняют функцию промежуточных переносчиков атомов или функциональных групп.

принято говорить о переносе восстановительных эквивалентов.

Окисление двойных углерод-углеродных связей

Мягкое окисление

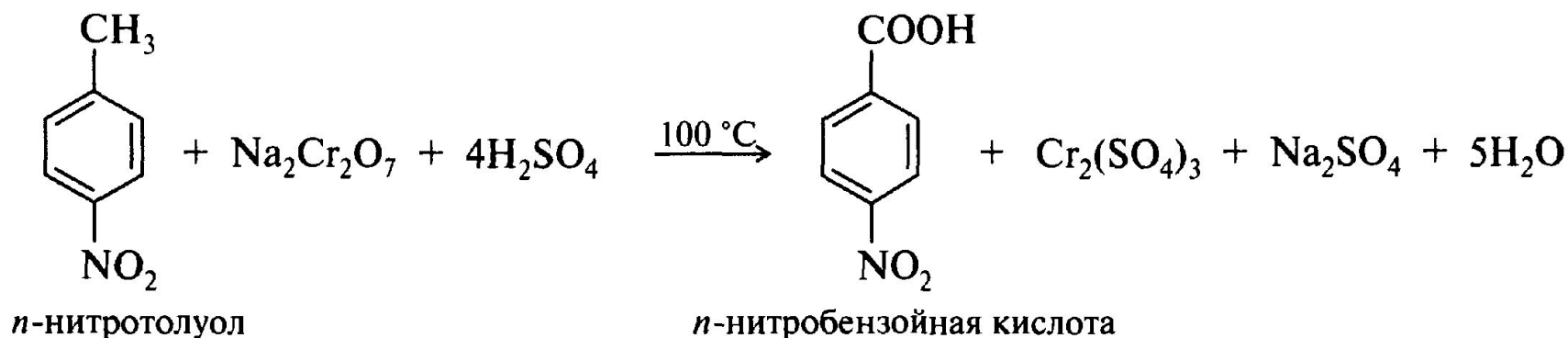
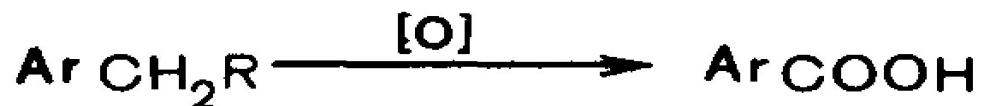


Жёсткие условия

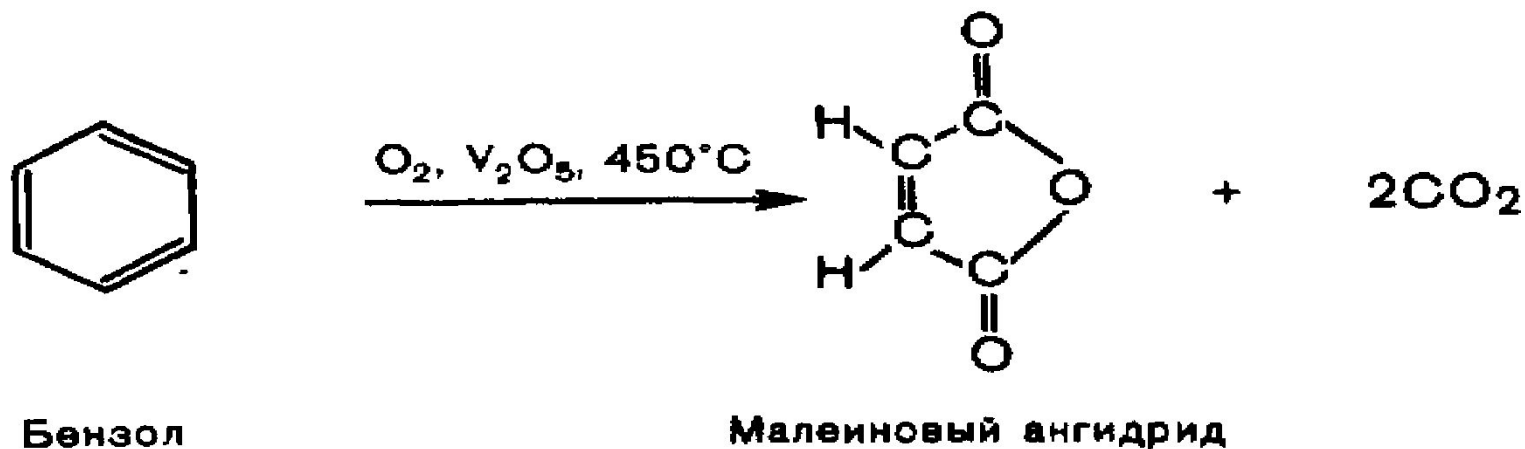


Окисление ароматических соединений

а) окисление боковой цепи

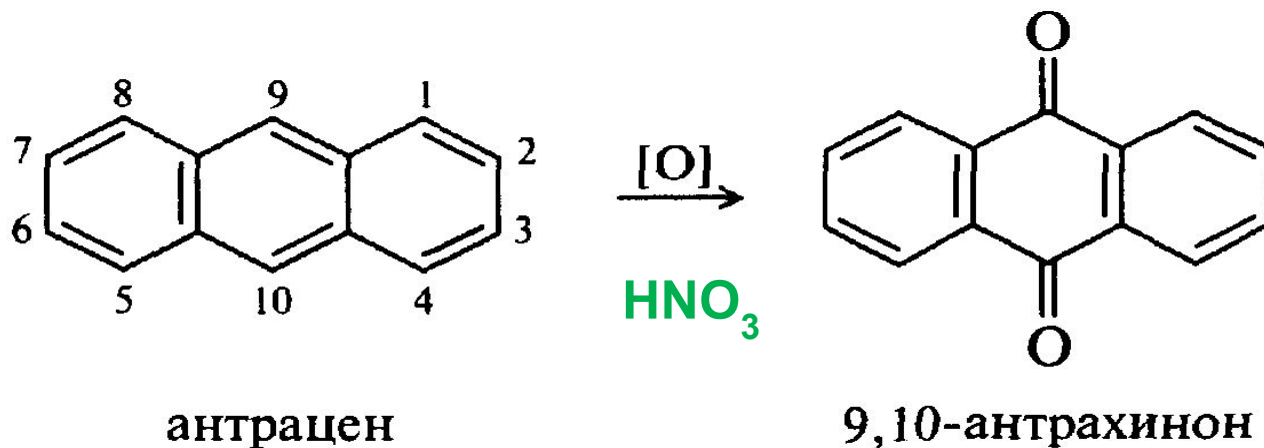
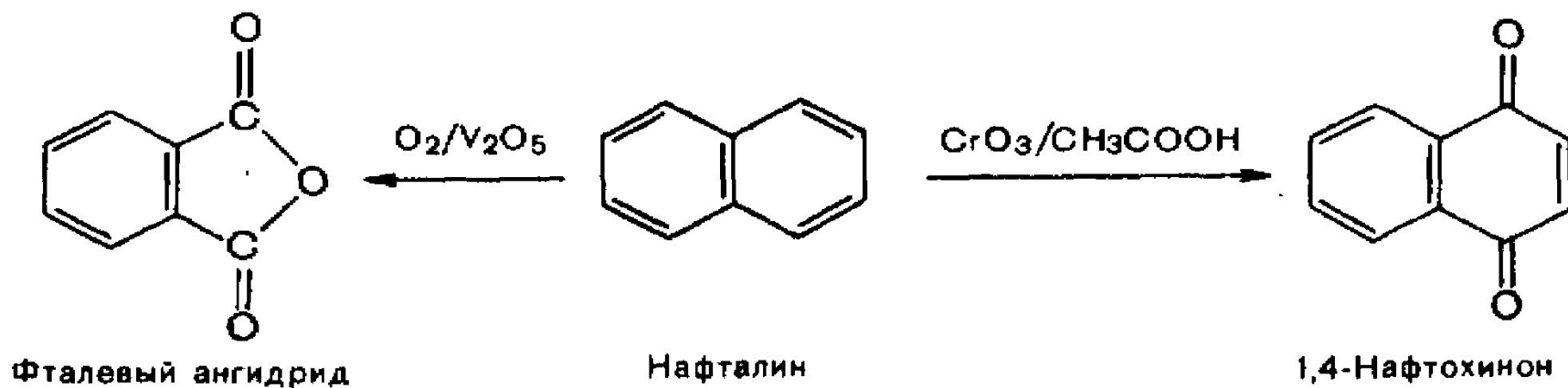


б) окисление ароматического кольца

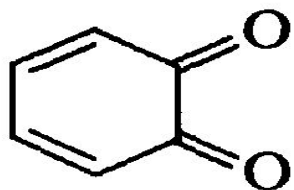


облегчают окисление ЭД

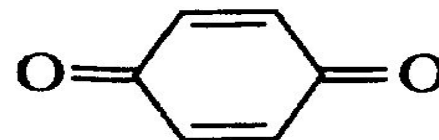
Способность к окислению заметно увеличивается



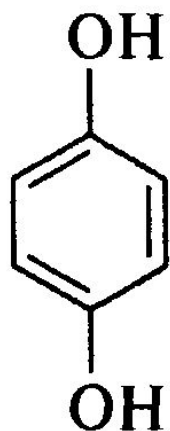
Хиноны



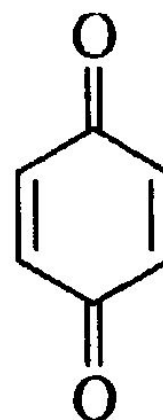
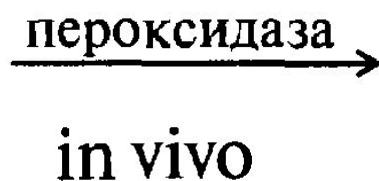
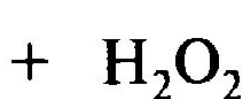
1,2-бензохинон



1,4-бензохинон (хинон)



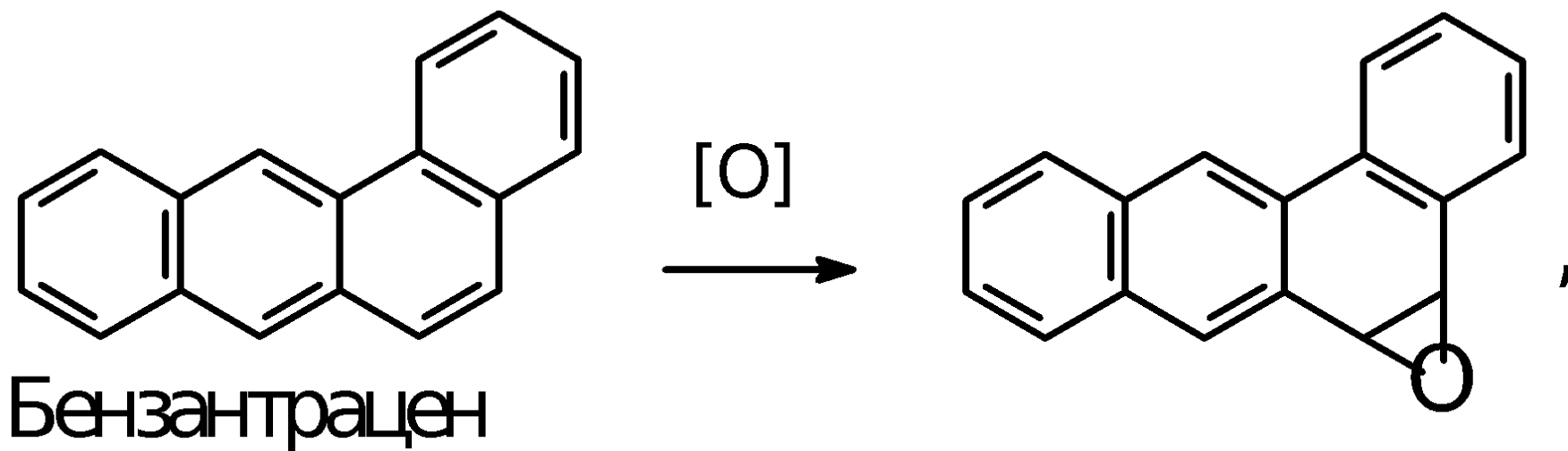
гидрохинон



ХИНОН



Полиядерные арены способны окисляться и до эпоксидов:



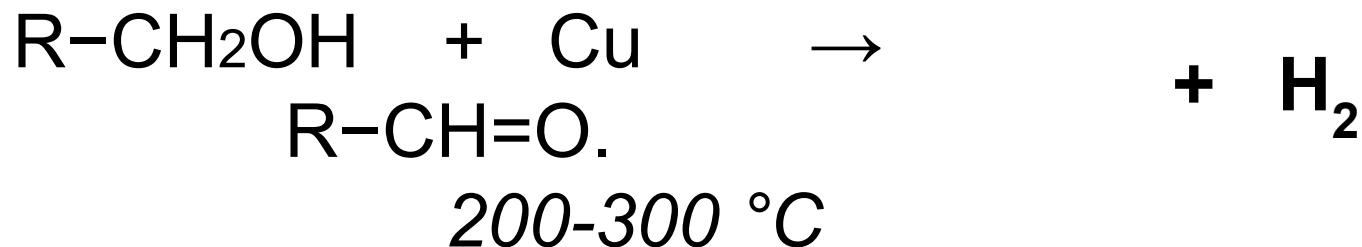
(причина канцерогенности многоядерных аренов)

Окисление спиртов

(получение альдегидов и кетонов):

■ а) дегидрирование спиртов

над металлическим катализатором

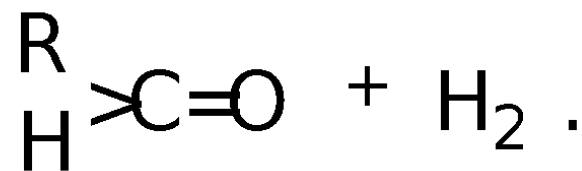
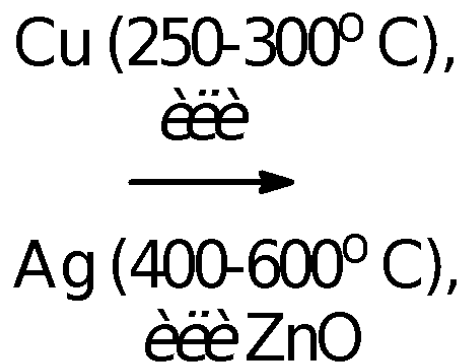
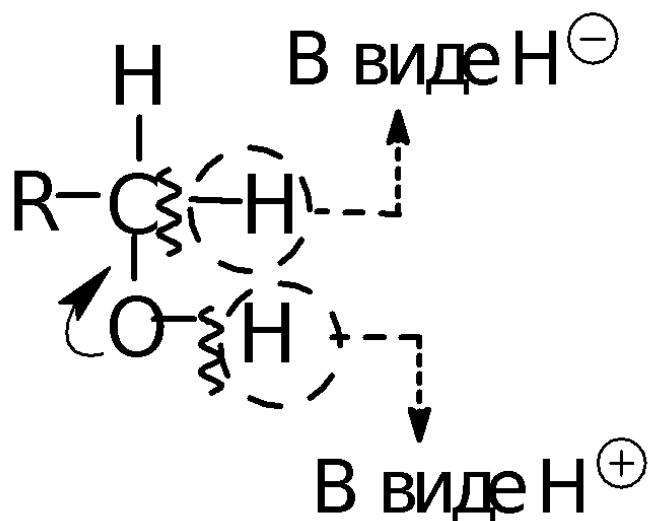


Потеря 2^x атомов Н эквивалентна потере



«ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ЭКВИВАЛЕНТ»

Дегидрирование спиртов над металлическим катализатором





Окислительно-восстановительные процессы в организме.

Биологическое дегидрирование

окисленная
форма

восстановленная
форма



восстановленная форма

окисленная форма

спирт

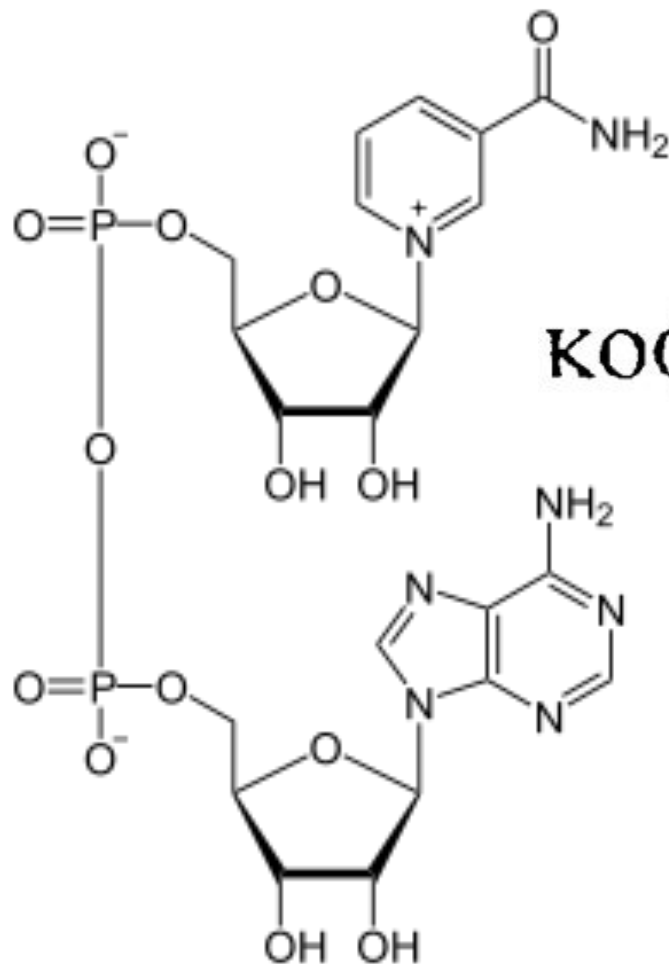
альдегид

Перенос H^-



Окислительно-восстановительные процессы в организме.

Никотинамидадениндинуклеотид

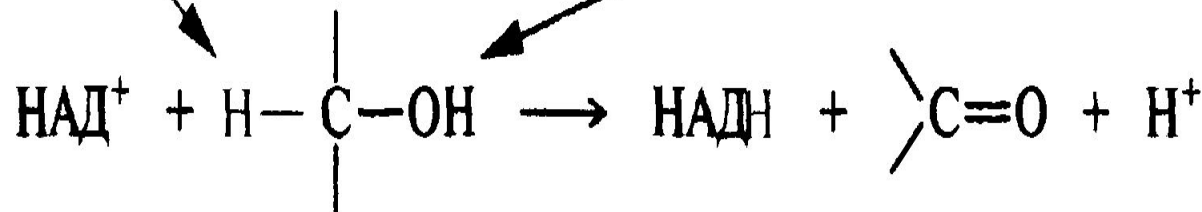


кофермент НАД

Дегидрирование спирта в альдегид или кетон

атом водорода, переносимый
в виде гидрид-иона

атом водорода, отщепляющийся
в виде протона



служит акцептором гидрид-иона

$$\text{НАД}^+ + \text{Н} - \text{ } \{ \text{субстрат} - \} \text{Н} \rightleftharpoons \text{НАДН} + \text{Субстрат} + \text{Н}^+$$

восстановленная форма
окисленная форма



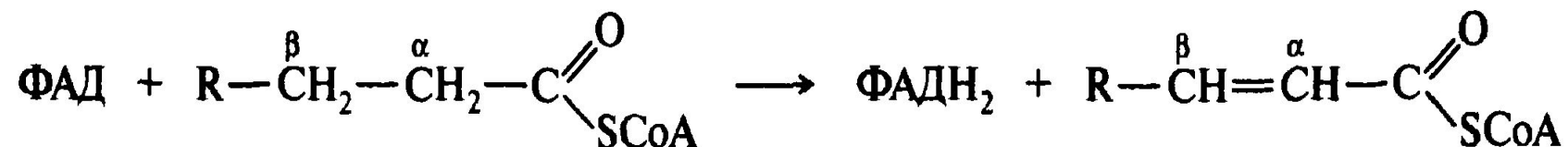
кофермент ФАД



восстановленная форма

окисленная форма

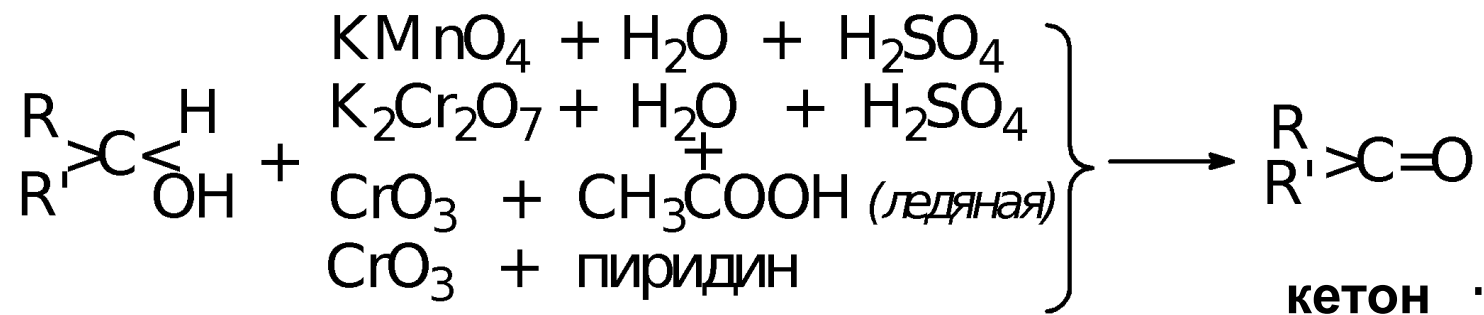
Акцептор 2 атомов Н



б) окисление спиртов сильными окислителями



первичные спирты



вторичные спирты

Третичные спирты в нейтральной и щелочной средах не окисляются;

в кислой среде происходит дегидратация спиртов до алкенов

Окисление альдегидов



Реактив Толленса

Реакция "серебряного зеркала"



Реактив Фелинга (голубого цвета)

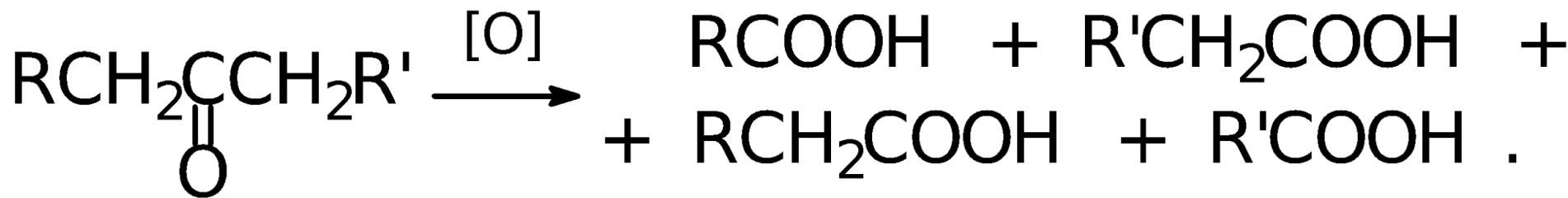


Красный осадок



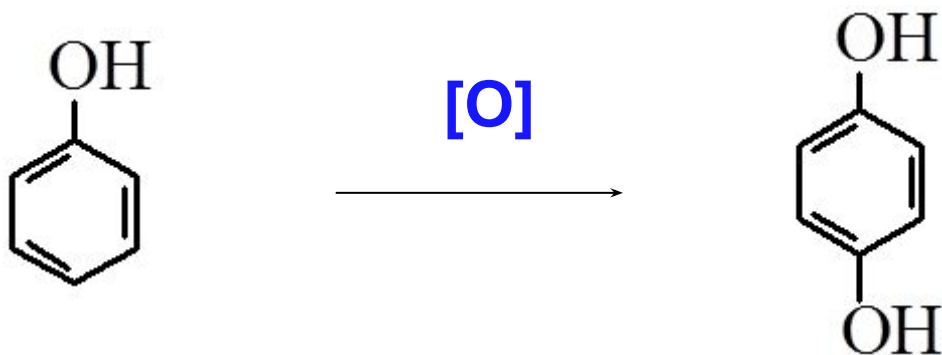
Окисление кетонов

Концентрированная HNO_3 , хромовая смесь ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) или KMnO_4 в сильно кислой среде и при нагревании



Окисление фенолов

до двухатомных фенолов:

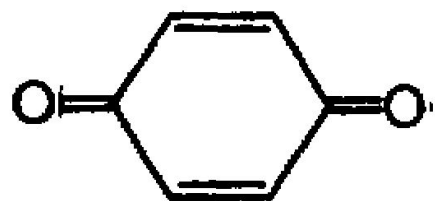


Гидрохинон

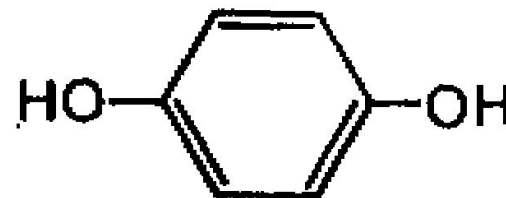
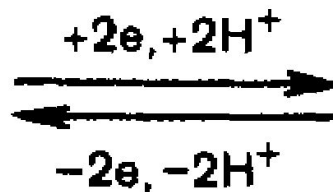


Хиноны - стимуляторы роста, антибиотики, процесс дыхания.

Система хинон-гидрохинон участвует в процессе переноса электронов от субстрата к кислороду.

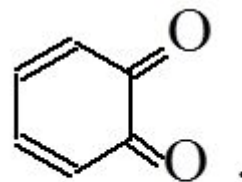


Хинон



Гидрохинон

- **сильные окислители**

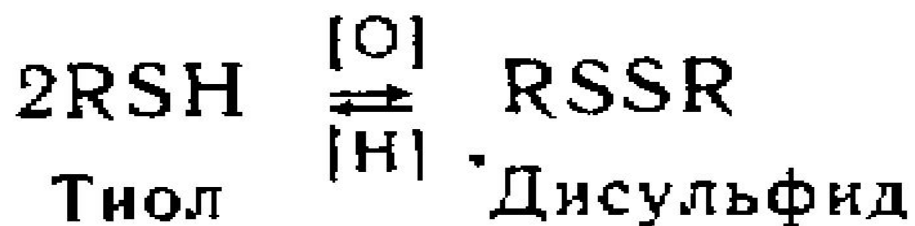


орто-Хинон

Тиолы

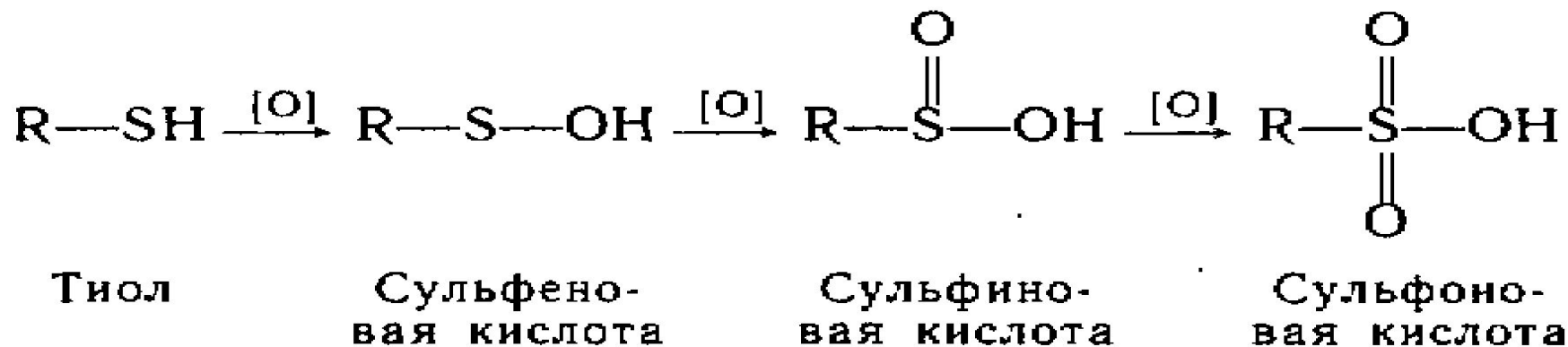
Мягкое окисление

Использование мягких окислителей



Тиолы

Сильные окислители KMnO_4 ,
или HNO_3 , или HJO_4

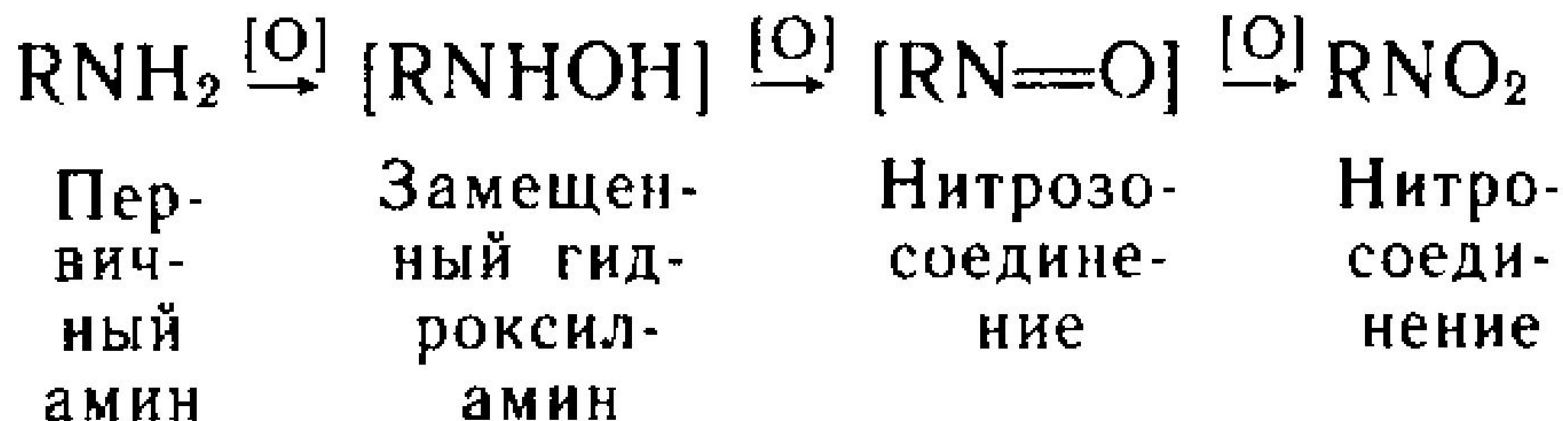


Сульфиды

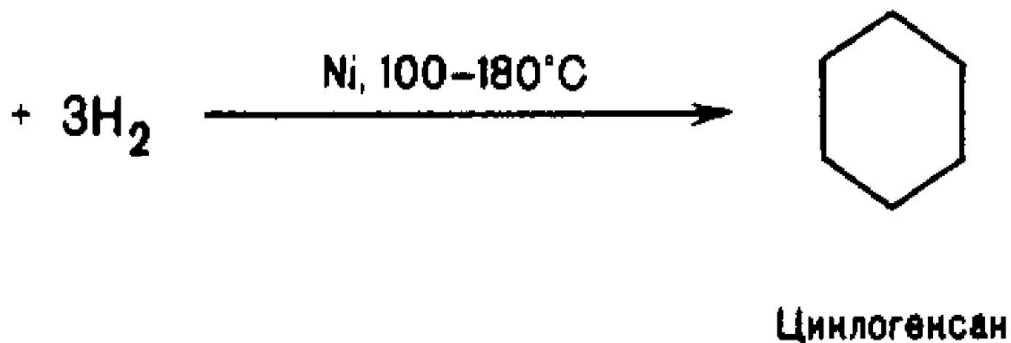


Сильные окислители KMnO_4 , или HNO_3 , или HJO_4

Окисление аминов

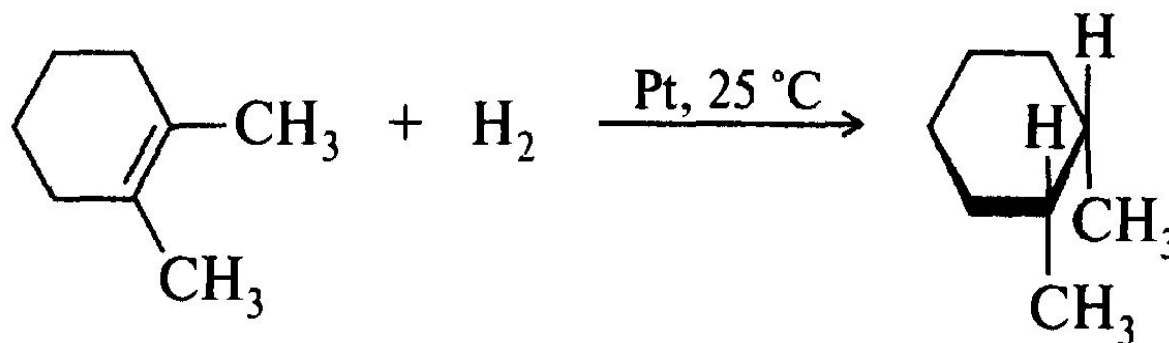


■ 1. Каталитическое гидрирование



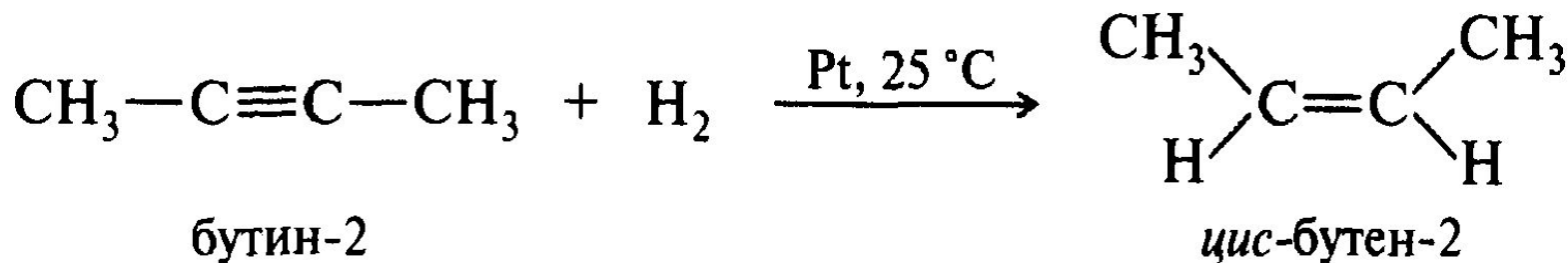
Каталитическое гидрирование

■ Цис- присоединение



1,2-диметилциклогексен-1

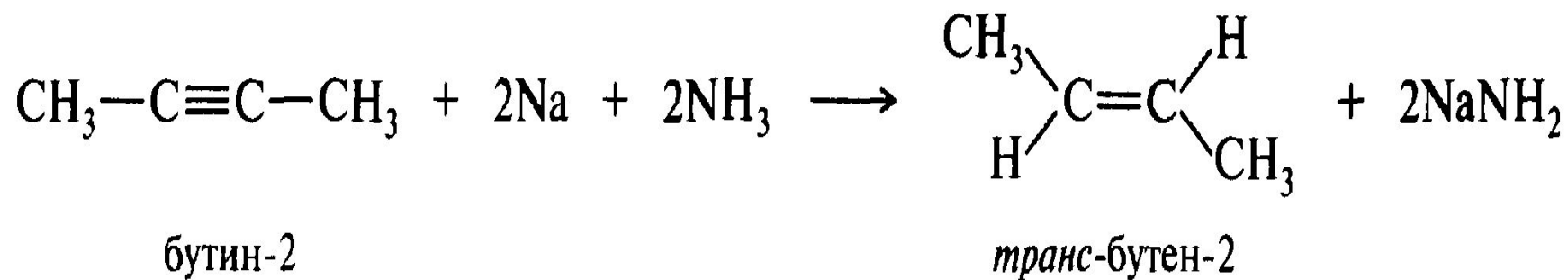
цис-1,2-диметилциклогексан



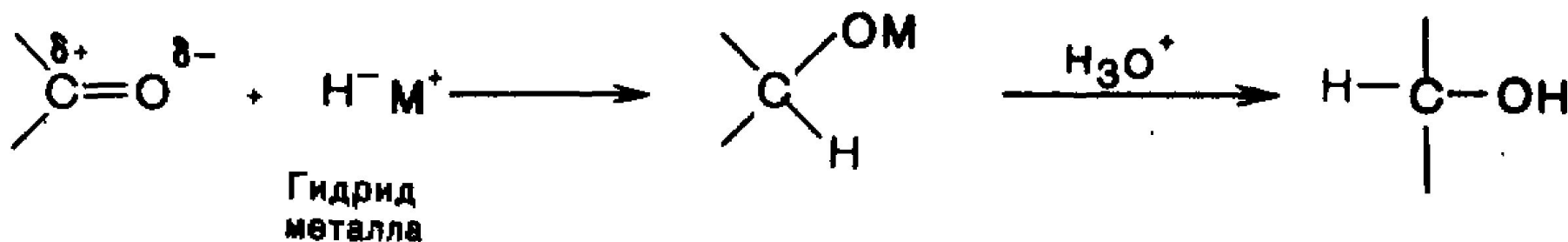
бутин-2

цис-бутен-2

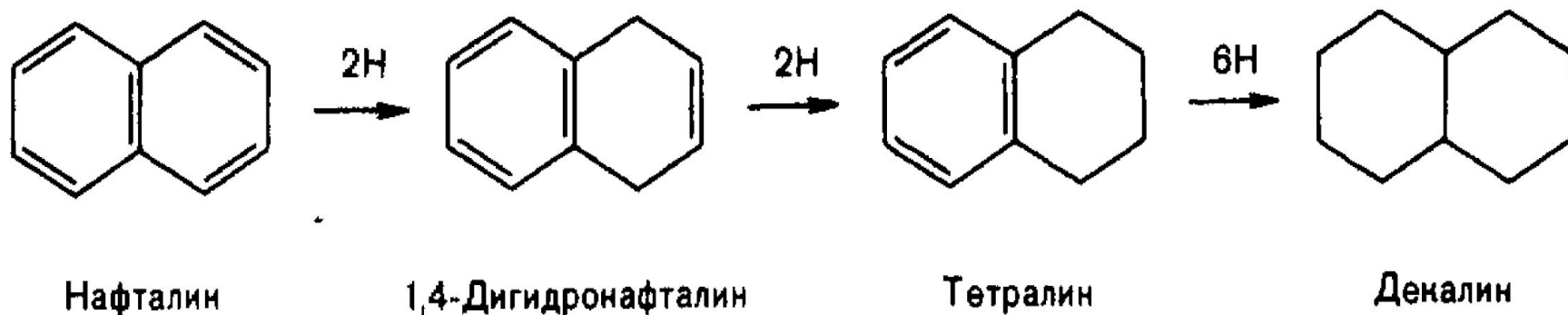
транс - присоединение



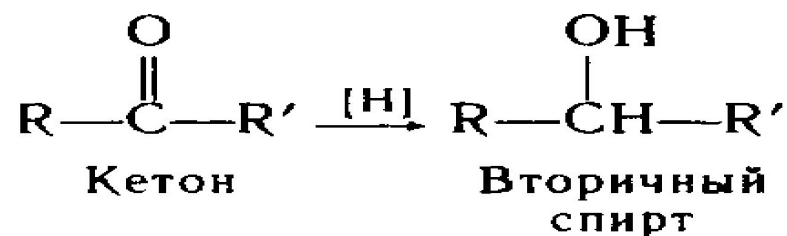
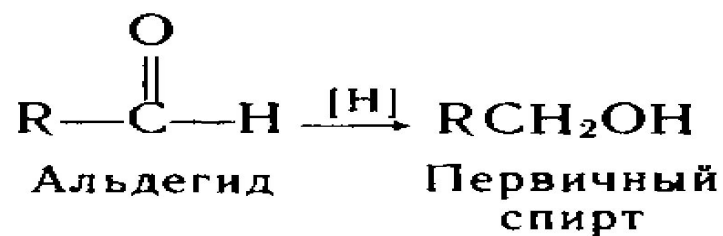
2. Некаталитическое гидрирование

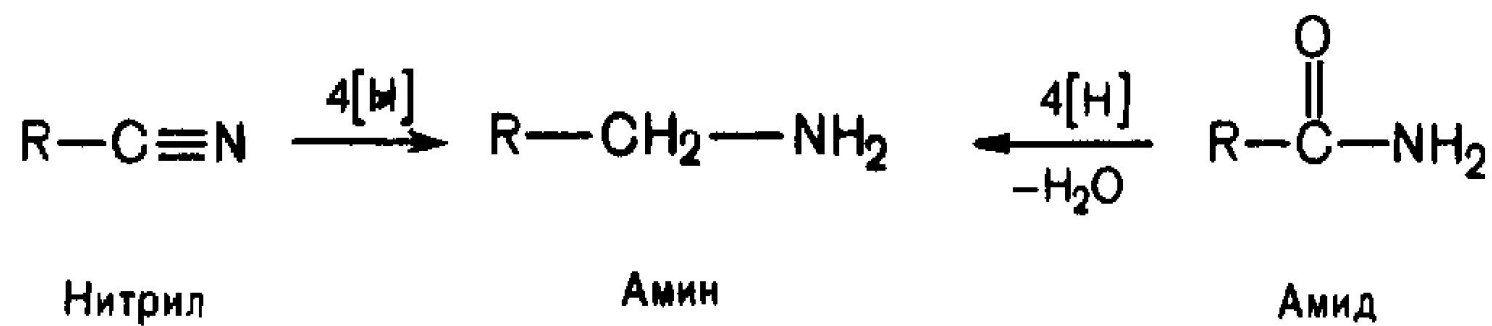


Восстановление нафталина происходит ступенчато:



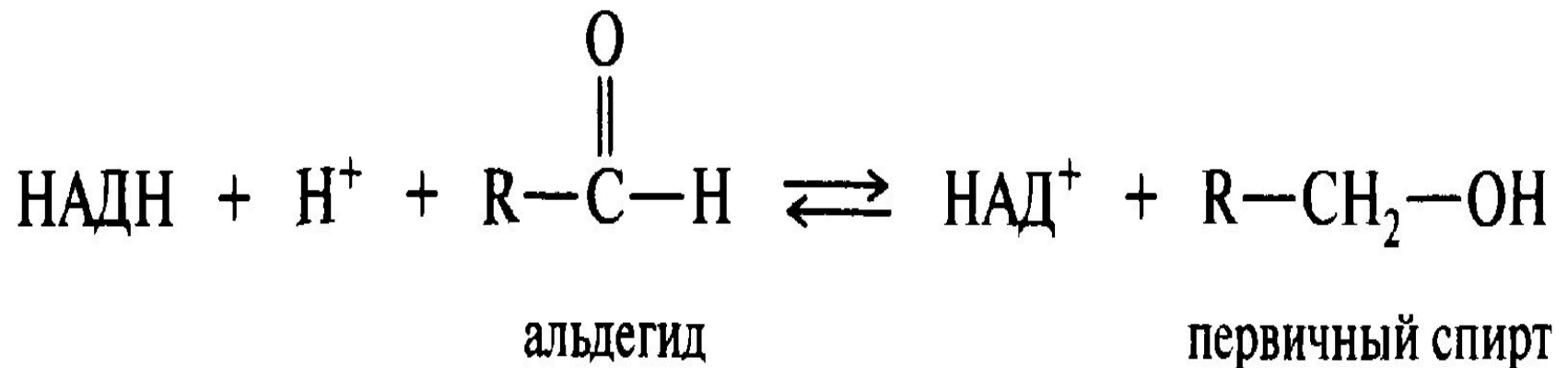
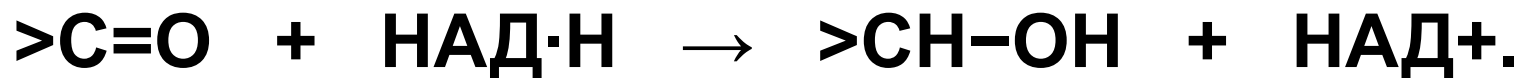
Восстановление карбонильных соединений:





3. Биохимическое восстановление

In vivo биохимическое дегидрирование:



Никотинамидадениндинуклеотид

- **кофермент**, присутствующий во всех живых клетках; входит в состав ферментов группы **дегидрогеназ**, катализирующих окислительно-восстановительные реакции.
- Открыт в 1904 в дрожжевом соке английскими биохимиками А. Гарденом и У. Йонгом;
- строение установлено в 1936 О. Варбургом и Х. Эйлером.

Все дегидрогеназы нуждаются в коферменте для переноса «восстановительных эквивалентов»

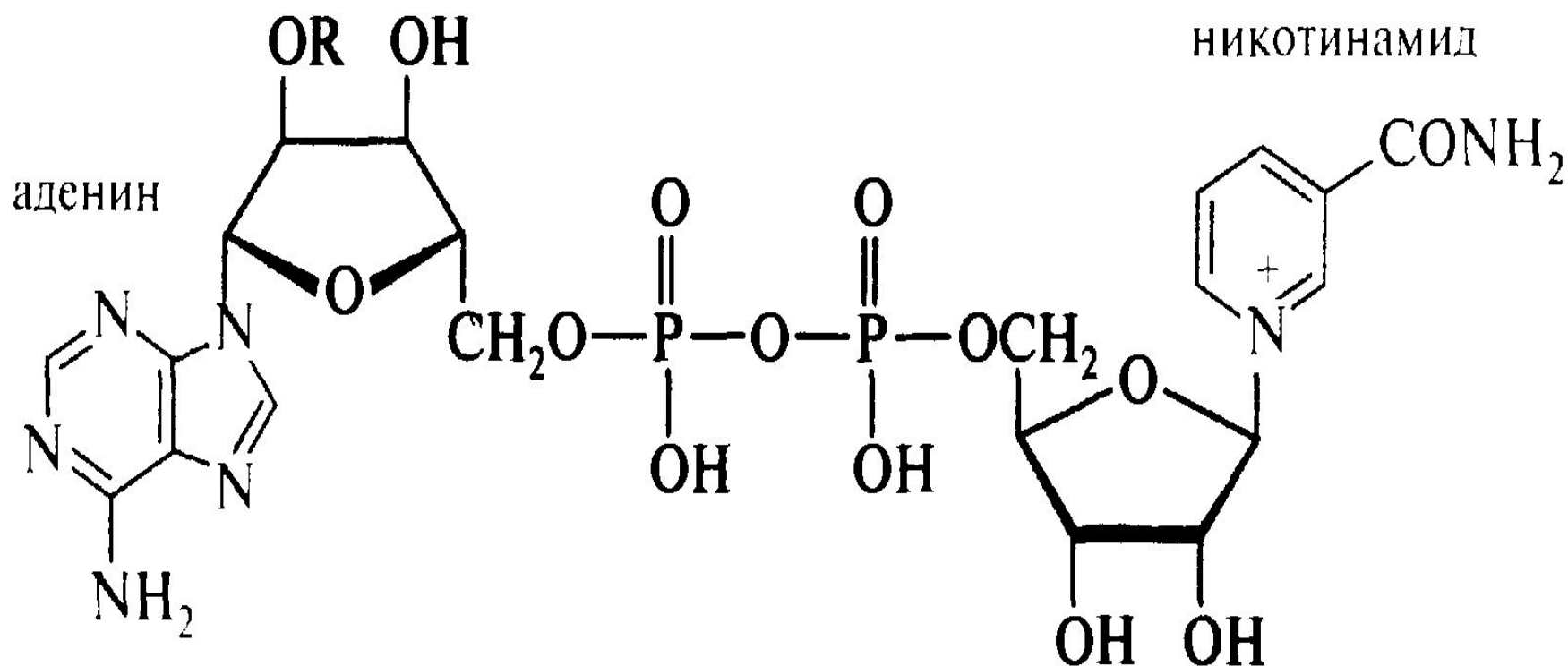
ОТТО ГЕНРИХ ВАРБУРГ



(1883–1970),

- **немецкий биохимик и физиолог, удостоенный в 1931 Нобелевской премии по физиологии и медицине за открытие природы и механизма действия дыхательных ферментов.**

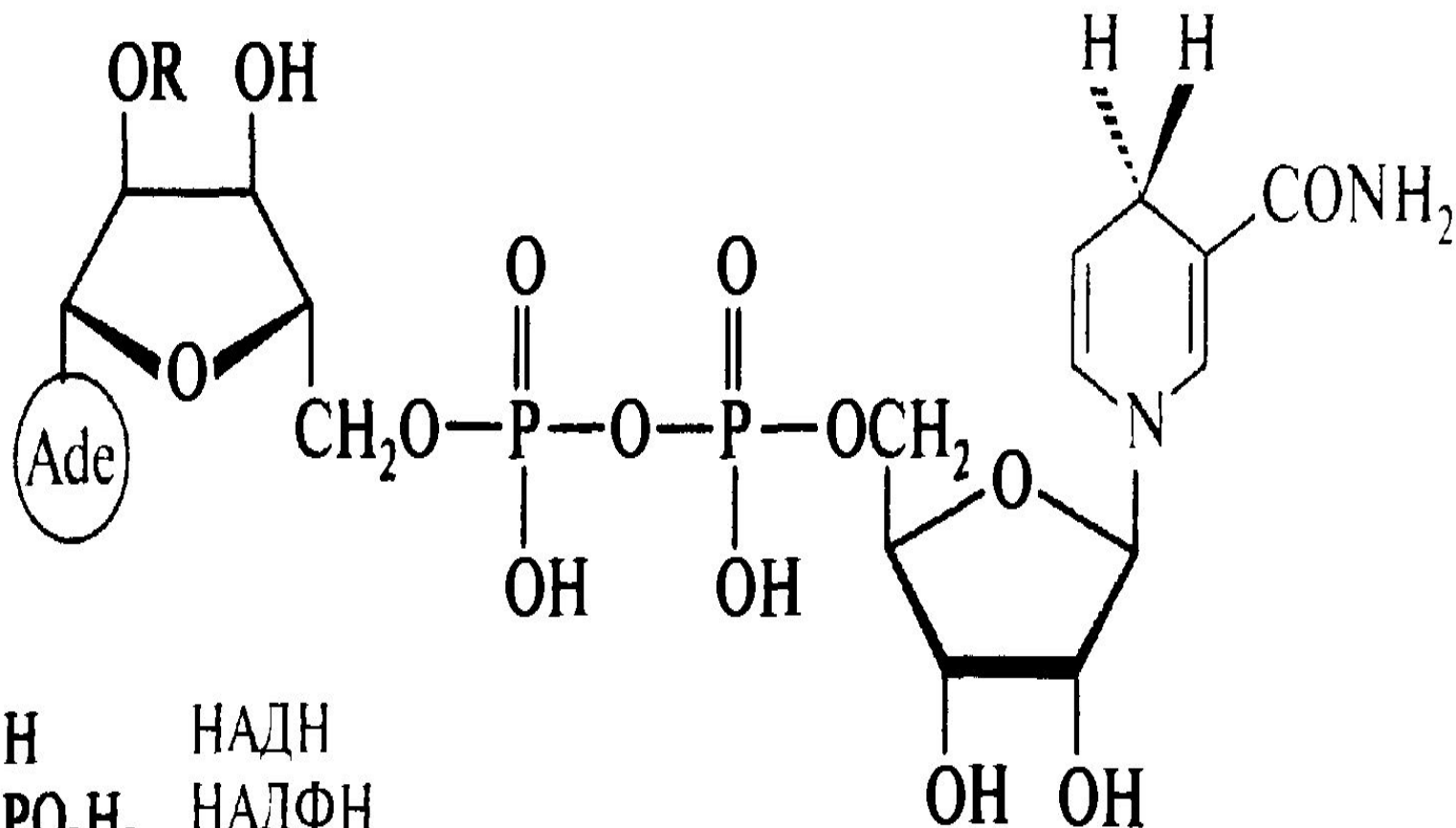
Никотинамидные коферменты НАД и НАДФ



$R = H$ НАД^+
 $R = \text{PO}_3\text{H}_2$ НАДФ^+

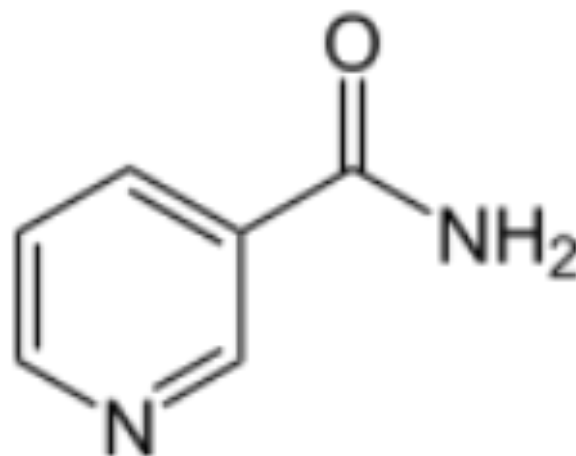
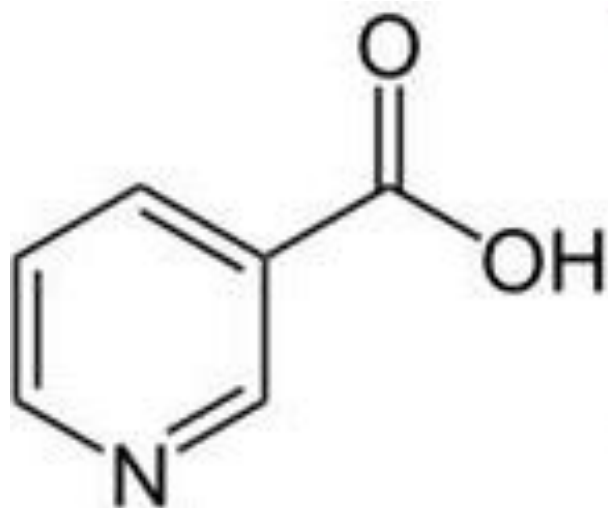
**окисленная форма
кофермента**

восстановленная форма кофермента



R = H НАДН
R = PO₃H₂ НАДФН

Витамин В3, витамин РР, ниацин

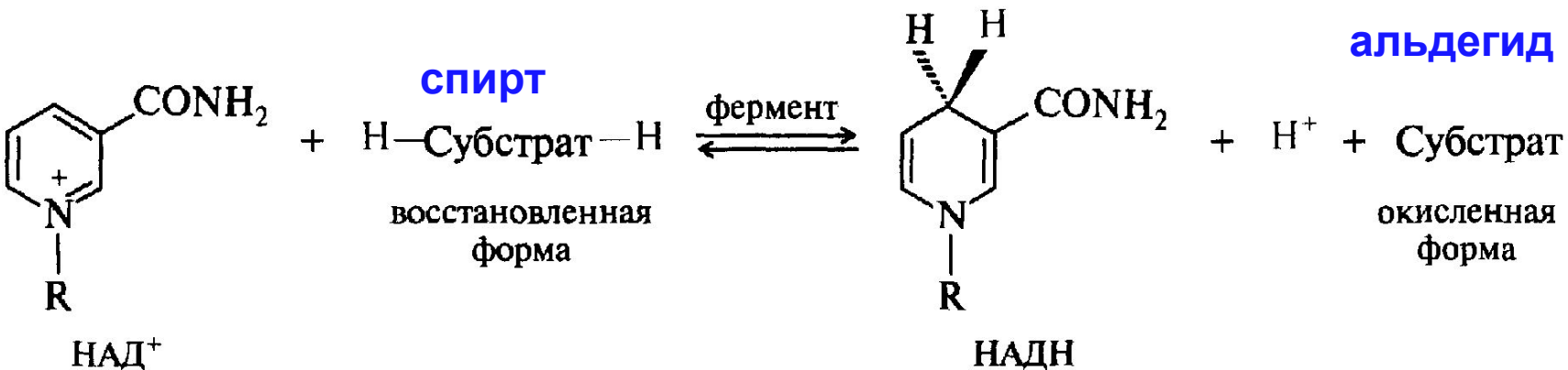


Недостаток витамина В3 приводит к пеллагре—заболеванию, симптомами которого являются дерматит, диарея, деменция

**Характерные симптомы пеллагры –
поражения кожи, желудочно-кишечного тракта и
нервной системы: дерматит, диарея, деменция**



**четвертичная соль
никотинамида**

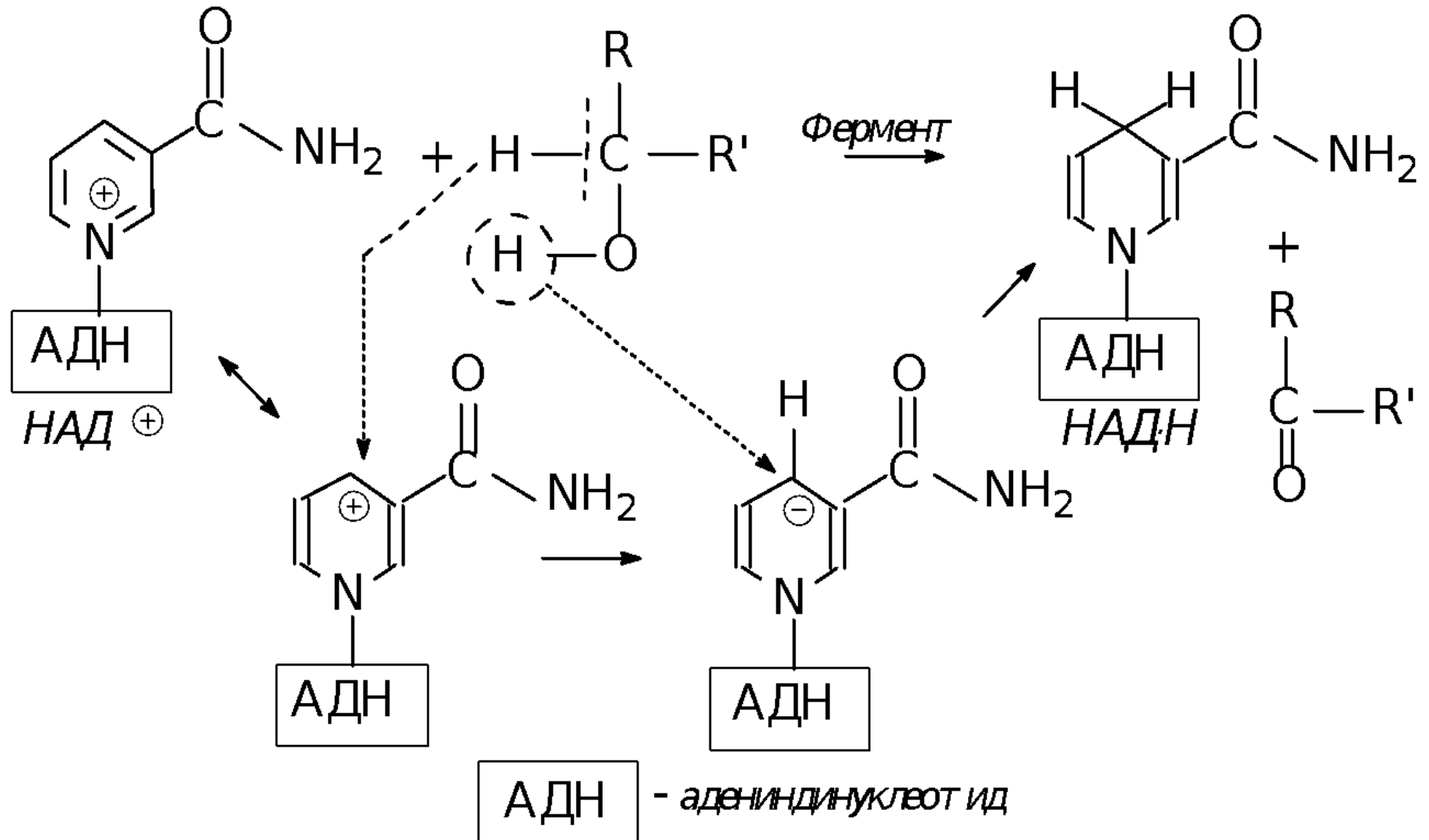


**Ароматический
пиридиновый цикл.**

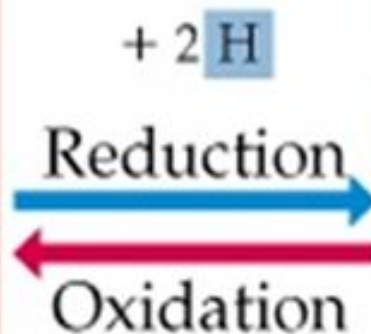
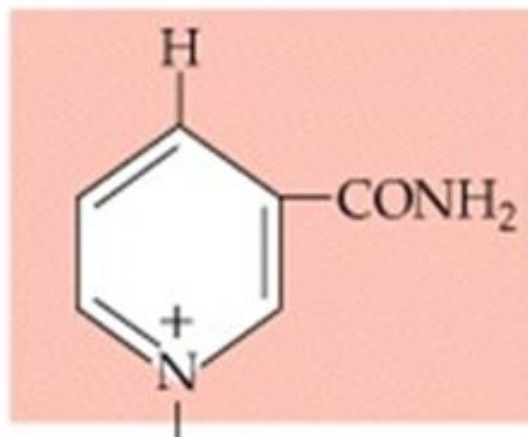
**Неароматический
1,4 –дигидропиридиновый цикл**

Запас энергии

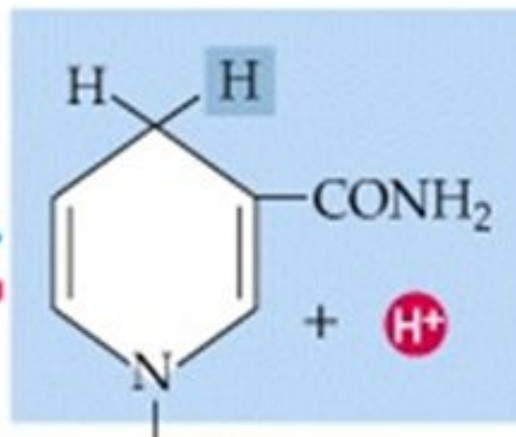
ВОССТАНОВЛЕННАЯ
форма субстрата



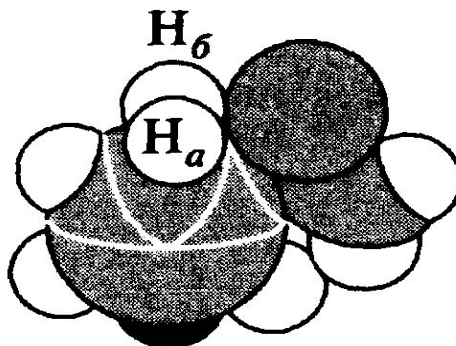
Oxidized form (**NAD⁺**)



Reduced form (**NADH** + **H⁺**)

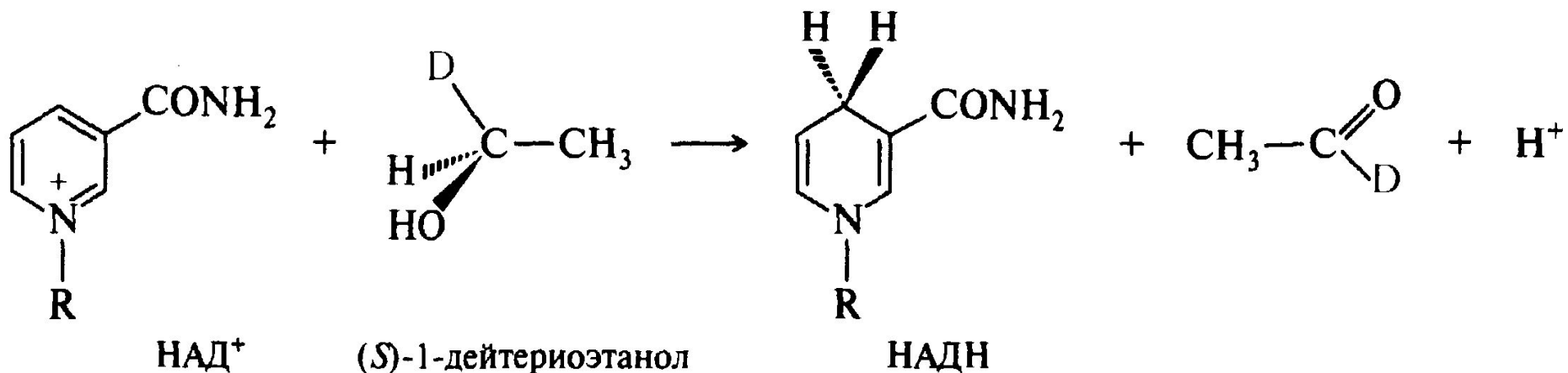
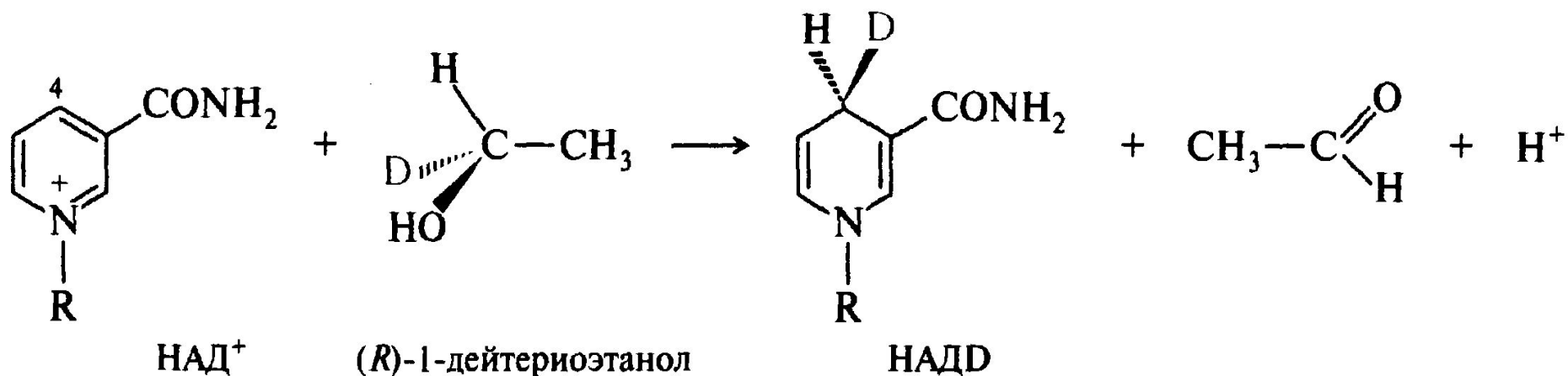


- Передача запасённой энергии осуществляется при переходе НАД·Н – НАД⁺ в реакциях восстановления

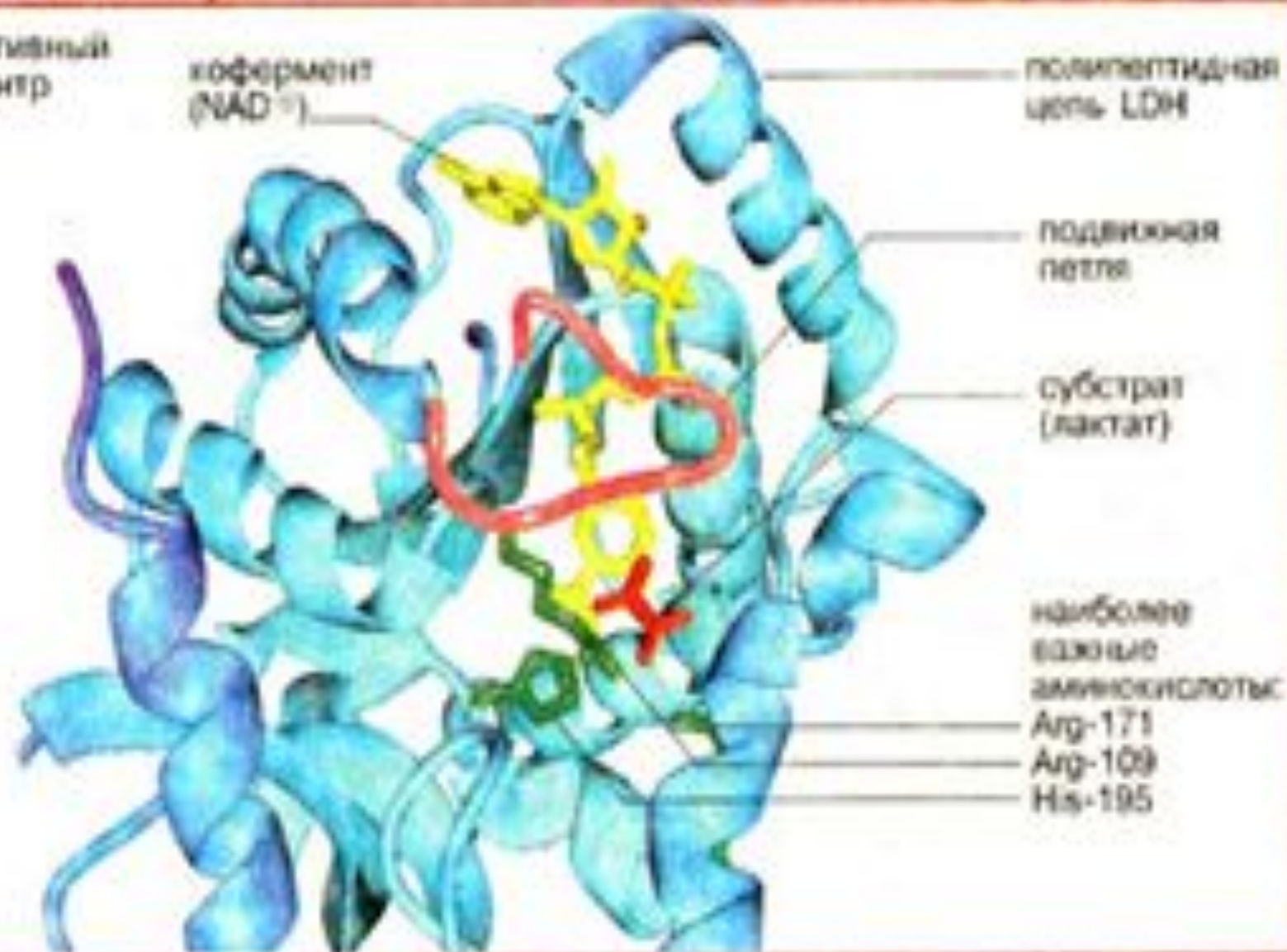


Энантиотопные атомы Н_а (*pro-R*) и Н_б (*pro-S*) в молекуле НАДН

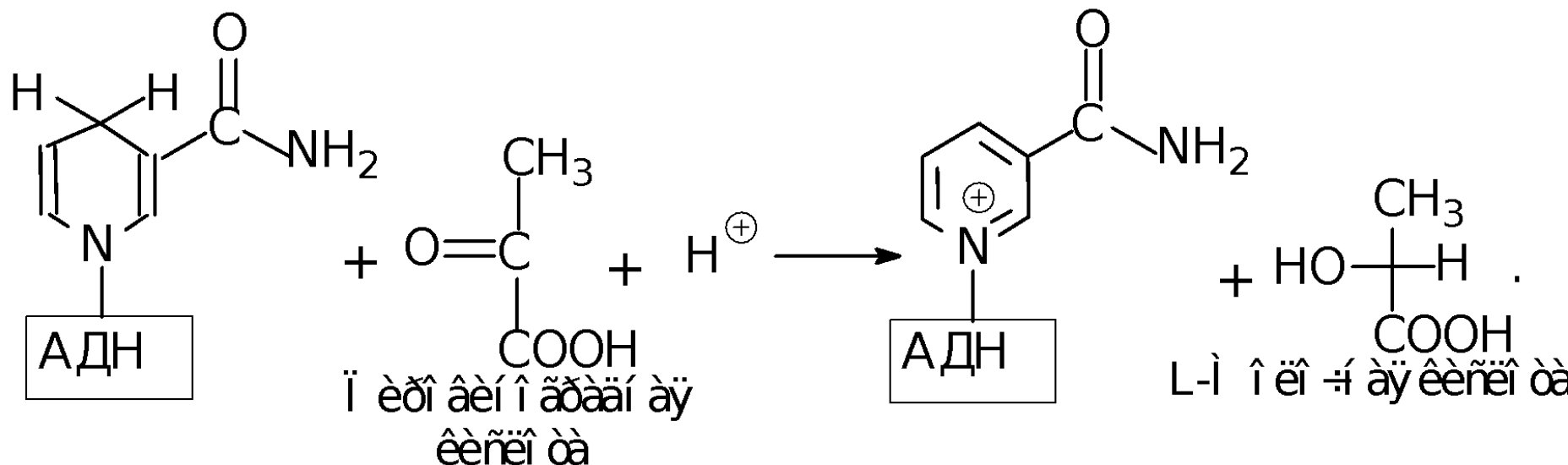
Процесс протекает *стереоселективно* :

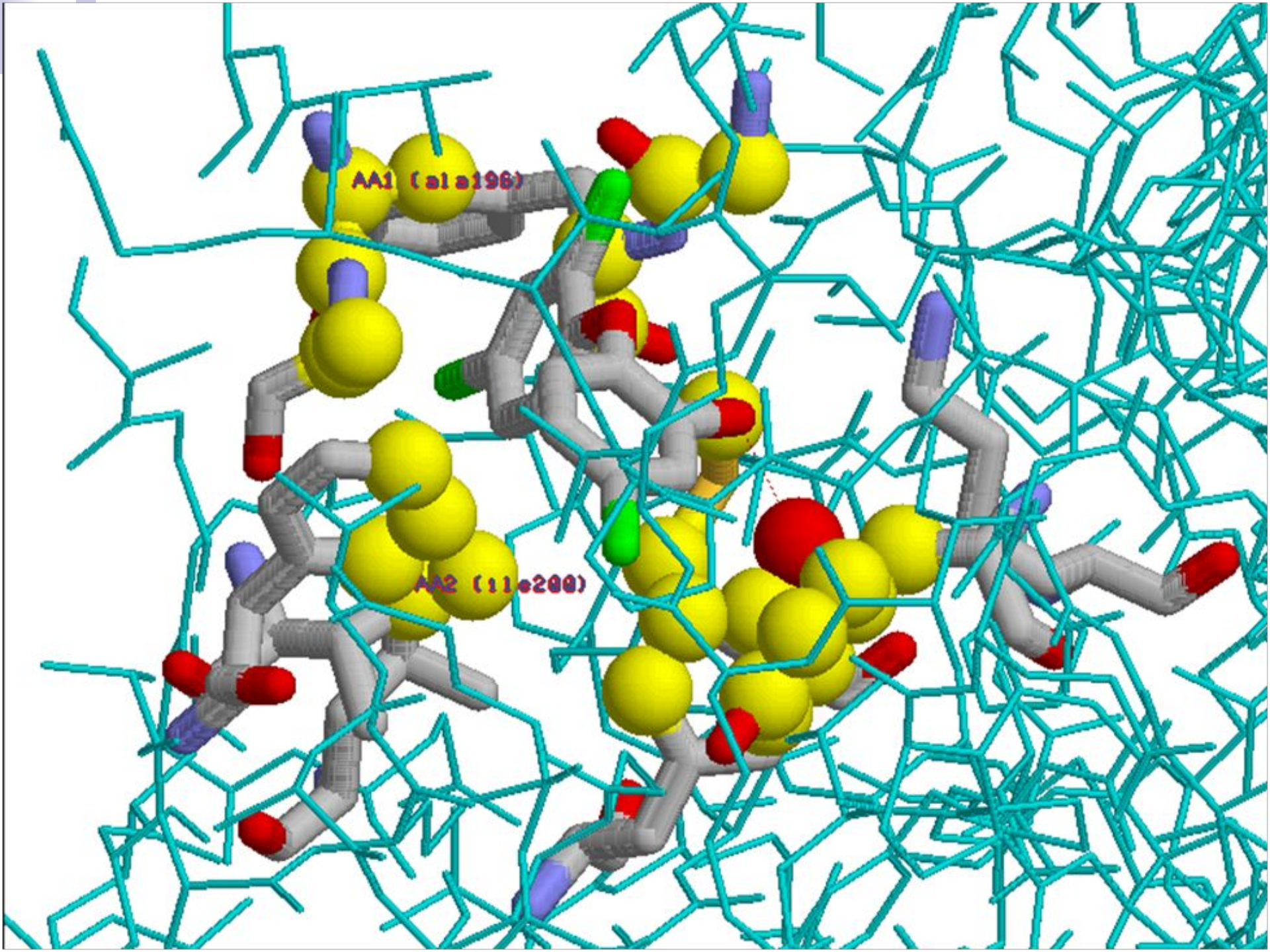


2. Активный центр



Восстановление с участием системы НАД·Н – НАД⁺ является, как и окисление, стереоселективным.



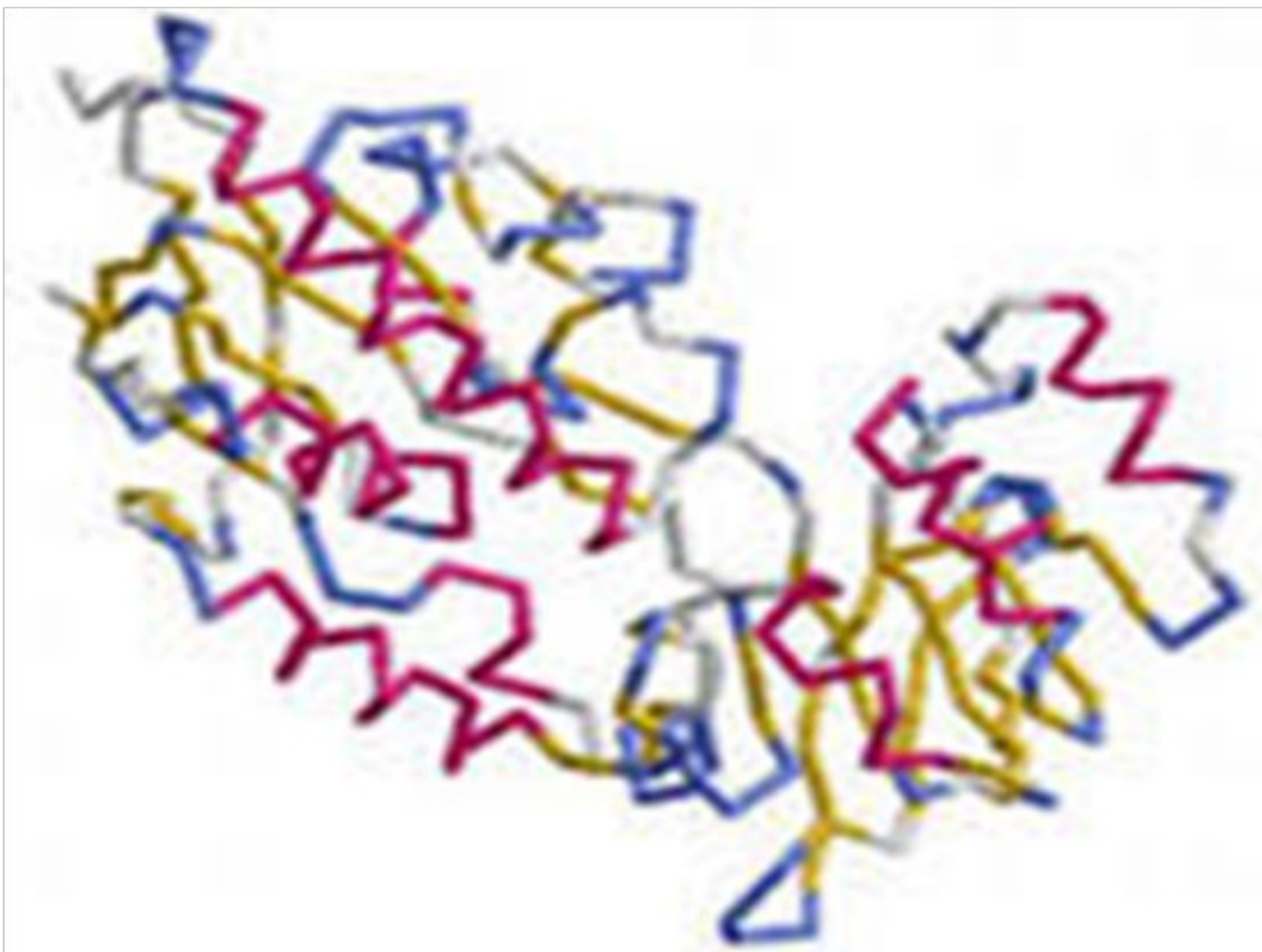


Флавинадениндинуклеотид

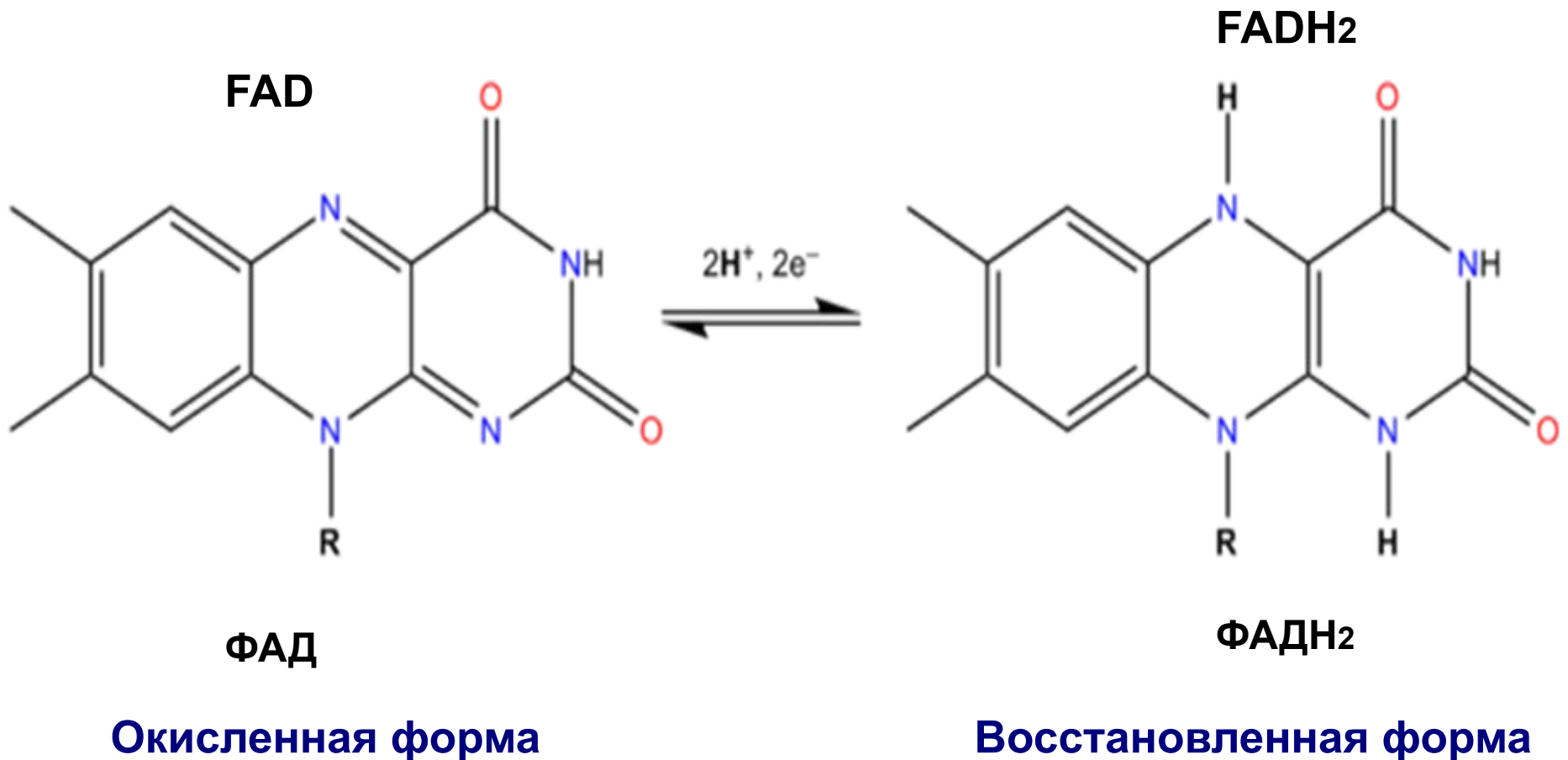


Небелковый кофермент большинства ферментов-флавопротеидов, присутствующих во всех живых клетках; производное рибофлавина (**витамина В2**).

Флавинадениндинуклеотид.



ФАД выполняет роль окислителя



Витамин В2

Функции:

- энергетический обмен;
- зрение;
- кожа, ногти, слизистые оболочки;
- образование красных кровяных клеток;
- окислительно-восстановительные реакции;
- антиоксидант;
- рост и развитие.

Источники:



- дрожжи, листовые зелёные овощи, крупы (гречневая и овсяная), горох, зародыши и оболочки зерновых культур, хлеб;
- печень, почки, мясо, рыба, сыр, молоко, йогурт, прессованный творог, яичный белок.

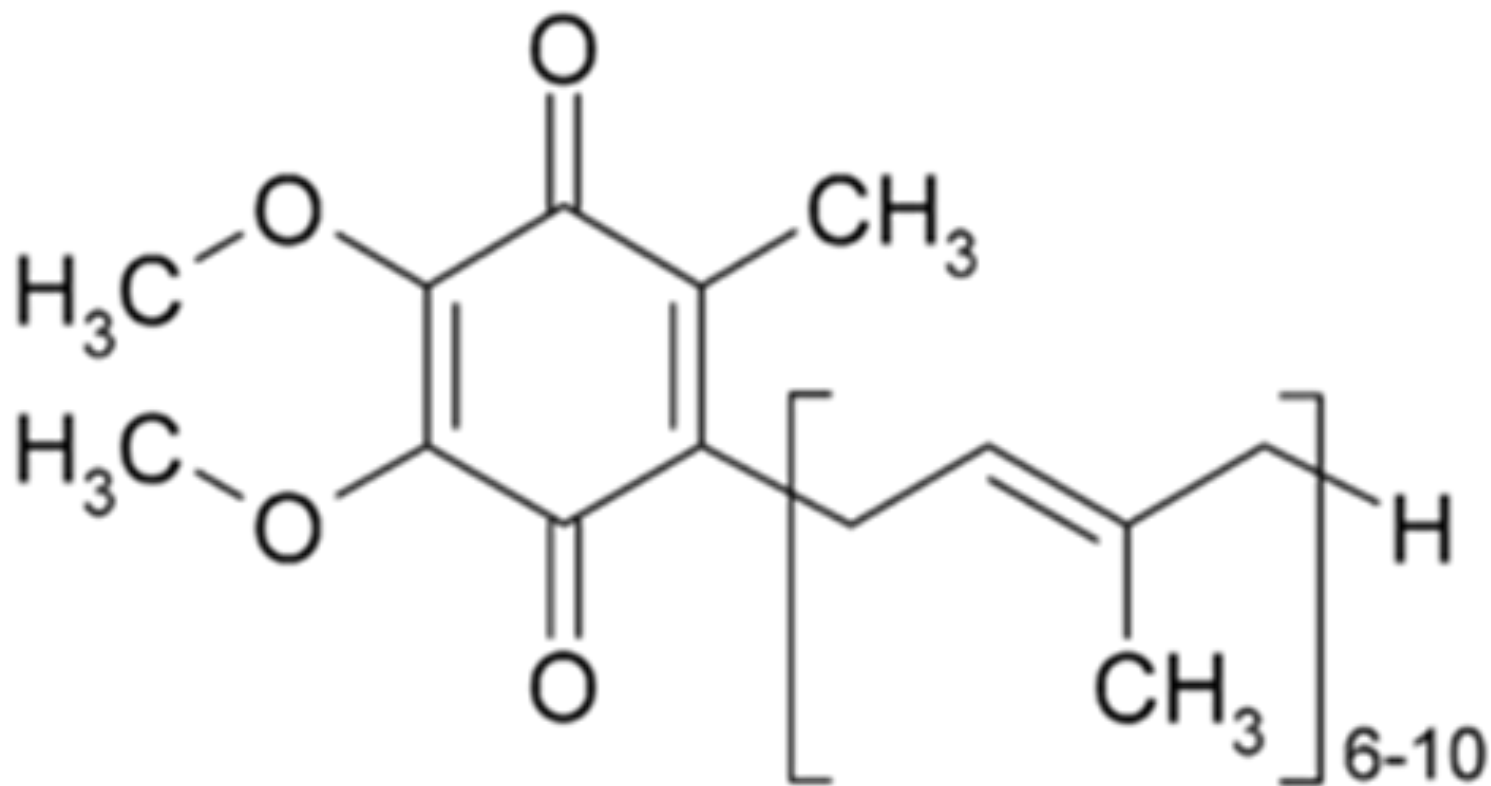
Последствия дефицита:

- поражения слизистых оболочек и кожного покрова;
 - жжение и зуд в глазах, катаракты, чувствительность к свету;
 - трещины на губах, хейлоз (дистрофия красной каймы губ), воспаления языка;
 - рвота, тошнота;
 - облысение;
 - бессонница;
 - дрожь;
 - заторможенность;
 - депрессия, раздражительность
-
- **Адекватный уровень потребления – 2 мг;**

Система переноса электронов с помощью гидрид-ионов

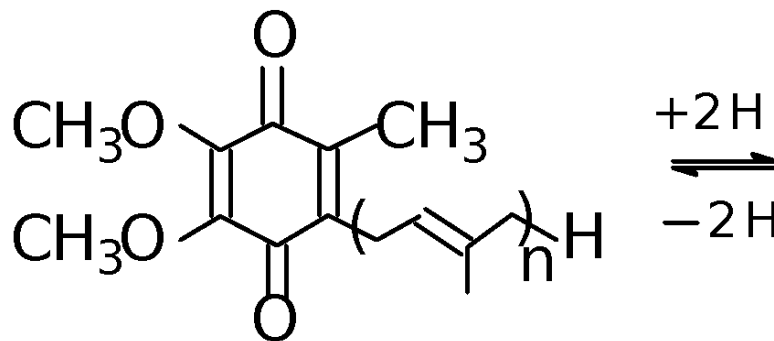
Система хинон – гидрохинон.

- В биологических системах этот перенос осуществляется группой соединений хиноидной структуры ($n = 6-10$), называемых ***убихинонами***, т.е. хинонами, присутствующими везде (ubiquitous – повсеместный):

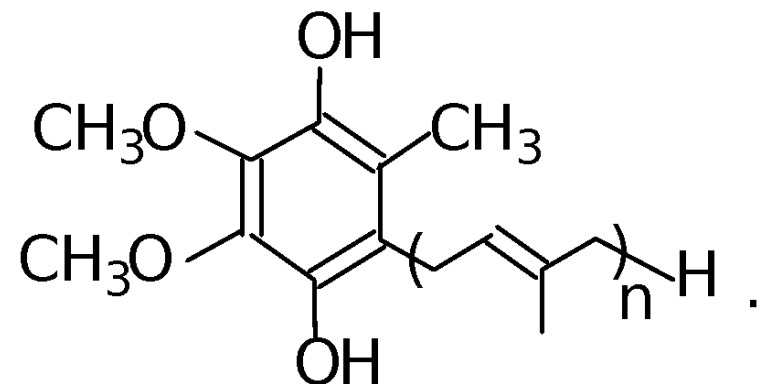
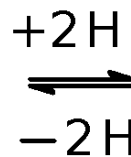


Система переноса электронов с помощью гидрид-ионов

Система хинон – гидрохинон.



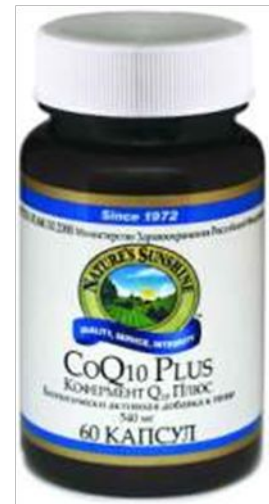
Кофермент Q, окисленная форма



Восстановленная форма

Функции в организме:

- *Обеспечивает выработку энергии на клеточном уровне
 - *Положительно влияет на сердечно-сосудистую систему, головной мозг и периферическую нервную систему
 - *Оказывает поддержку иммунной системе
 - *Повышает регенеративные процессы слизистой оболочки десен и других быстрорастущих тканей
- *Обладает антиоксидантной активностью



Богатые источники CoQ10

- говяжье сердце и другие внутренние органы, яичный желток, печень, треска, молочный жир, различные виды цельного зерна.
- В среднем человек потребляет приблизительно 5 мг CoQ10 в день





**Спасибо
за
Ваше внимание!**