

8.3. Реакции окисления и восстановления органических соединений

**Имеют большое значение в
процессе метаболизма
(катаболизма), в цепи переноса
электронов и окислительном
фосфорилировании, что составляет
основу клеточного дыхания**

В результате окисления веществ выделяется энергия, которая запасается в форме высокоэнергетических соединений, таких как АТФ, а затем расходуется в процессе анаболизма. Реакция окисления способствует детоксикации и выведению ксенобиотиков

**Химические реакции, в процессе
которых происходит перенос
электронов от одной молекулы к
другой, называются ОВ**

**Окисление - процесс отдачи
электронов молекулой,
восстановление –
приобретение электронов**

**Восстановители – доноры
электронов**

**Окислители – акцепторы
электронов**

**В органической химии под
окислением понимают
реакции, при которых
происходит**

**удаление из молекулы атомов
водорода или образование
более полярных связей из
менее полярных**

Схема реакции окисления



Механизмы окисления и восстановления

1. Прямой перенос e^- (одноэлектронный перенос)



Эта ОВ пара может отдавать свои электроны любому восстанавливаемому соединению

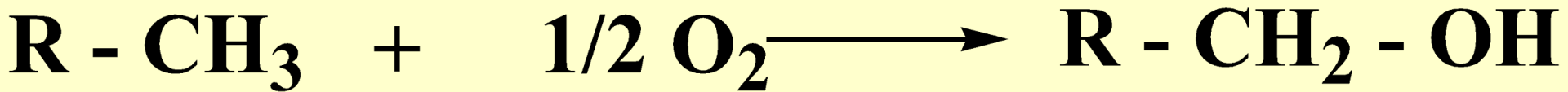
**2. Перенос атома водорода
(свободнорадикальный разрыв
связи R–H)**

**3. Перенос электронов от
донора к акцептору в форме
гидрид-иона H^-**

**4. Перенос электронов путем
прямого взаимодействия
органического восстановителя с
кислородом, приводящий к
продукту с ковалентно-
связанным кислородом**

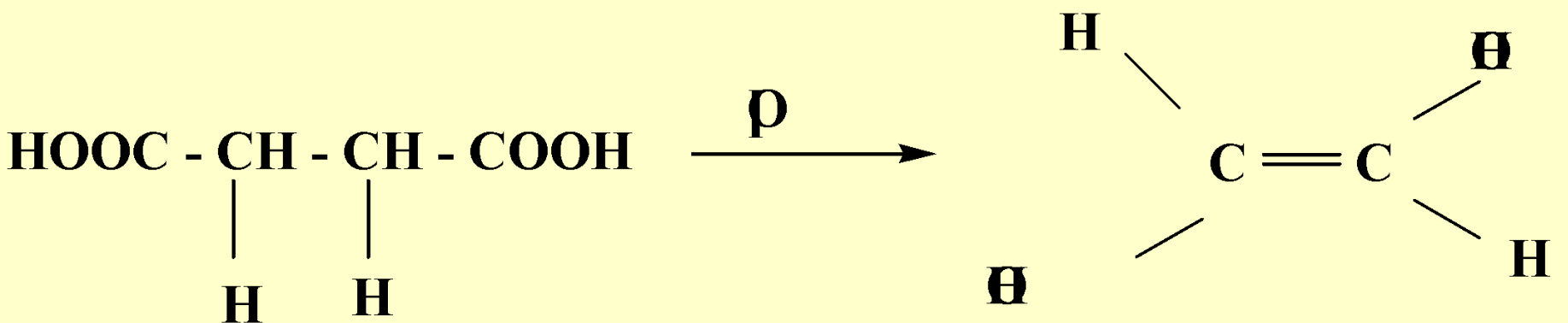
**Примером последней реакции может
служить алифатическое
гидроксилирование – один из путей
биотрансформации лекарственных
средств (ЛС) в организме,
приводящий к повышению
полярности и гидрофильности ЛС,
что способствует их выведению из
организма**

Взаимодействие ЛС с кислородом происходит в митохондриях



**Примерами реакций
окисления и восстановления
являются реакции
дегидрирования и
гидрирования**

На одной из стадий ЦТК окисление янтарной кислоты до фумаровой



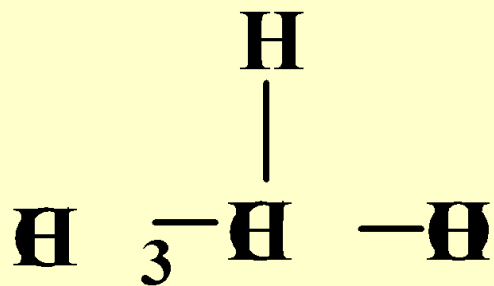
ЯНТАРНАЯ КИСЛОТА

ФУМАРОВАЯ КИСЛОТА

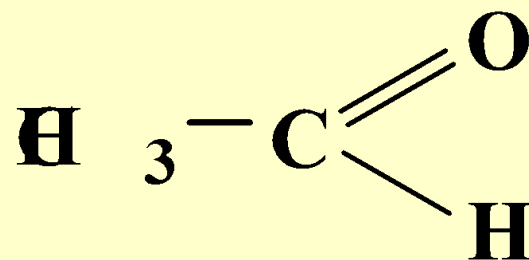
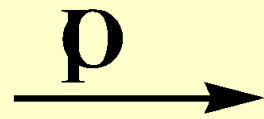
Окисление гидроксильных и оксогрупп

Спирты обладают большей способностью к окислению, чем насыщенные углеводороды

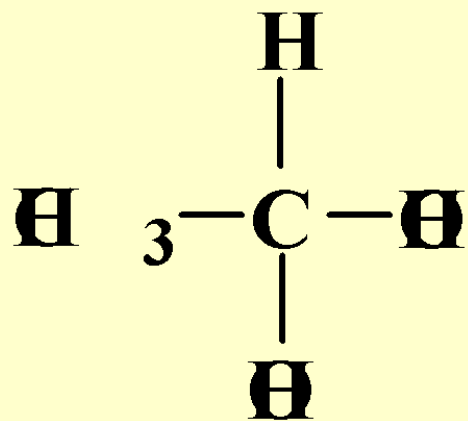
Первичные спирты окисляются до соответствующих **альдегидов**,
вторичные спирты – до **кетонов**,



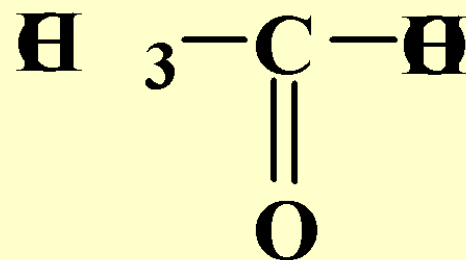
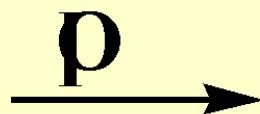
ЭТАНОЛ



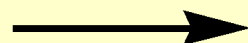
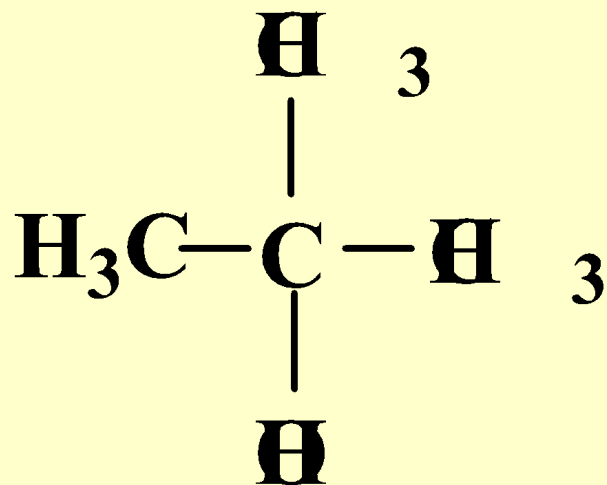
ЭТАНАЛЬ



**МОЛОЧНАЯ
КИСЛОТА**



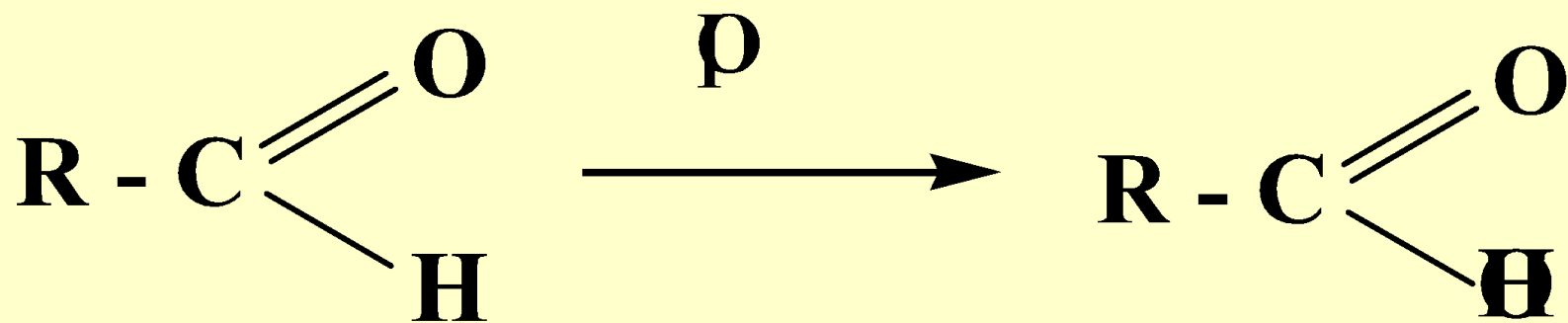
**ПИРОВИНОГРАД-
НАЯ КИСЛОТА**



**третичные спирты
к окислению
устойчивы**

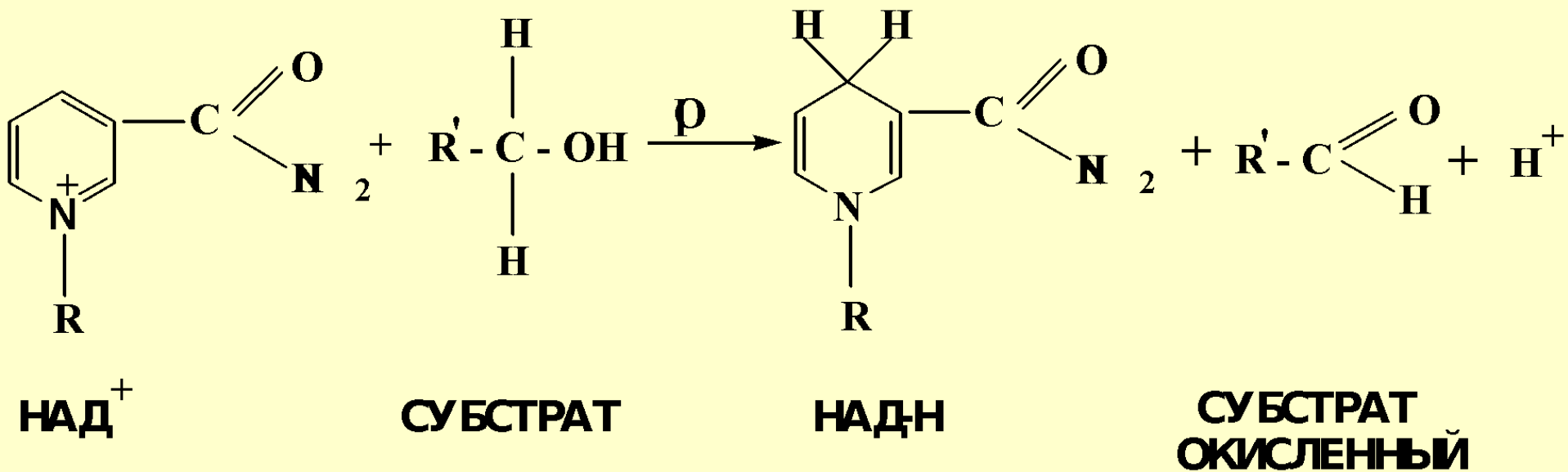
Альдегиды легко окисляются до соответствующих кислот

[O]: KMnO_4 , CrO_3 , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ – реактив Толленса, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – реактив Троммера и другие

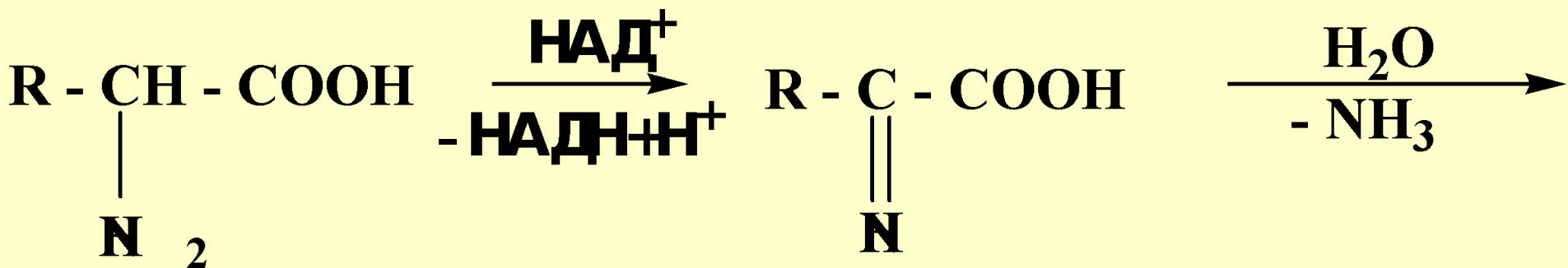


**Кетоны к окислению
устойчивы**

Реакция окисления *in vivo* с участием НАД⁺

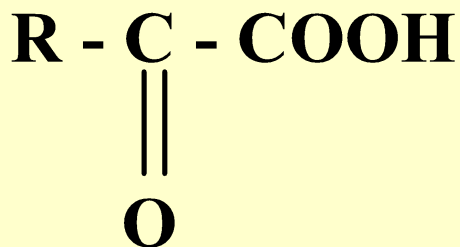


Окислительное дезаминирование in vivo



α -АМИНОКИСЛОТА

α ИМИНОКИСЛОТА



α -КЕТОКИСЛОТА

Реакции восстановления

**Реакции восстановления
обратны реакциям
окисления: восстановление
альдегидов приводит к
образованию первичных
спиртов; кетонов – вторичных
спиртов**

**В качестве
восстанавливающего агента
in vitro используют
алюмогидрид лития LiAlH_4
или гидриды щелочных
металлов**

Схема реакции восстановления in vitro

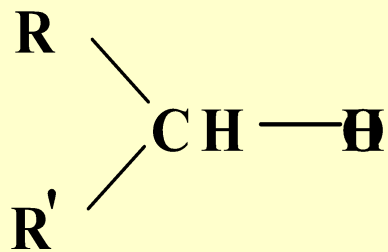
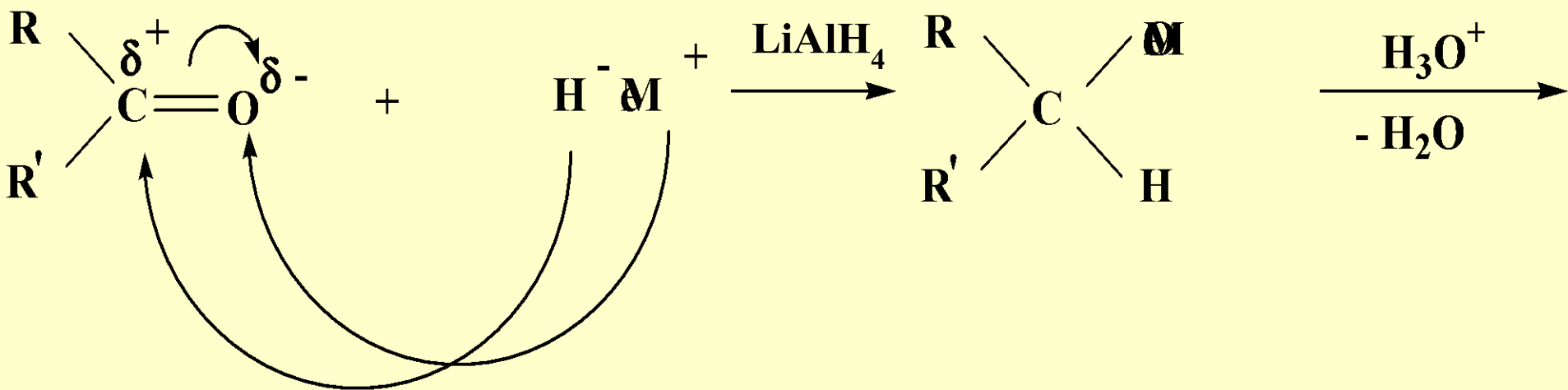
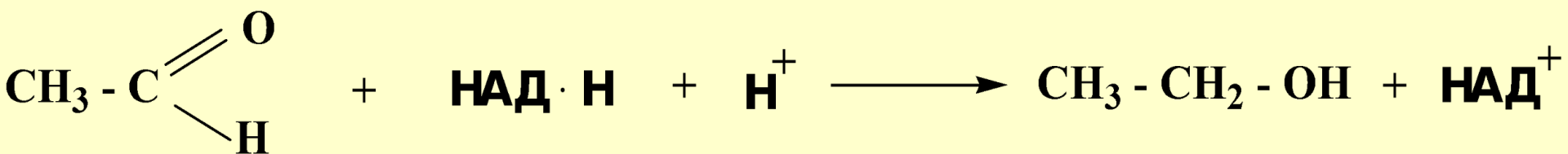


Схема реакции восстановления *in vivo*



Обратимые ОВ системы организма

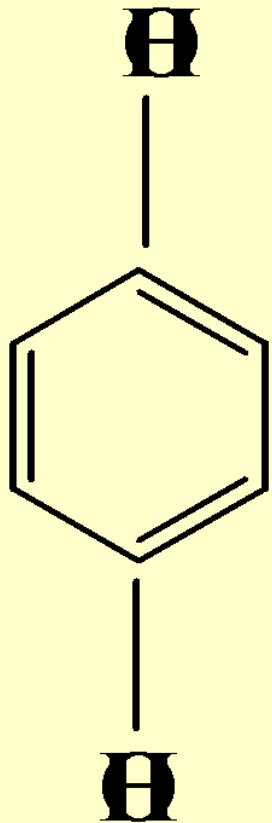
К ним относятся системы –

гидрохинон-хинон и

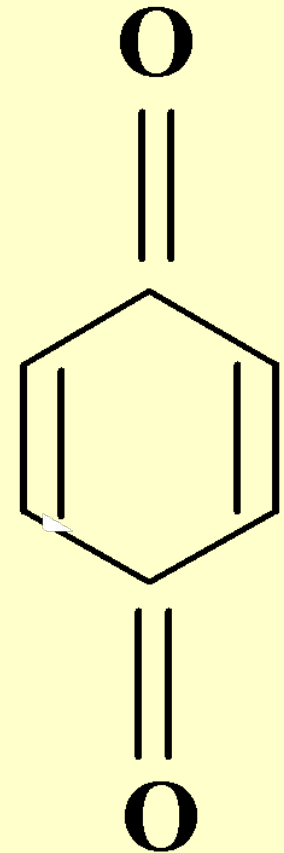
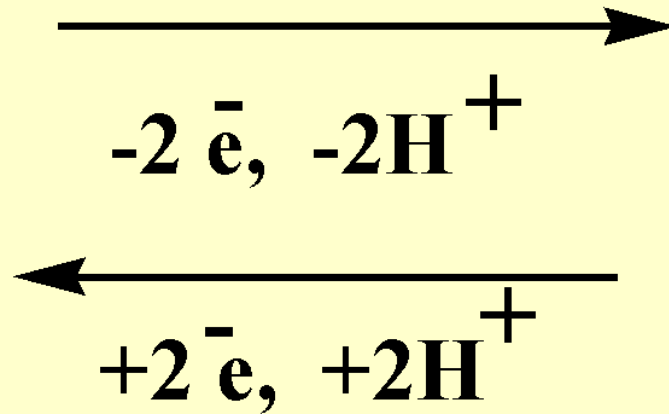
сульфид-дисульфид

**Легкость перехода из окисленной в
восстановленную форму и обратимость
таких реакций служат основой для их
участия в биологически важных
процессах**

ОБРАТИМЫЕ ОВ СИСТЕМЫ ОРГАНИЗМА



Гидрохинон



Хинон

**Система гидрохинон-хинон
входит в состав**

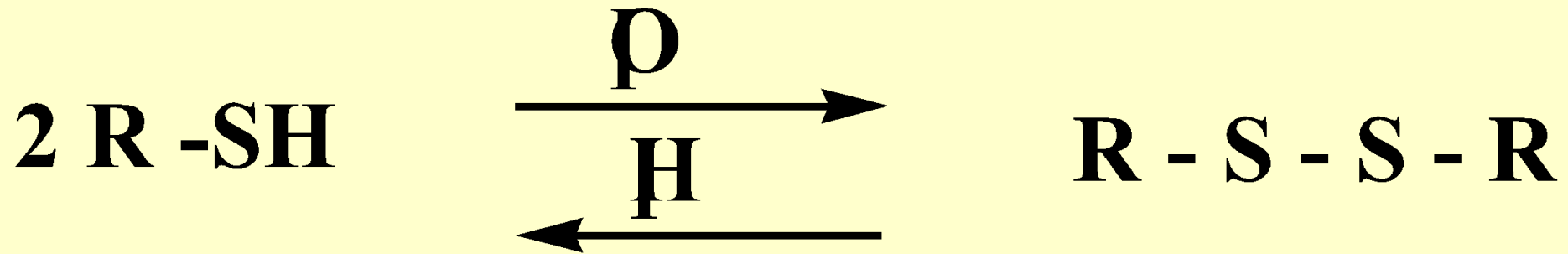
кофермента Q-убихинон,

участвует в переносе

**электронов в митохондриях и
дыхательной цепи**

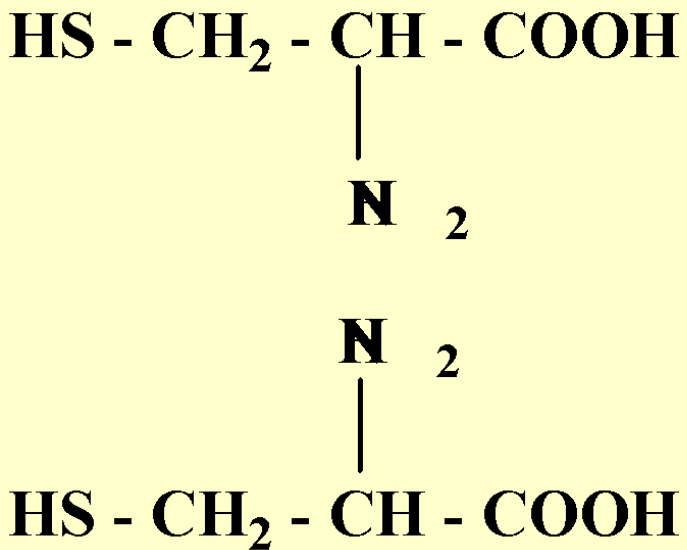
**Обратимая ОВ реакция в
системе **сульфид-дисульфид**
играет важную роль в
формировании
пространственной структуры
белков**

ОБРАТИМЫЕ ОВ СИСТЕМЫ ОРГАНИЗМА

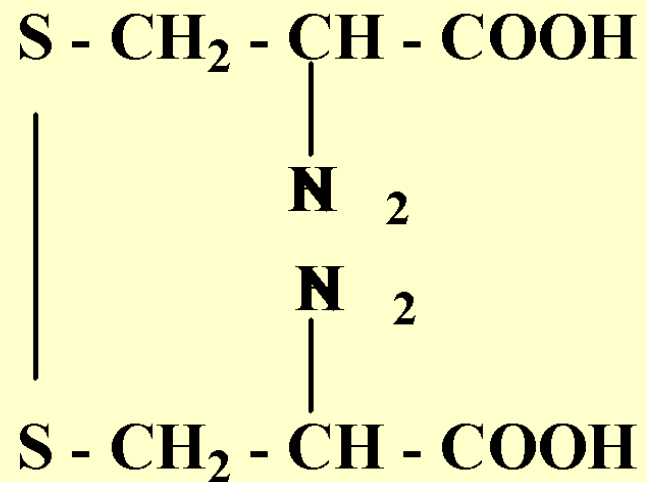
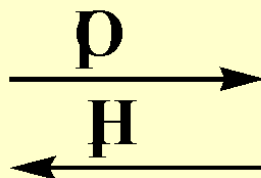


Тиол
(сульфид)

дисульфид



Цистеин



Цистин