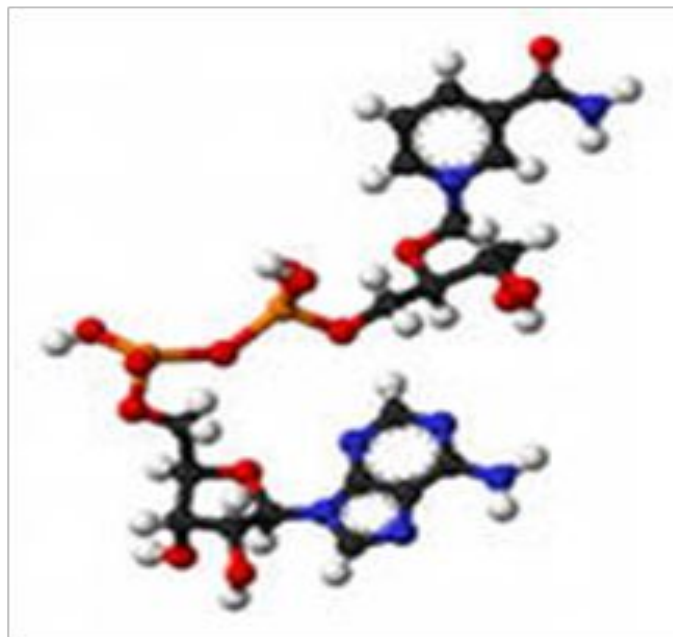


№ 12.

# Реакции окисления и восстановления органических соединений

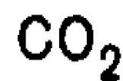
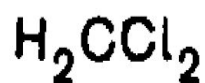
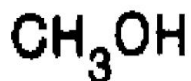
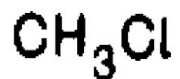
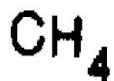


- Реакции окисления-восстановления –
- реакции, в ходе которых происходит изменение степени окисления одного или нескольких атомов углерода.



# 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.

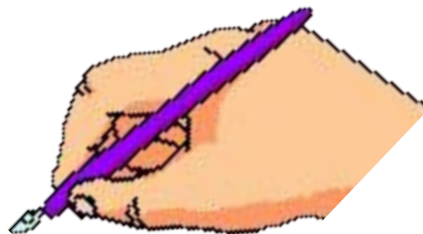
**Восстановление – процесс перехода электронов от восстановителя к органическому субстрату.**

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

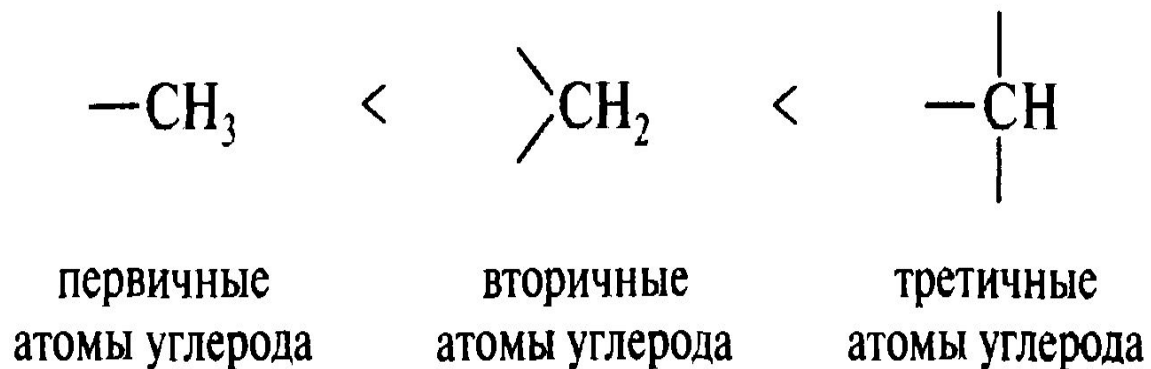


# Окисление органического соединения

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



## Увеличение способности к окислению

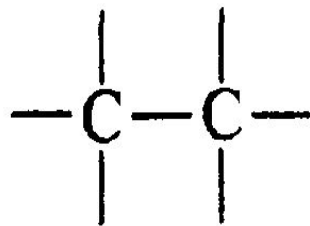


(97 ккал/моль)

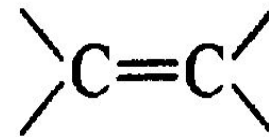
(94 ккал/моль)

(91 ккал/моль) .

# Увеличение способности к окислению



<

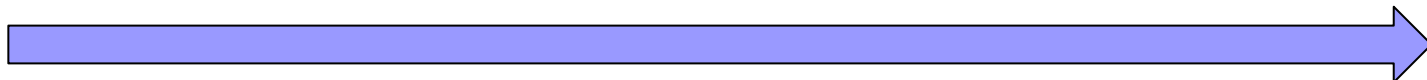


атомы углерода  
в  $sp^3$ -гибридизованном состоянии

атомы углерода  
в  $sp^2$ -гибридизованном состоянии



## Увеличение способности к окислению:

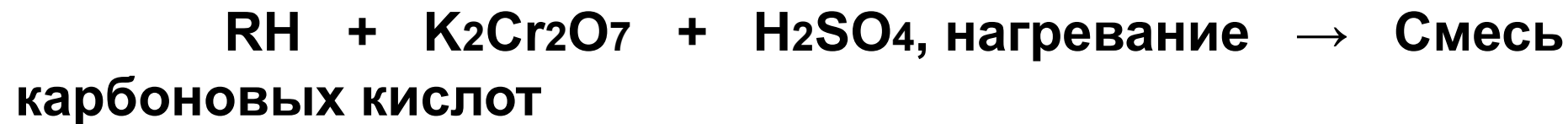


**Связи C–C** в насыщенных соединениях окисляются с большим трудом и всегда с разрушением соединения.

- **Горение алканов**

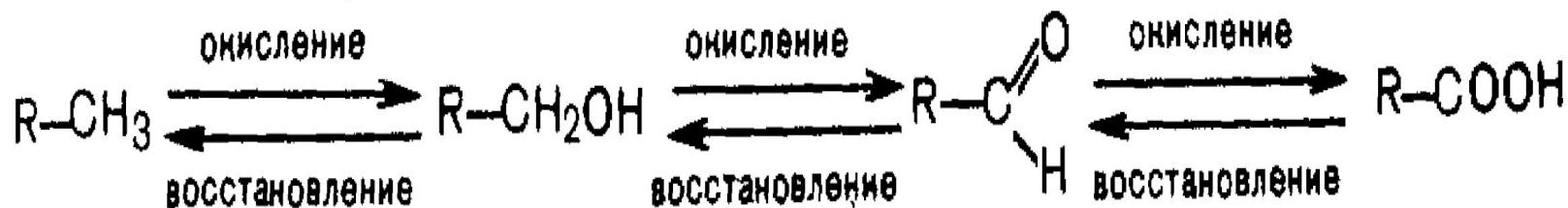


- **Окисление алканов сильными окислителями**



# Окисление связей C-H

ПЕРВИЧНЫЙ АТОМ УГЛЕРОДА



Углеводород

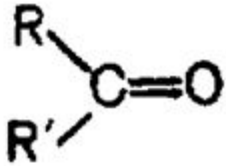
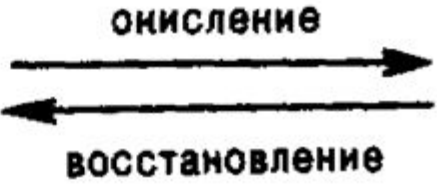
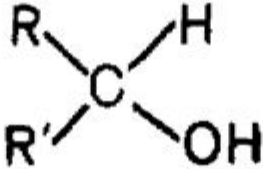
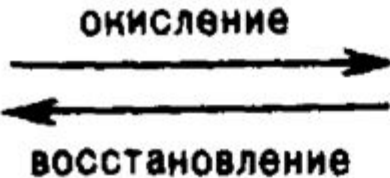
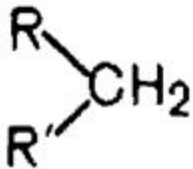
Первичный  
спирт

Альдегид

Кислота

жесткие условия (например, горячая хромовая смесь)

**ВТОРИЧНЫЙ АТОМ УГЛЕРОДА**

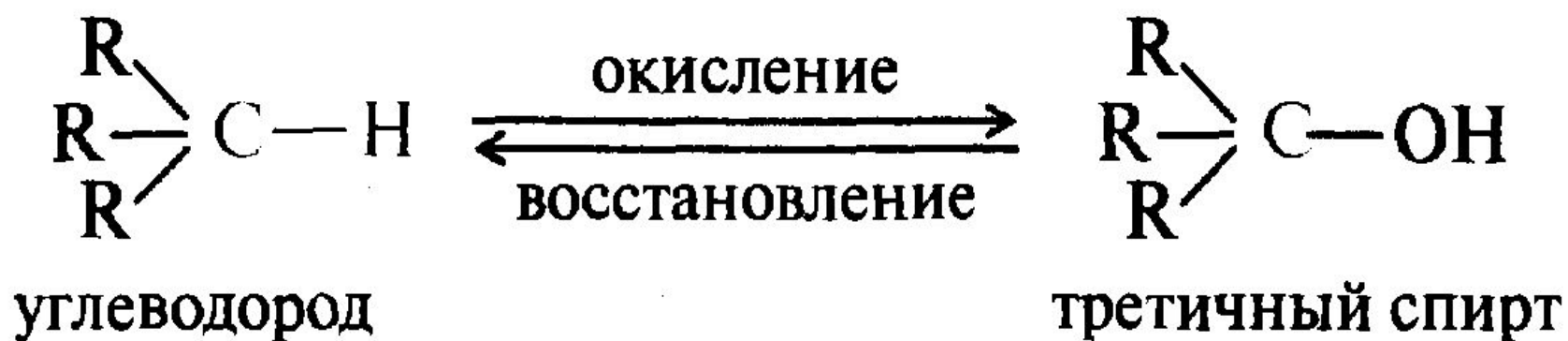


Углеводород

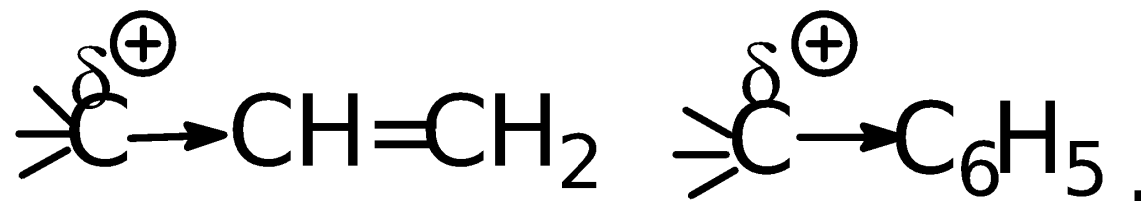
Вторичный спирт

Кетон

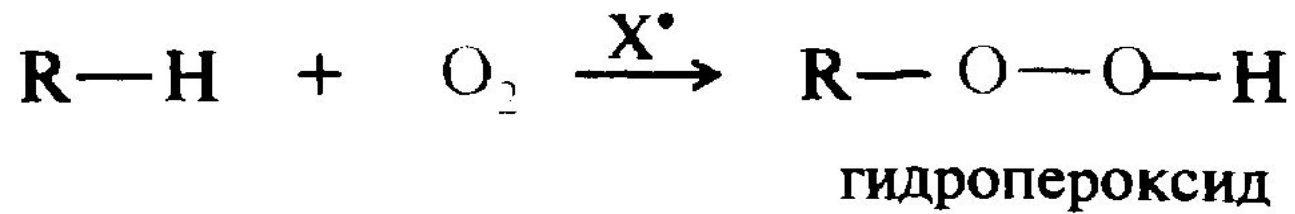
## Третичный атом углерода



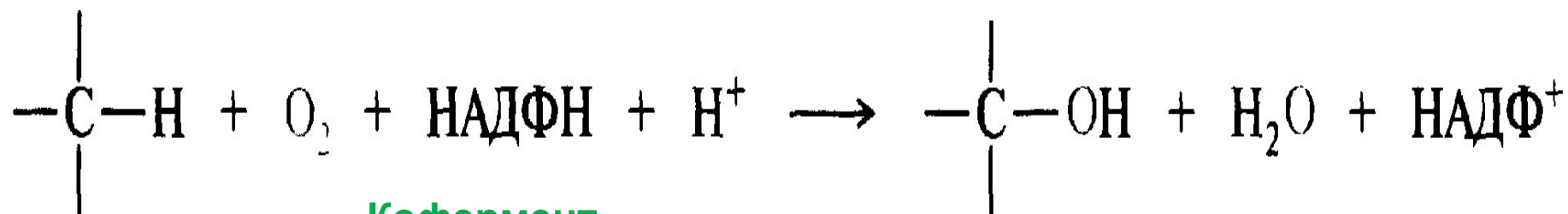
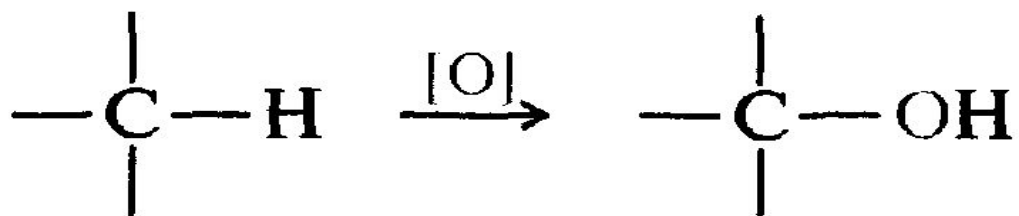
- **Связи С–Н** при насыщенных атомах углерода окисляются легче, если



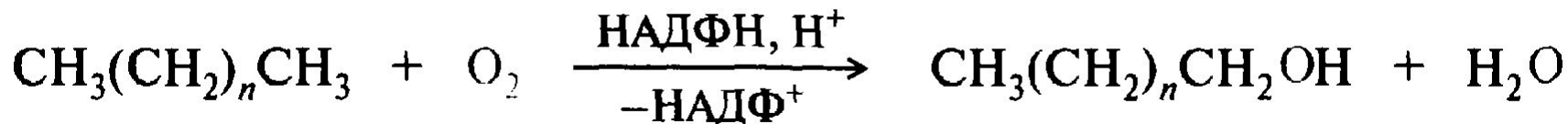
**Окисление в мягких условиях  
( в условиях организма) :**



# Ферментативное гидроксирование соединений со связью С-Н



Кофермент-  
восстанавливающий агент





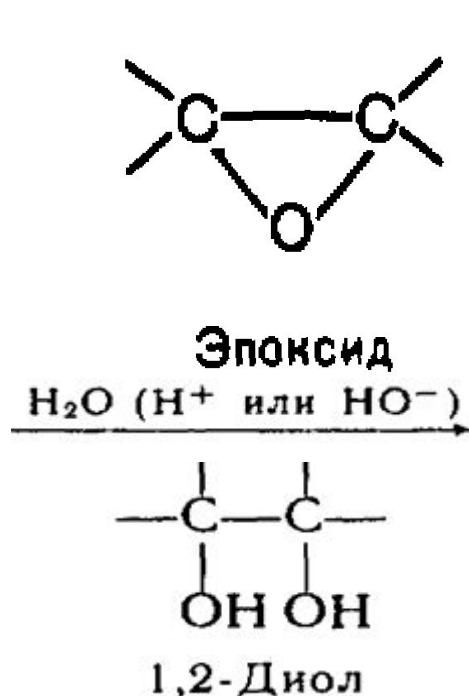
# Коферменты: функции

- **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.**

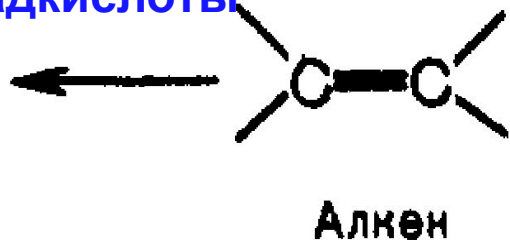
# Окисление двойных углерод-углеродных связей

Мягкое окисление

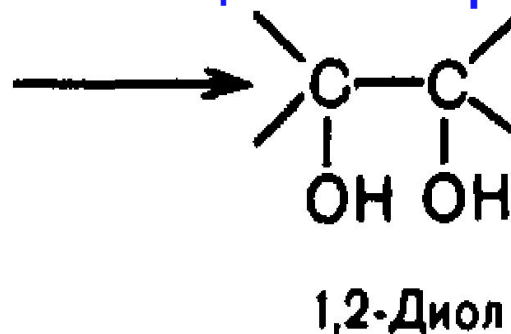


эпексидирование

надкислоты

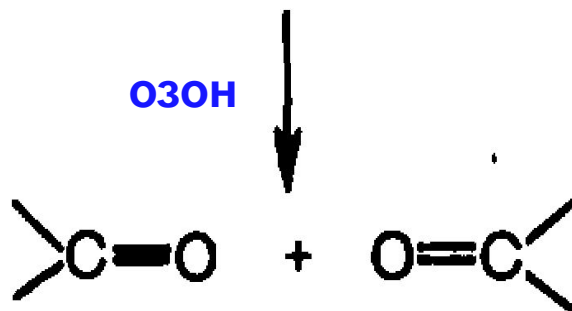


перманганат калия  
в слабощелочной среде



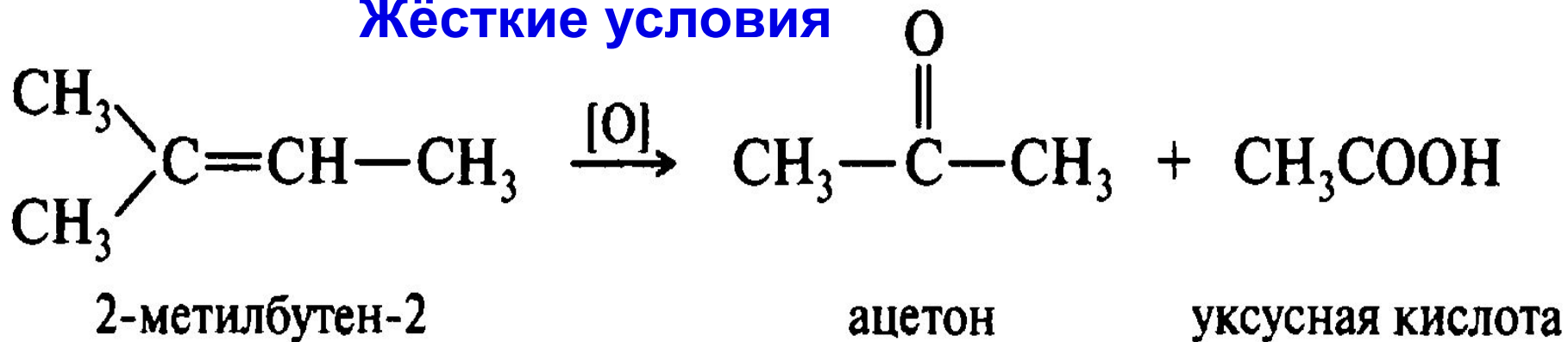
гидрокселирование

озон



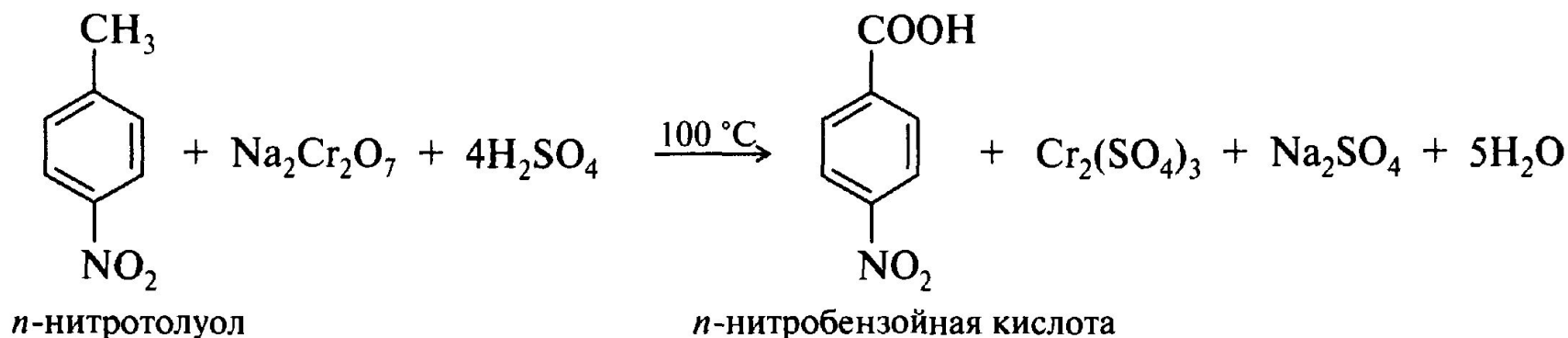
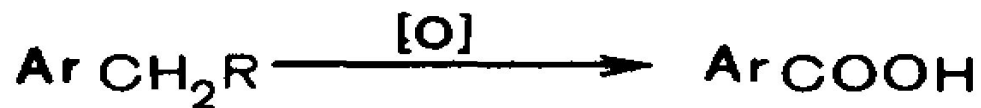
ОЗОНОЛИЗ

**Жёсткие условия**

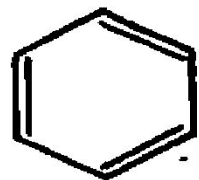


# Окисление ароматических соединений

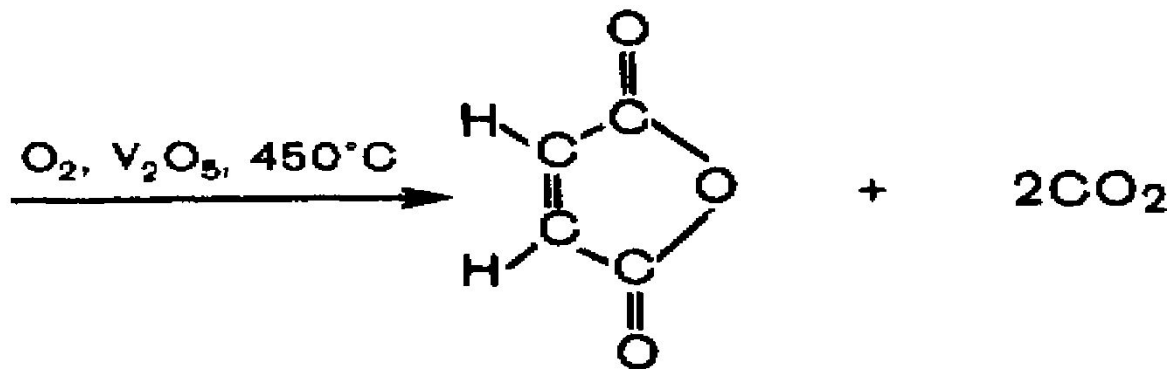
## а) окисление боковой цепи



## б) окисление ароматического кольца



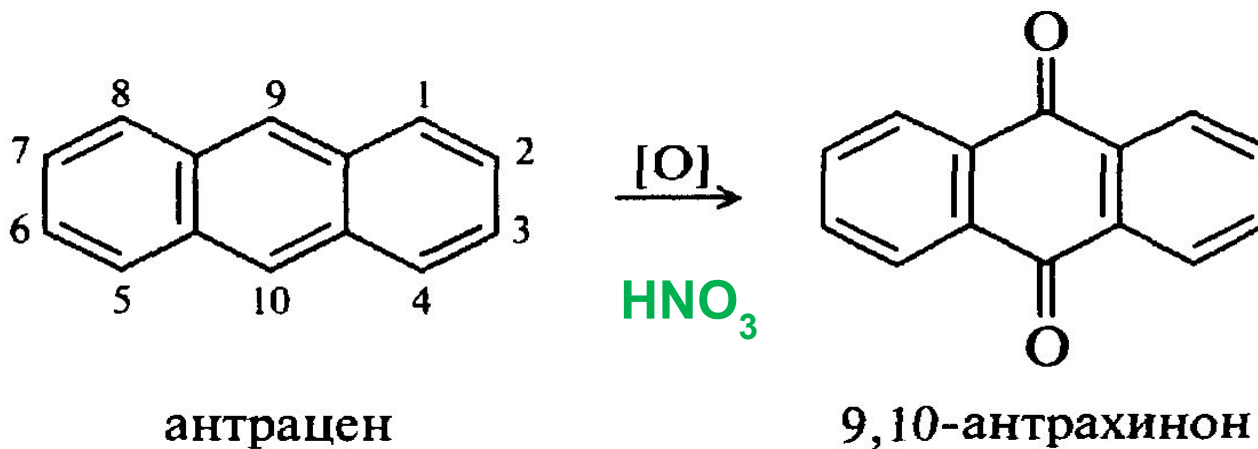
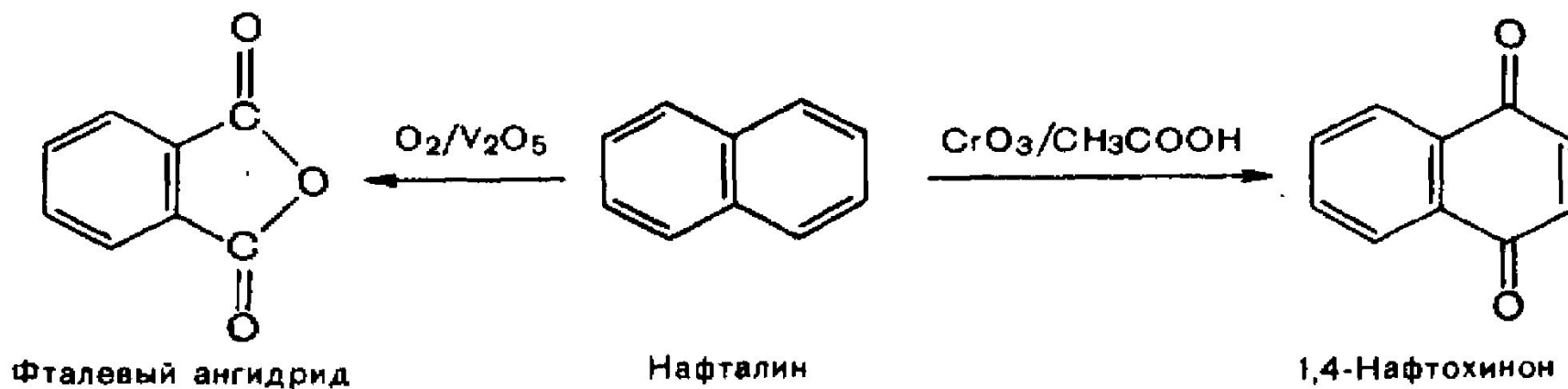
Бензол



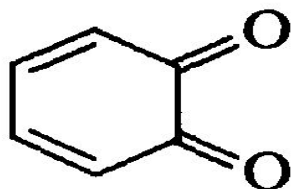
Малеиновый ангидрид

*облегчают окисление ЭД*

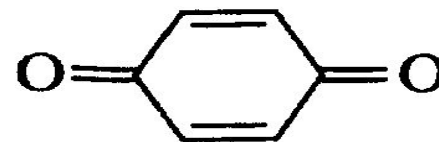
# Способность к окислению заметно увеличивается



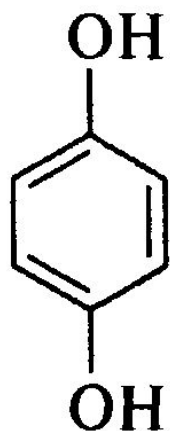
# Хиноны



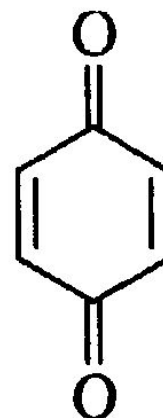
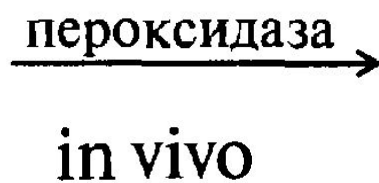
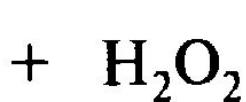
1,2-бензохинон



1,4-бензохинон (хинон)



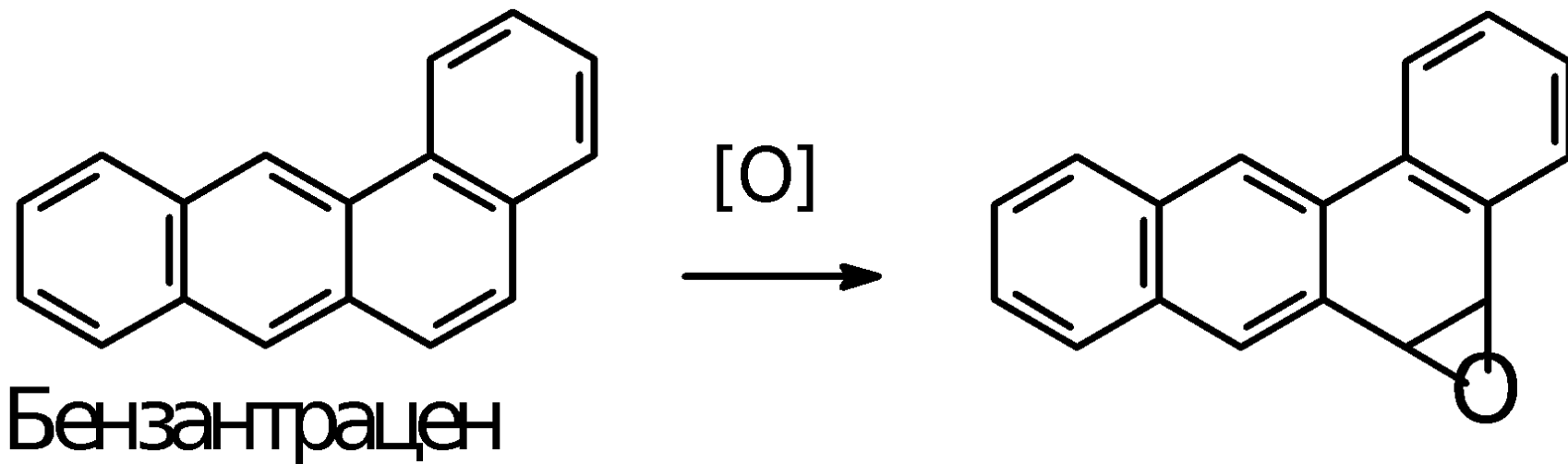
гидрохинон



ХИНОН



**Полиядерные арены способны окисляться и до эпоксидов:**



**(причина канцерогенности многоядерных аренов)**

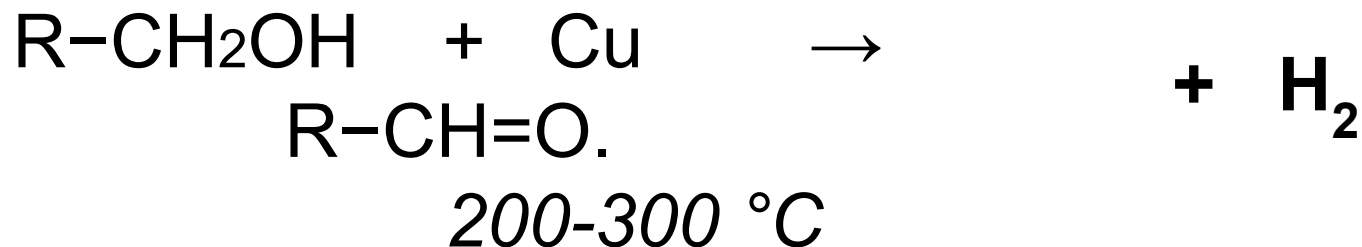


# Окисление спиртов

(получение альдегидов и кетонов):

## ■ а) дегидрирование спиртов

над металлическим катализатором

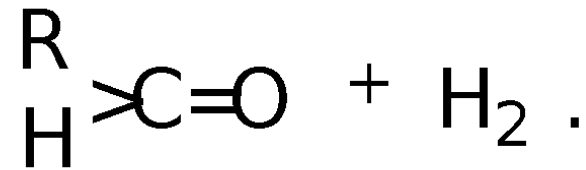
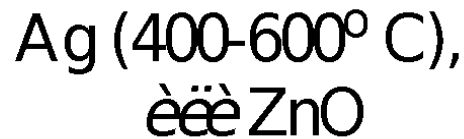
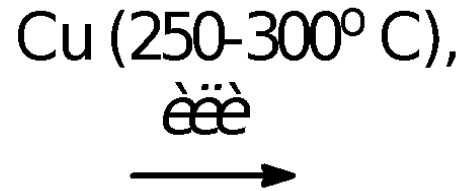
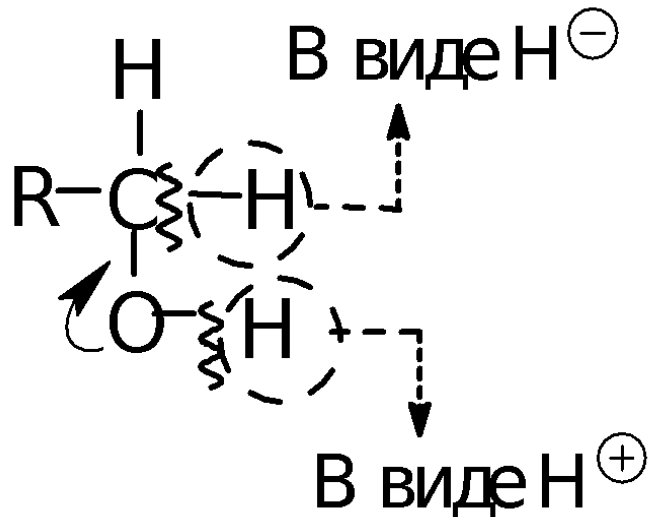


Потеря 2<sup>x</sup> атомов Н эквивалентна потере



«ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ЭКВИВАЛЕНТ»

## Дегидрирование спиртов над металлическим катализатором



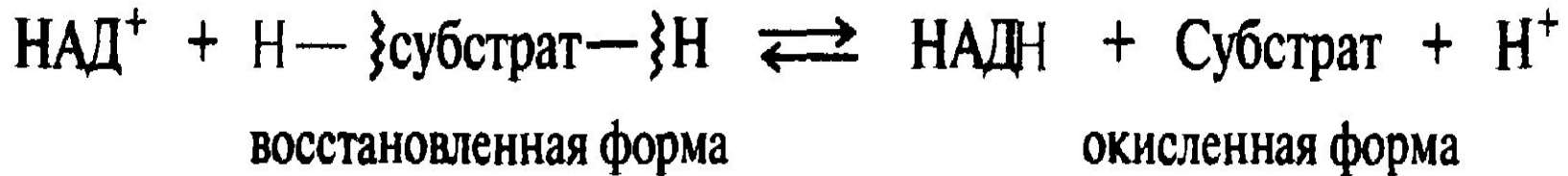


# Окислительно-восстановительные процессы в организме.

## Биологическое дегидрирование

окисленная  
форма

восстановленная  
форма



восстановленная форма

окисленная форма

спирт

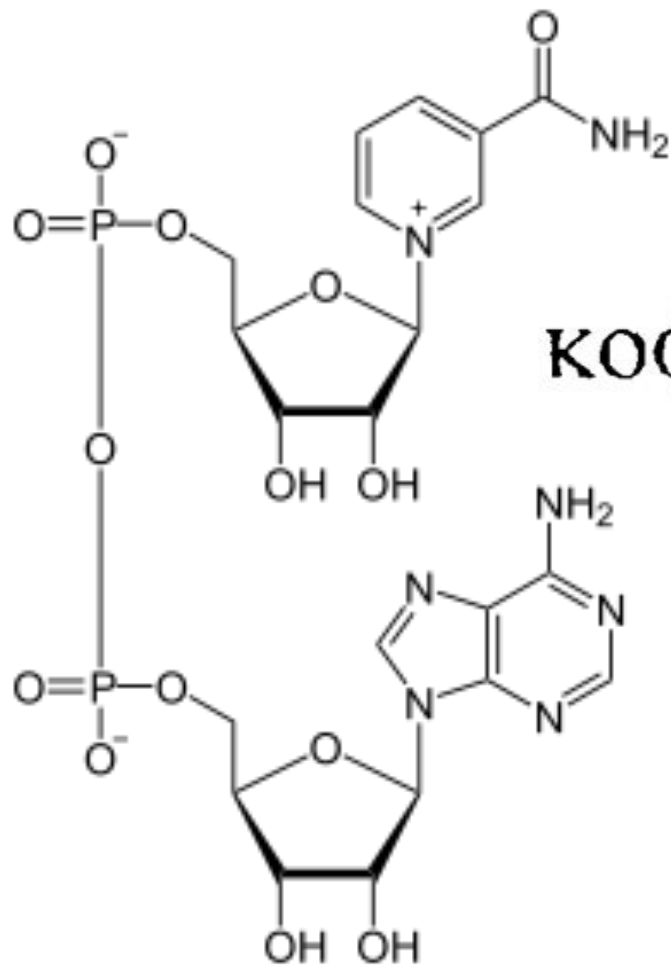
альдегид

Перенос H<sup>-</sup>



Окислительно-восстановительные процессы в организме.

## Никотинамидадениндинуклеотид

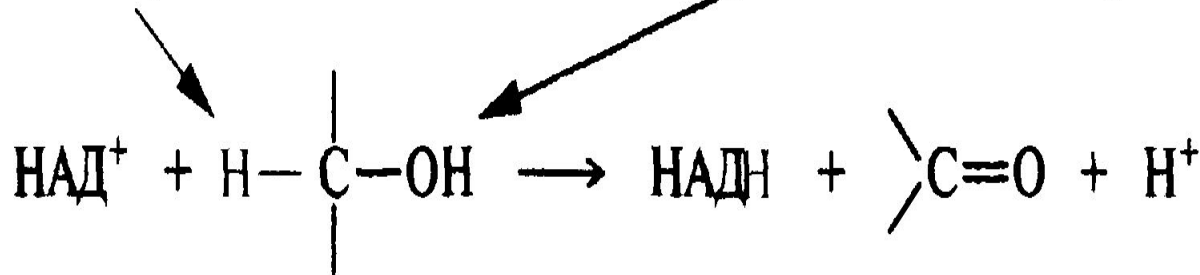


кофермент НАД

# Дегидрирование спирта в альдегид или кетон

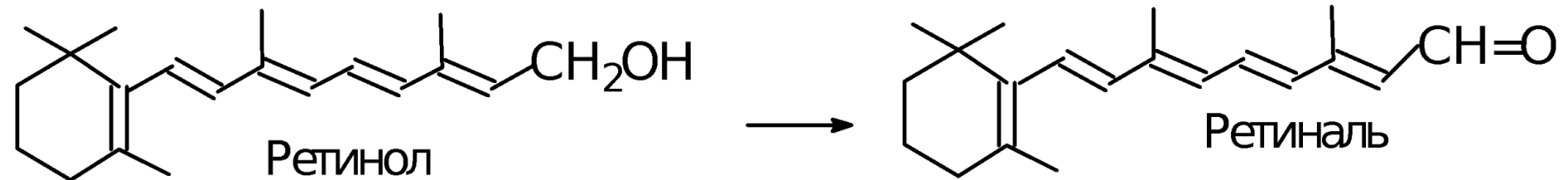
атом водорода, переносимый  
в виде гидрид-иона

атом водорода, отщепляющийся  
в виде протона



*служит акцептором гидрид-иона*

# Окисление ретинола в ретиналь



**витамин А1**

**соединение, необходимое  
для зрительного восприятия**

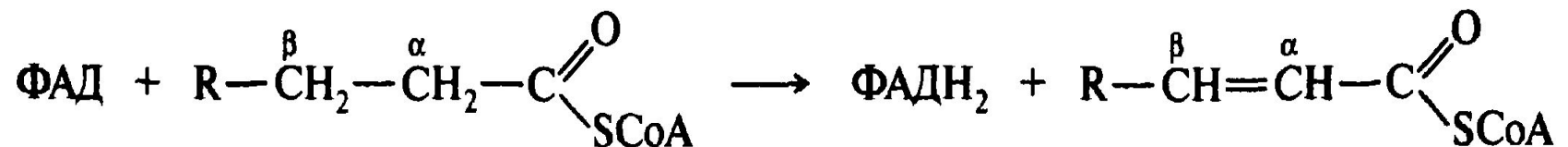
# кофермент ФАД



восстановленная форма

окисленная форма

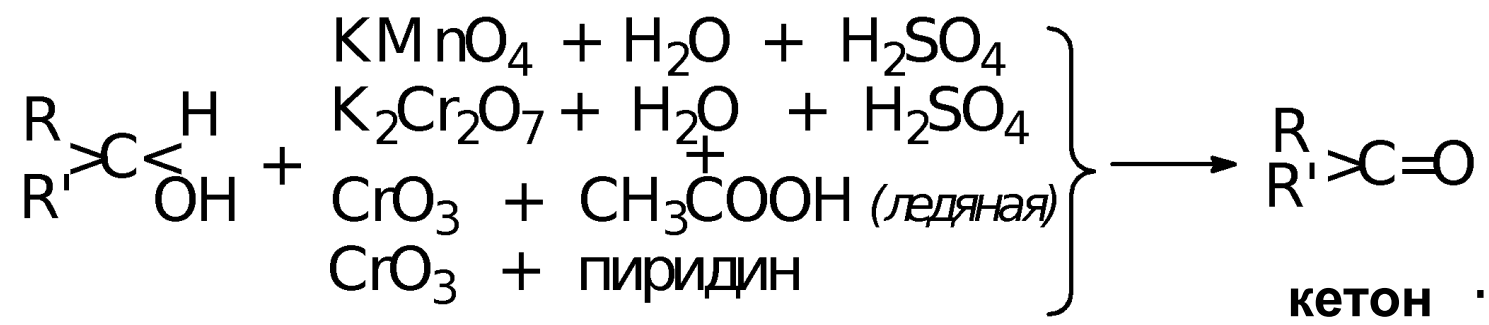
**Акцептор 2 атомов Н**



## 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)**

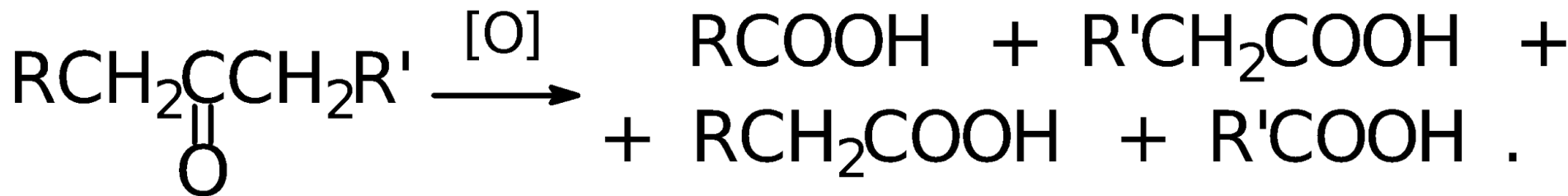


**Красный осадок**



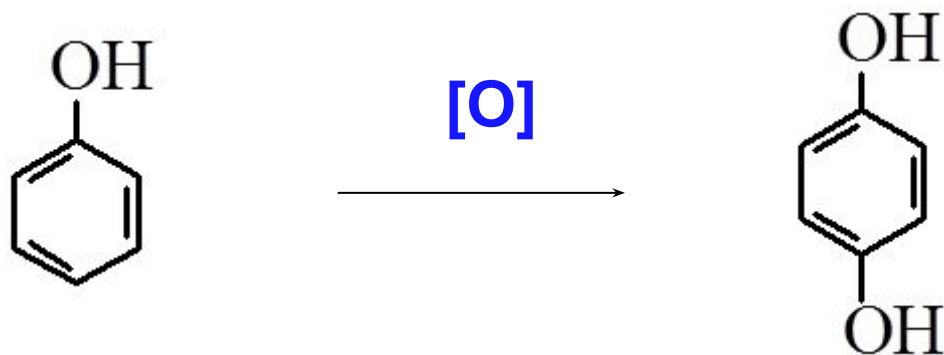
## Окисление кетонов

Концентрированная  $\text{HNO}_3$ , хромовая смесь ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) или  $\text{KMnO}_4$  в сильно кислой среде и при нагревании



# Окисление фенолов

*до двухатомных фенолов:*



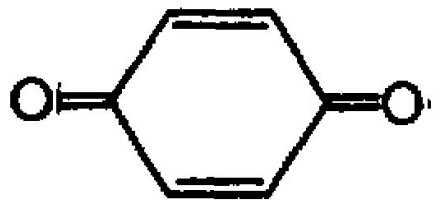
Гидрохинон

# ХИНОНЫ

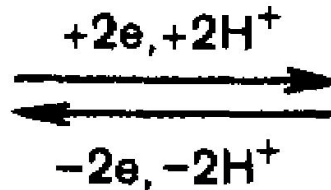


**Хиноны - стимуляторы роста, антибиотики, процесс дыхания.**

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

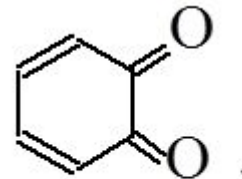


Хинон



Гидрохинон

- **сильные окислители.**

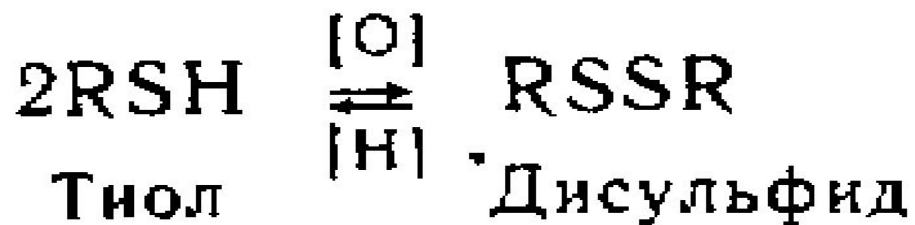


*орто*-Хинон

# Тиолы

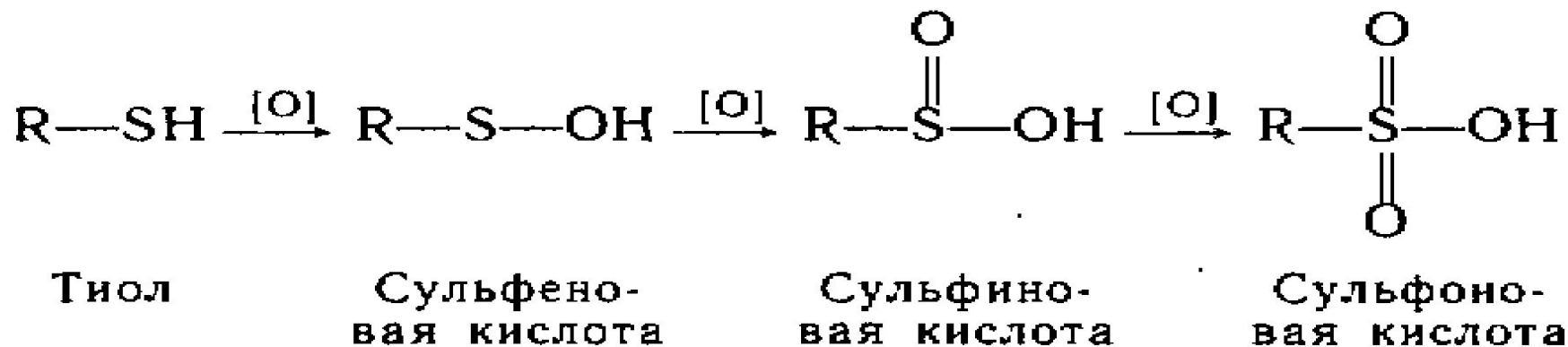
## Мягкое окисление

Использование мягких окислителей



# Тиолы

Сильные окислители  $\text{KMnO}_4$ ,  
или  $\text{HNO}_3$ , или  $\text{HJO}_4$



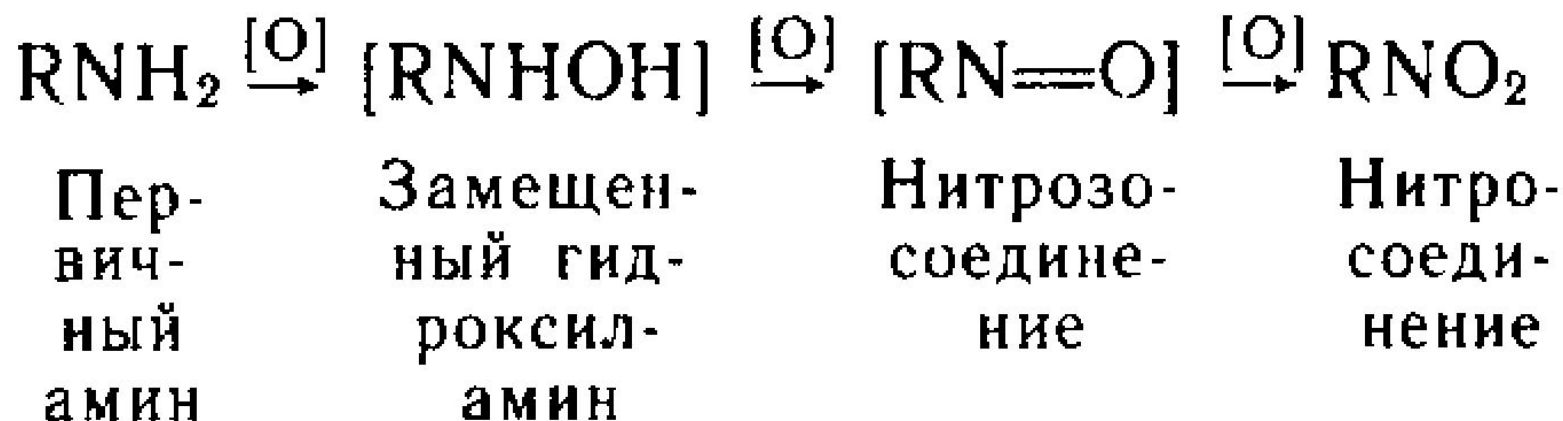
# Сульфиды



Сильные окислители  $\text{KMnO}_4$ , или  $\text{HNO}_3$ , или  $\text{HJO}_4$

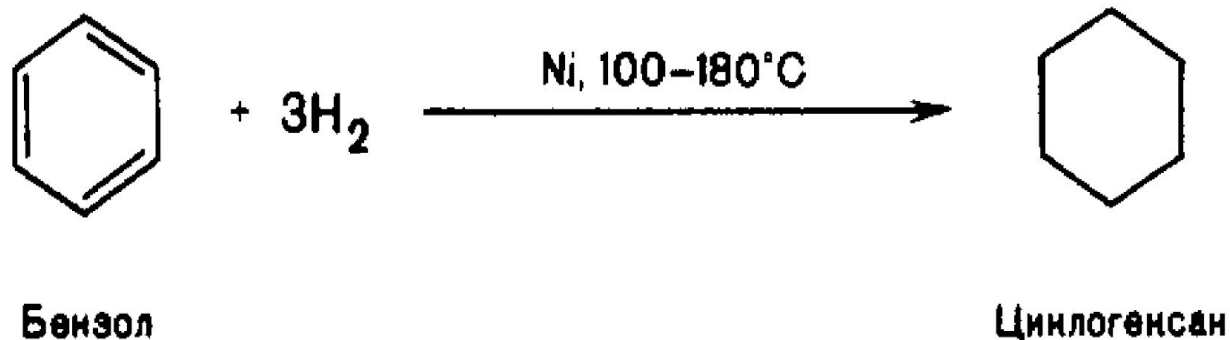
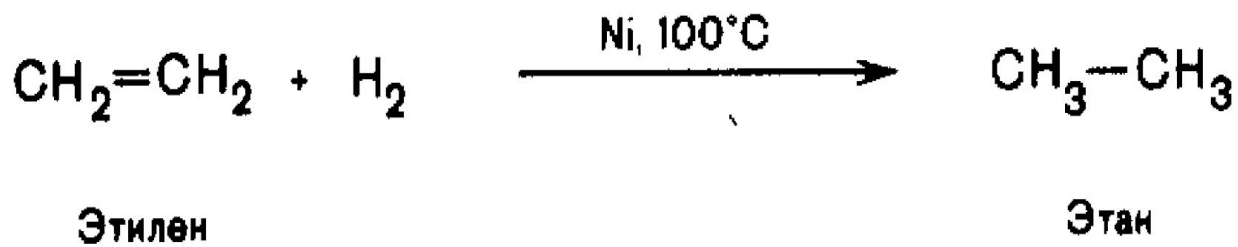


# Окисление аминов



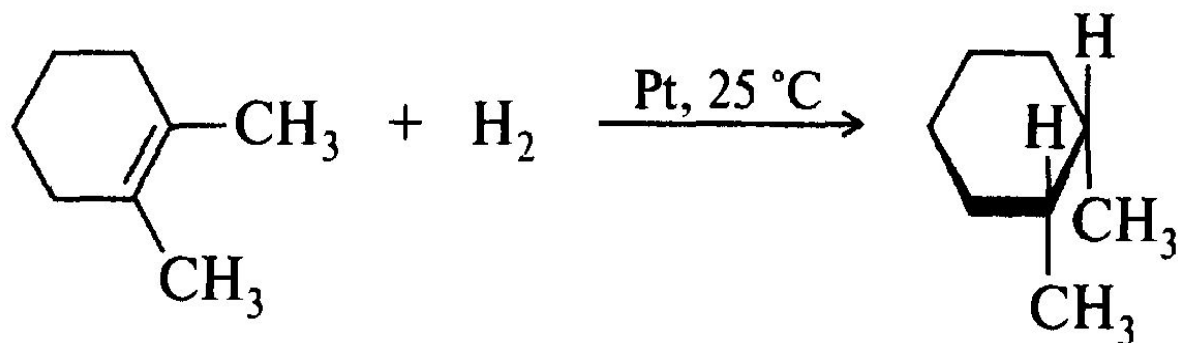
# Восстановление органических соединений

## ■ 1. Каталитическое гидрирование



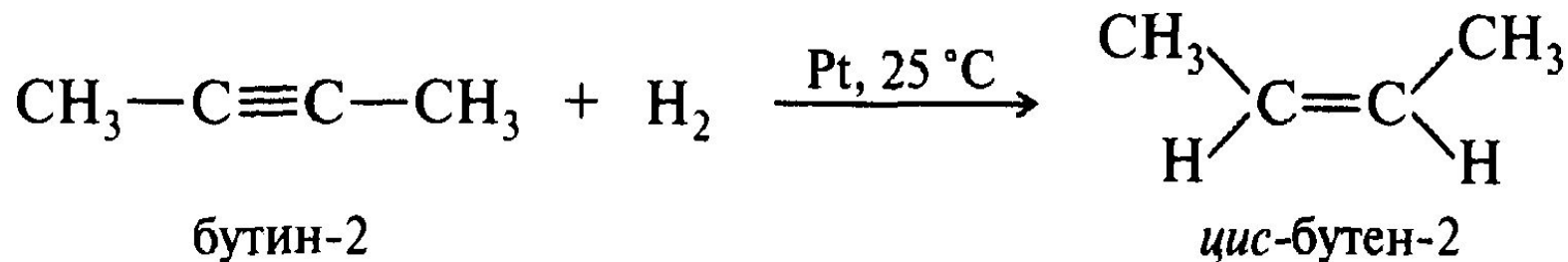
# Каталитическое гидрирование

## ■ Цис-присоединение



1,2-диметилциклогексен-1

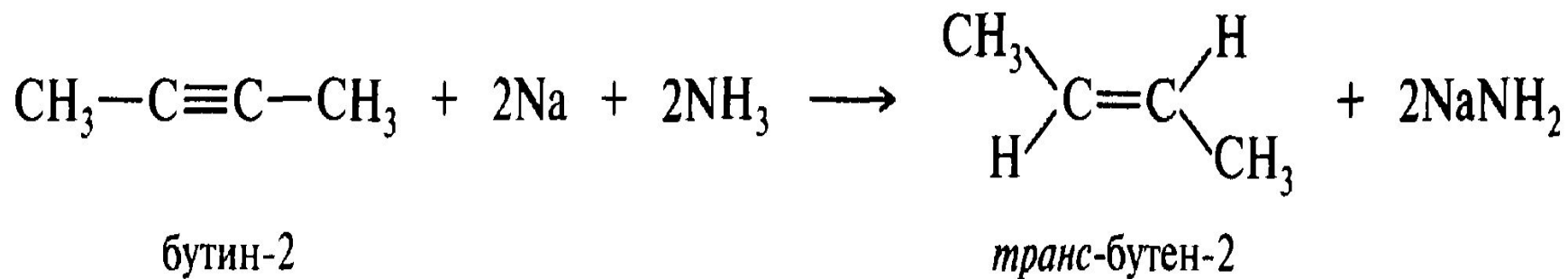
*цис*-1,2-диметилциклогексан



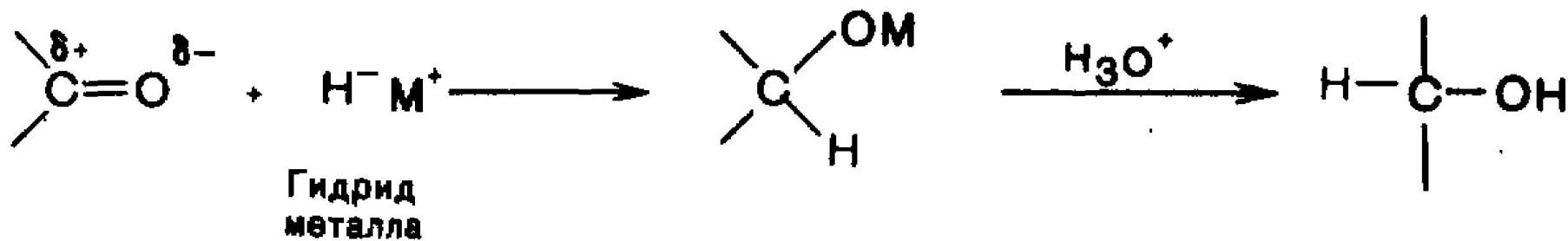
бутин-2

*цис*-бутен-2

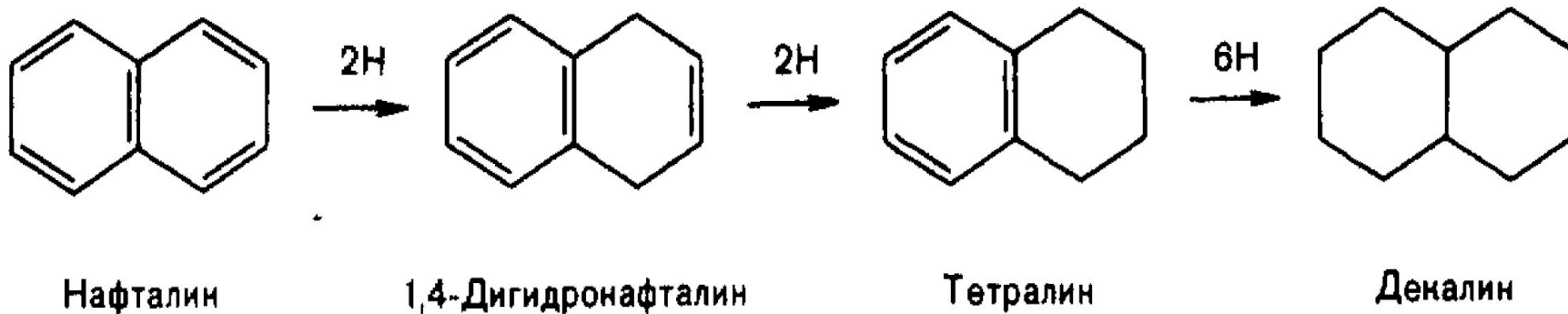
## транс - присоединение



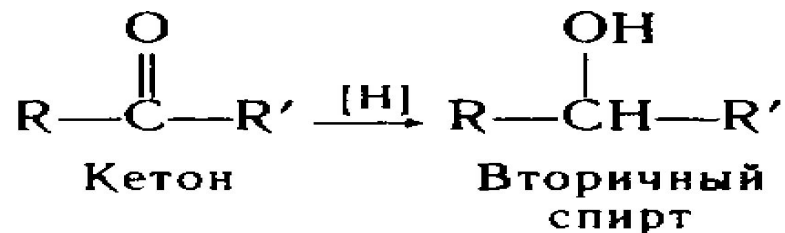
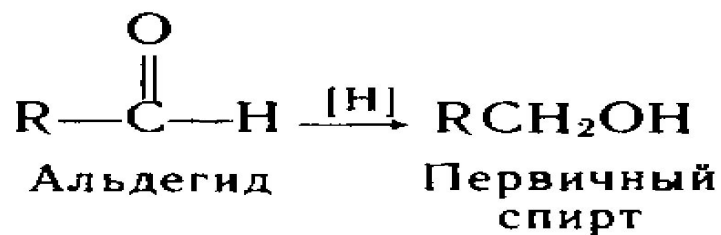
## 2. Некаталитическое гидрирование

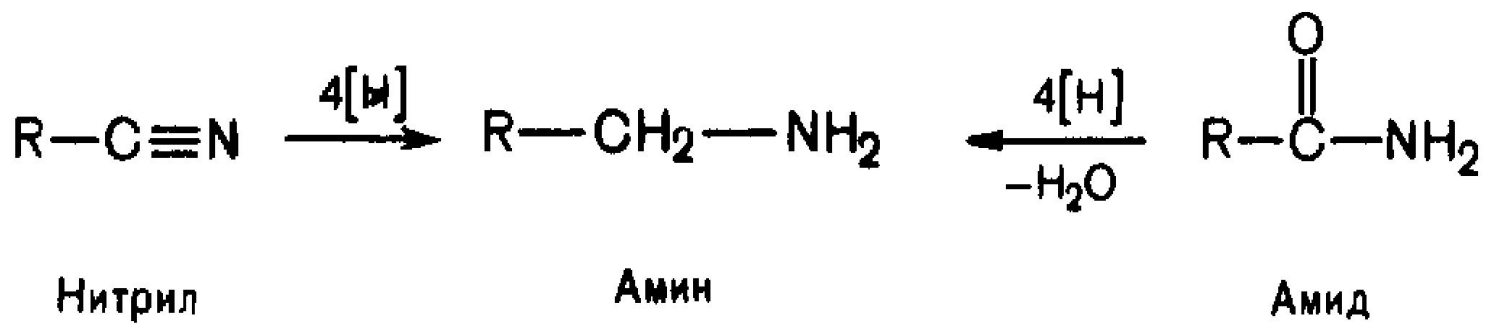


# Восстановление нафталина происходит ступенчато:



# Восстановление карбонильных соединений:

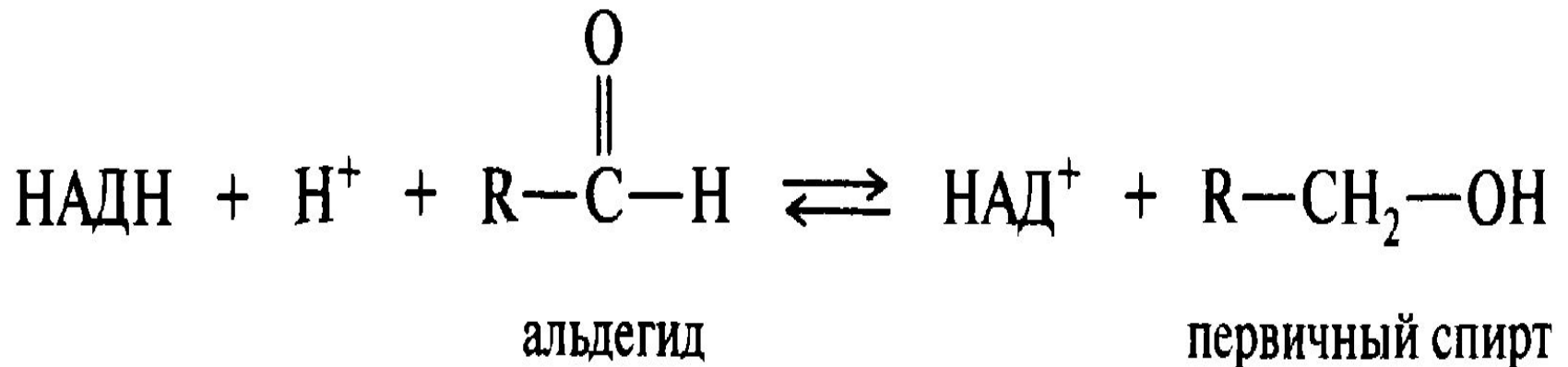
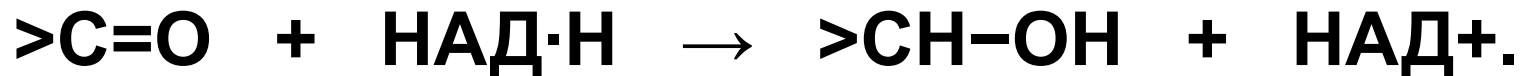






### 3. Биохимическое восстановление

*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»*

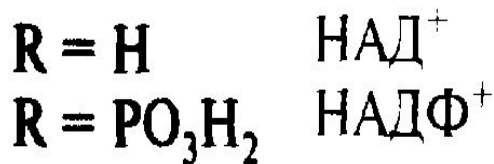
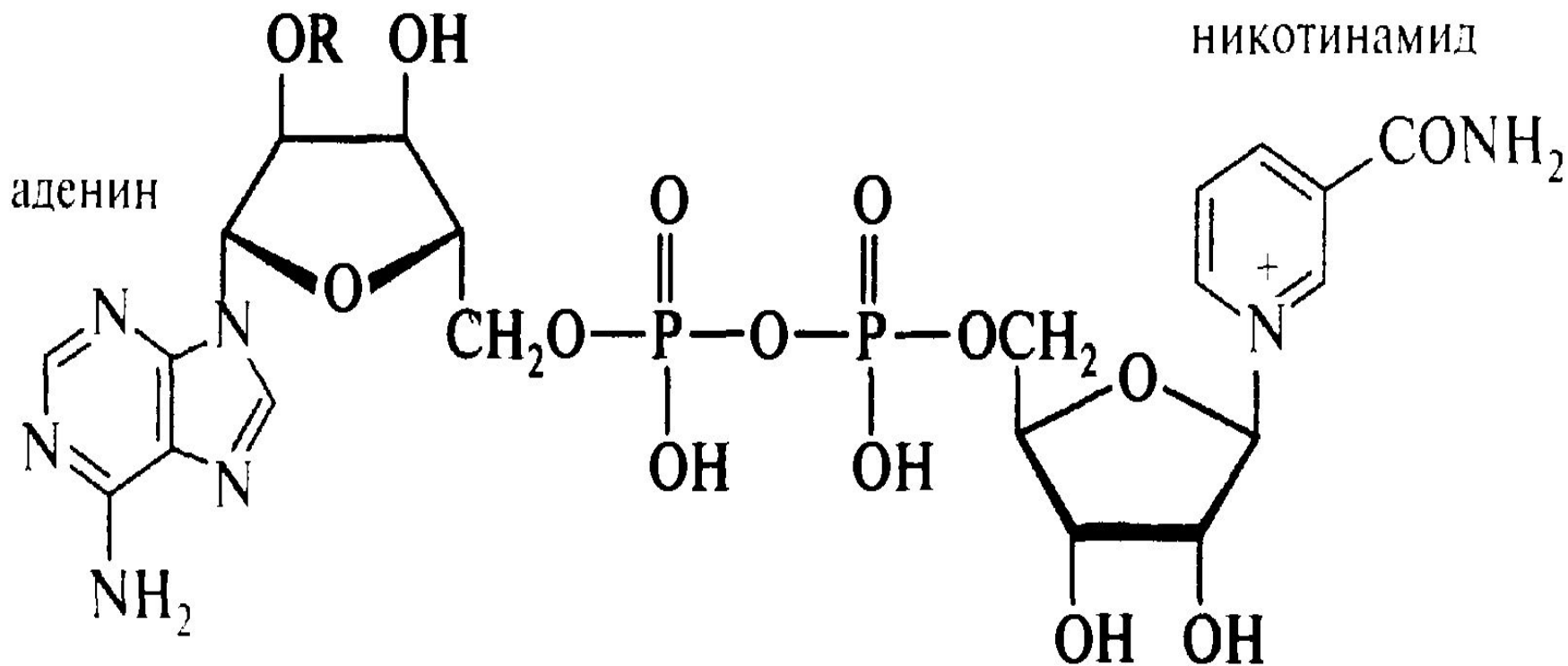
# ОТТО ГЕНРИХ ВАРБУРГ



(1883–1970),

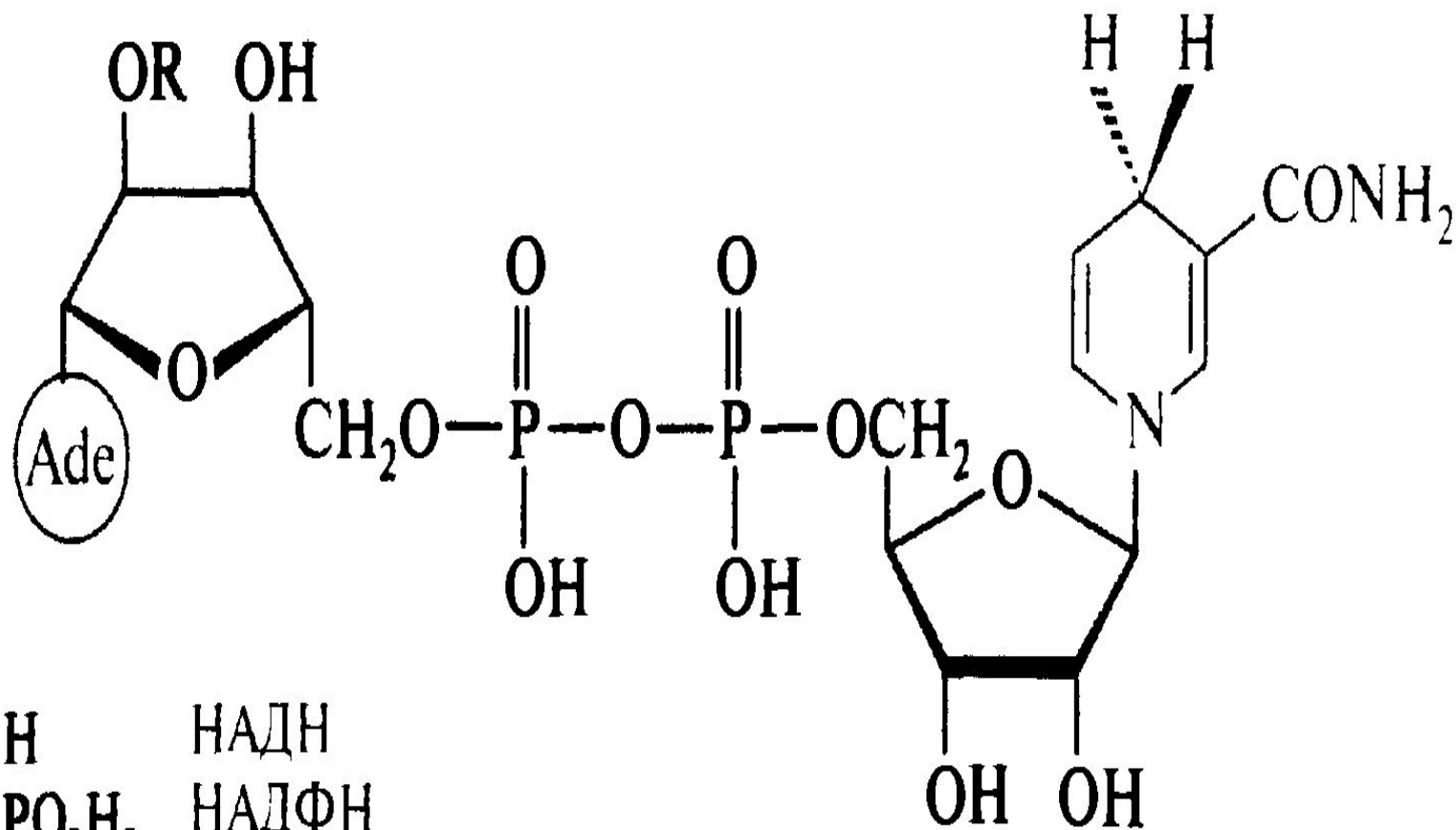
- немецкий биохимик и физиолог, удостоенный в 1931 Нобелевской премии по физиологии и медицине за открытие природы и механизма действия дыхательных ферментов.

# Никотинамидные коферменты НАД и НАДФ

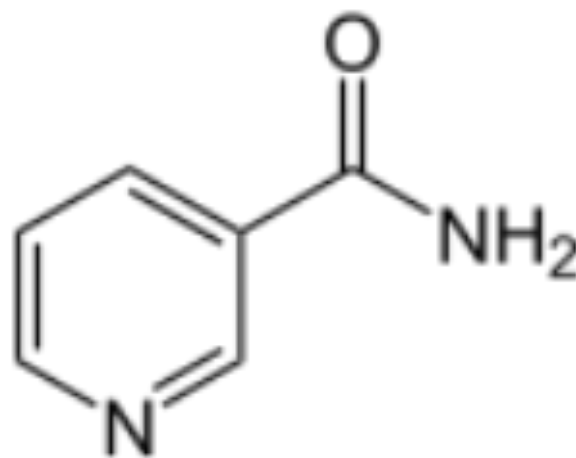
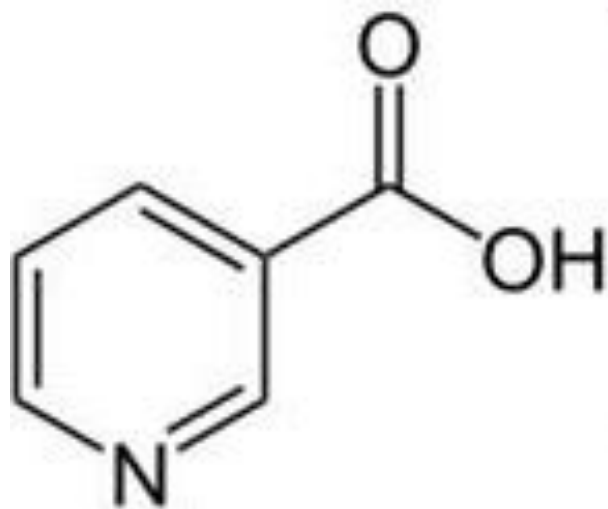


**окисленная форма  
кофермента**

## восстановленная форма кофермента



# Витамин В3, витамин РР, ниацин

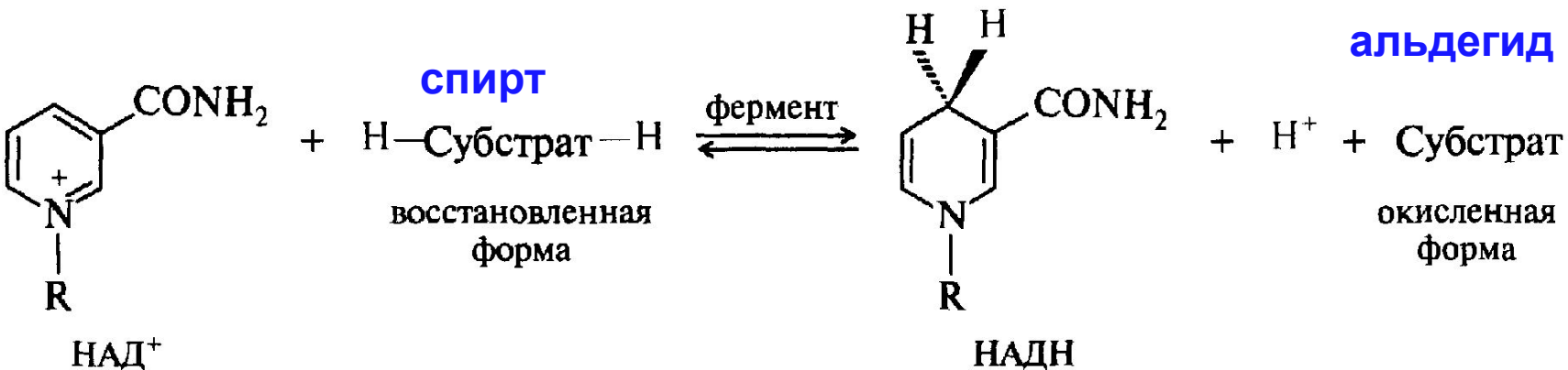


*Недостаток витамина В3 приводит к пеллагре—заболеванию, симптомами которого являются дерматит, диарея, деменция*

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



**четвертичная соль  
никотинамида**



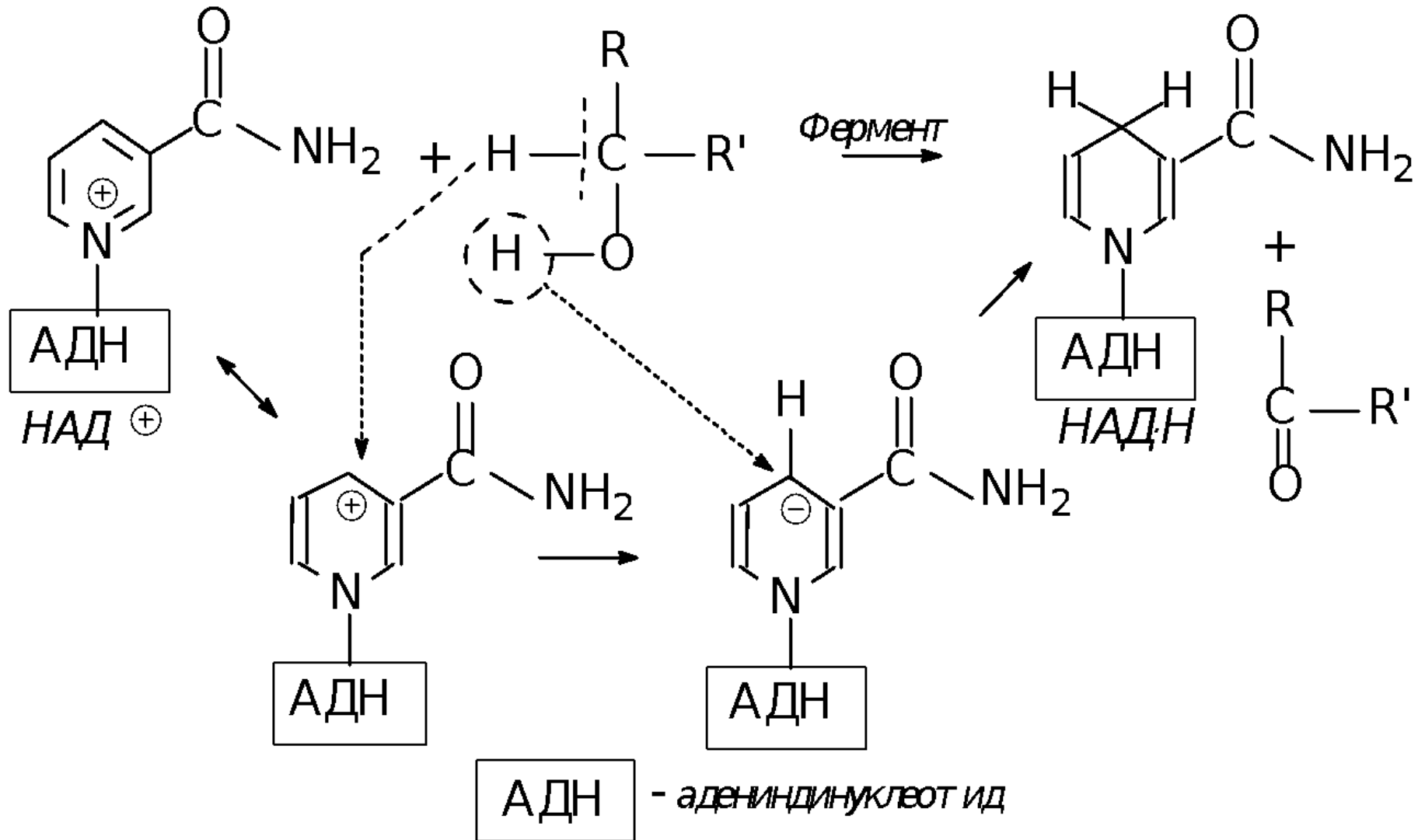
**Ароматический  
пиридиниевый цикл.**

**Неароматический  
1,4 –дигидропиридиновый цикл**

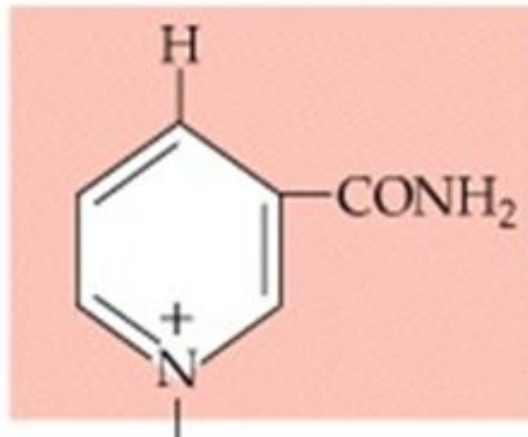
**Запас энергии**



ВОССТАНОВЛЕННАЯ  
форма субстрата



Oxidized form (**NAD<sup>+</sup>**)

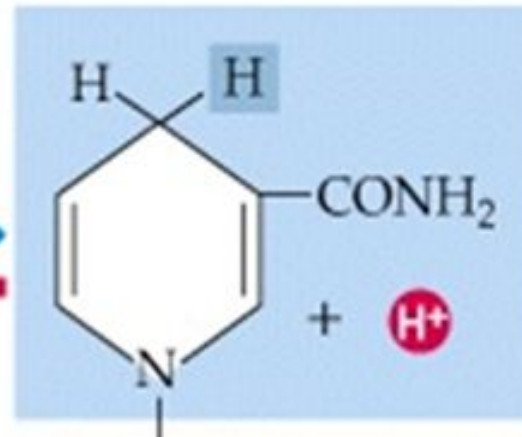


+ 2 H

Reduction

Oxidation

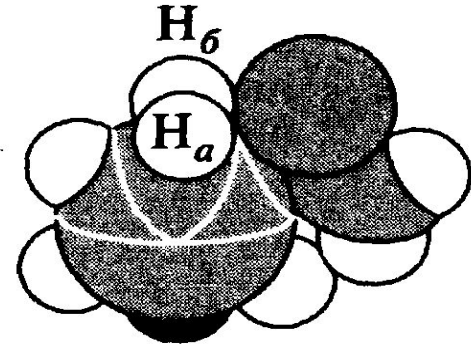
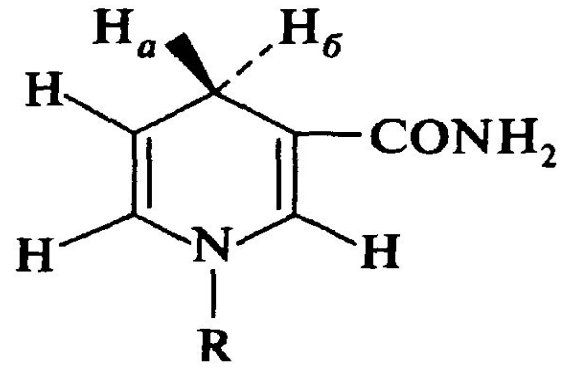
Reduced form (**NADH** + **H<sup>+</sup>**)



- **Передача запасённой энергии осуществляется при переходе НАД·Н – НАД<sup>+</sup> в реакциях восстановления**

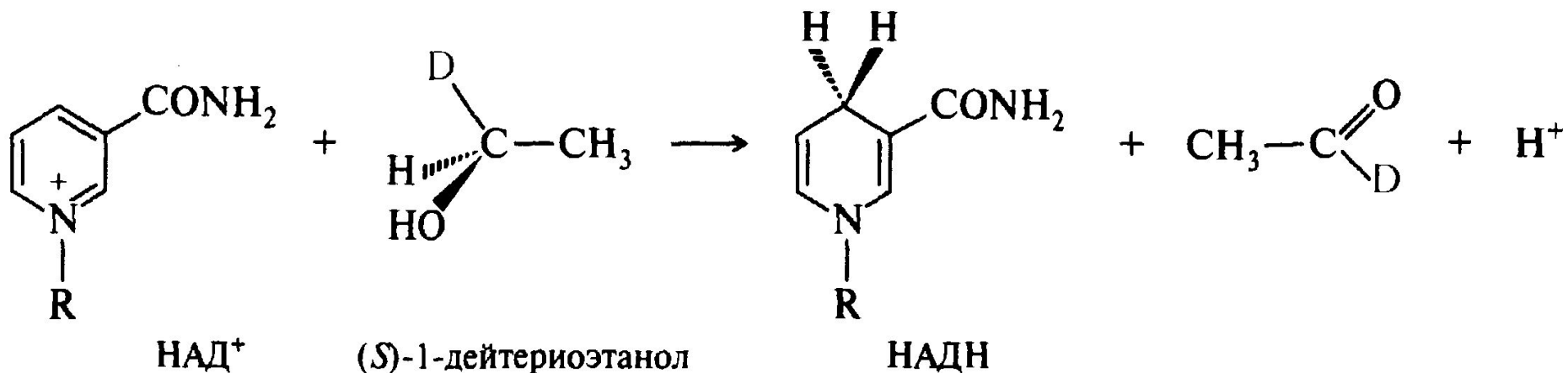
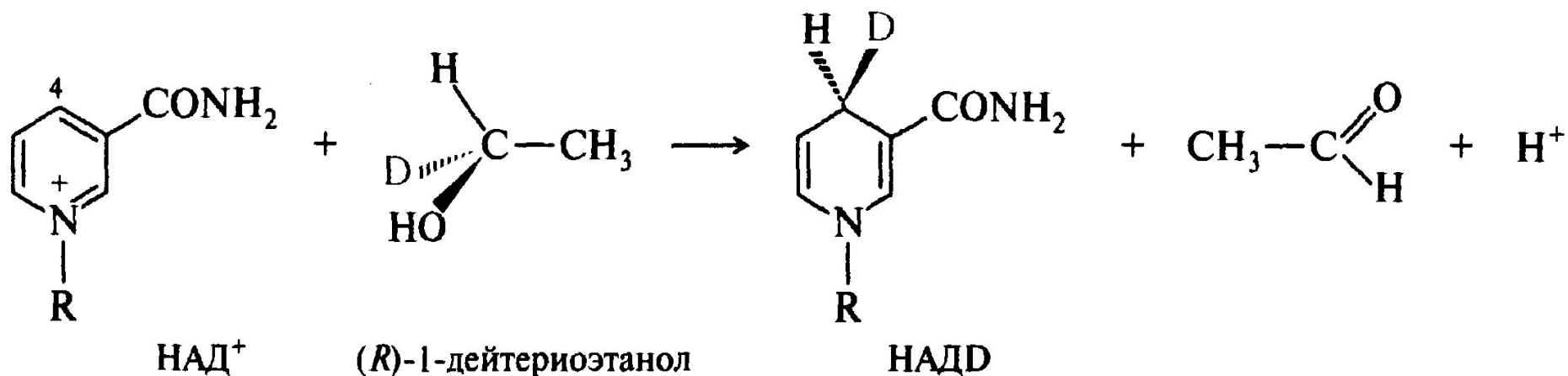


# Кофермент НАДН в биохимических реакциях.

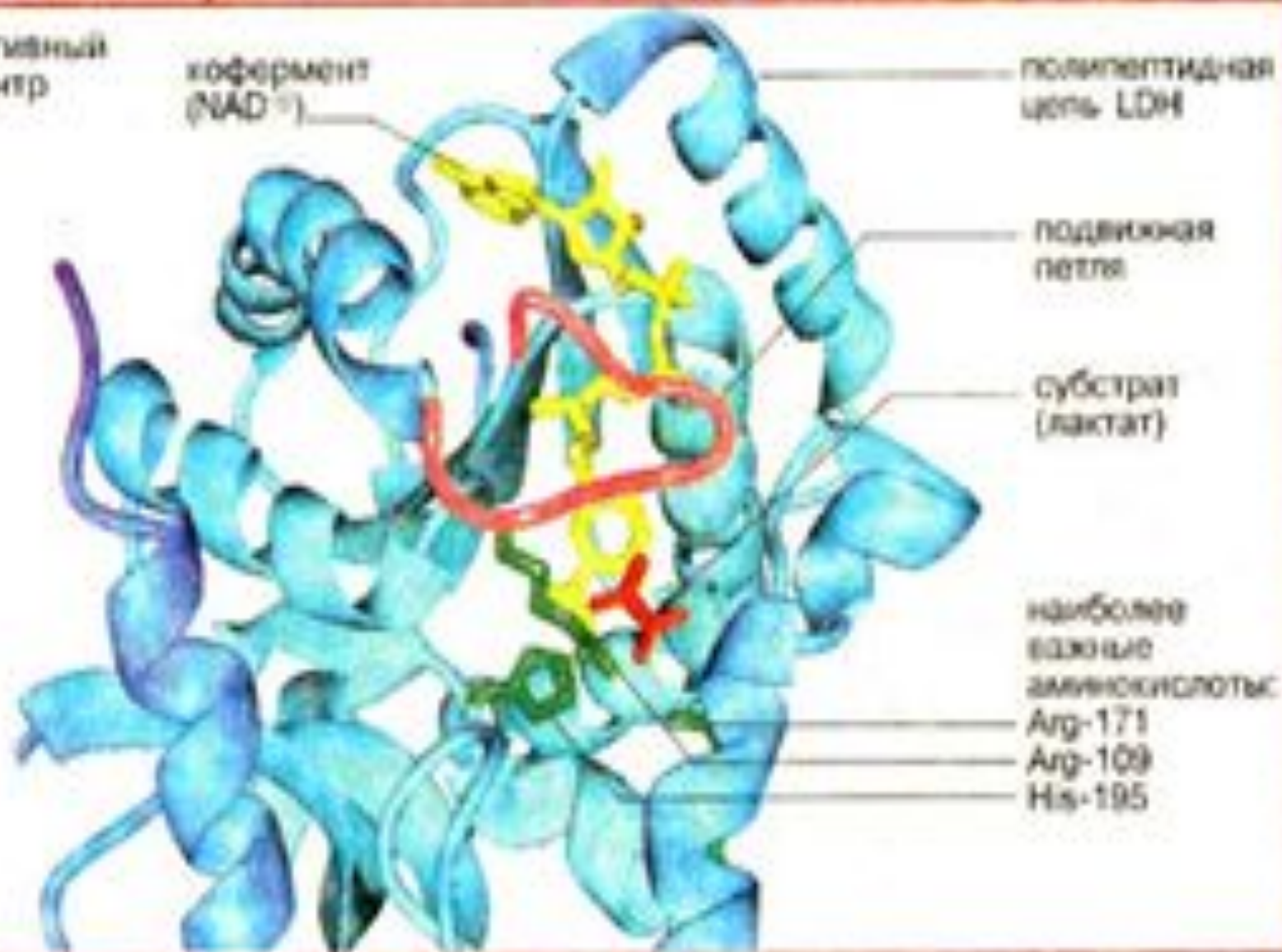


Энантиотопные атомы  $H_a$  (*про-R*) и  $H_b$  (*про-S*) в молекуле НАДН

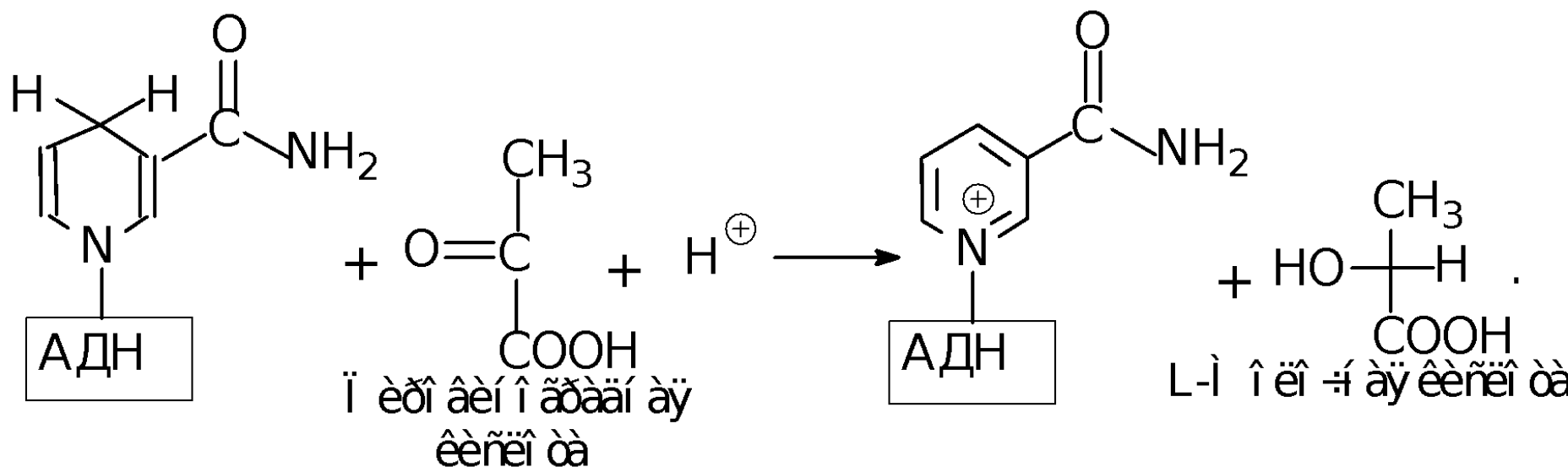
# Процесс протекает *стереоселективно* :



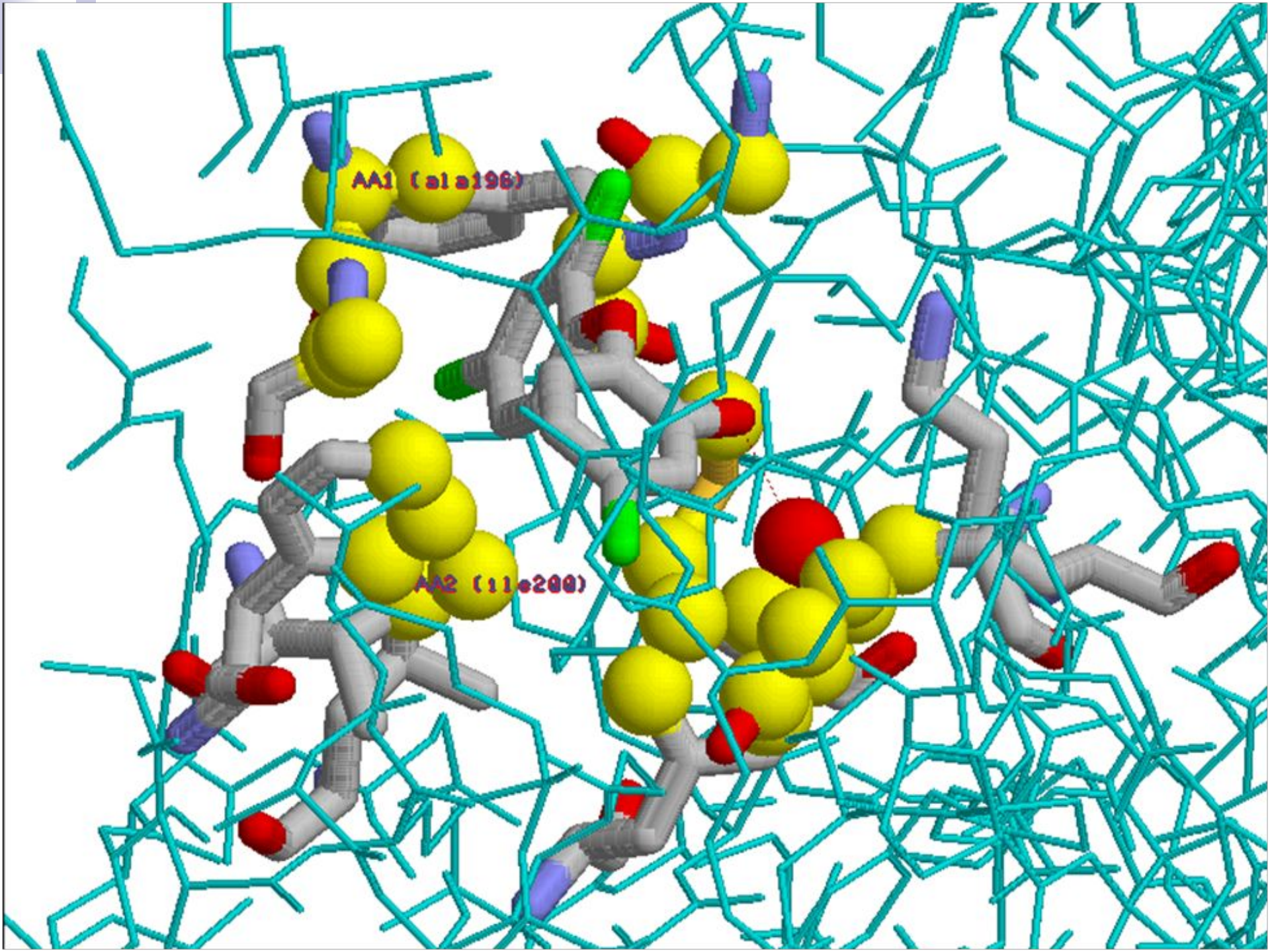
## 2. Активный центр



# Восстановление с участием системы НАД·Н – НАД<sup>+</sup> является, как и окисление, стереоселективным.







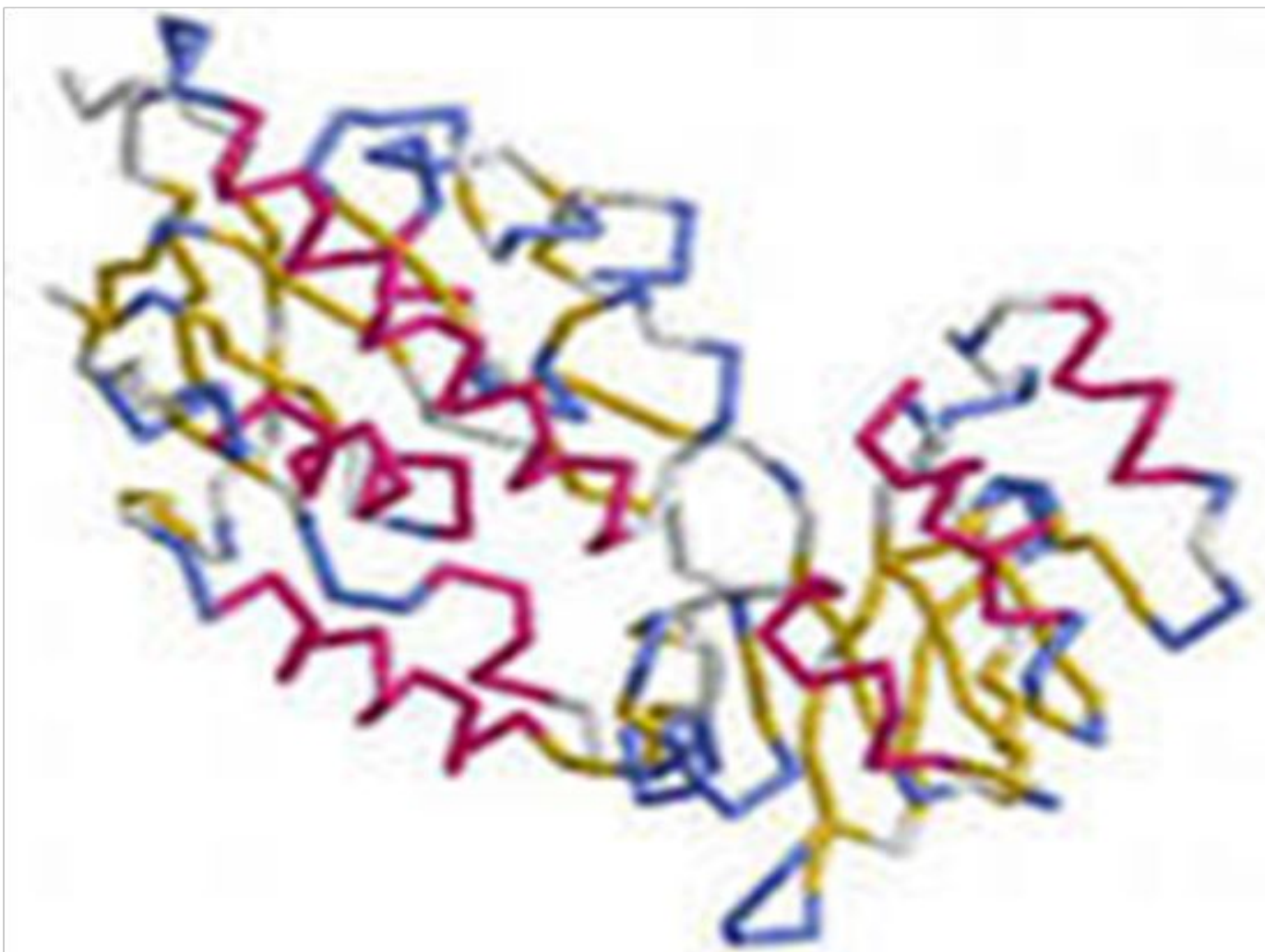
# Флавинадениндинуклеотид



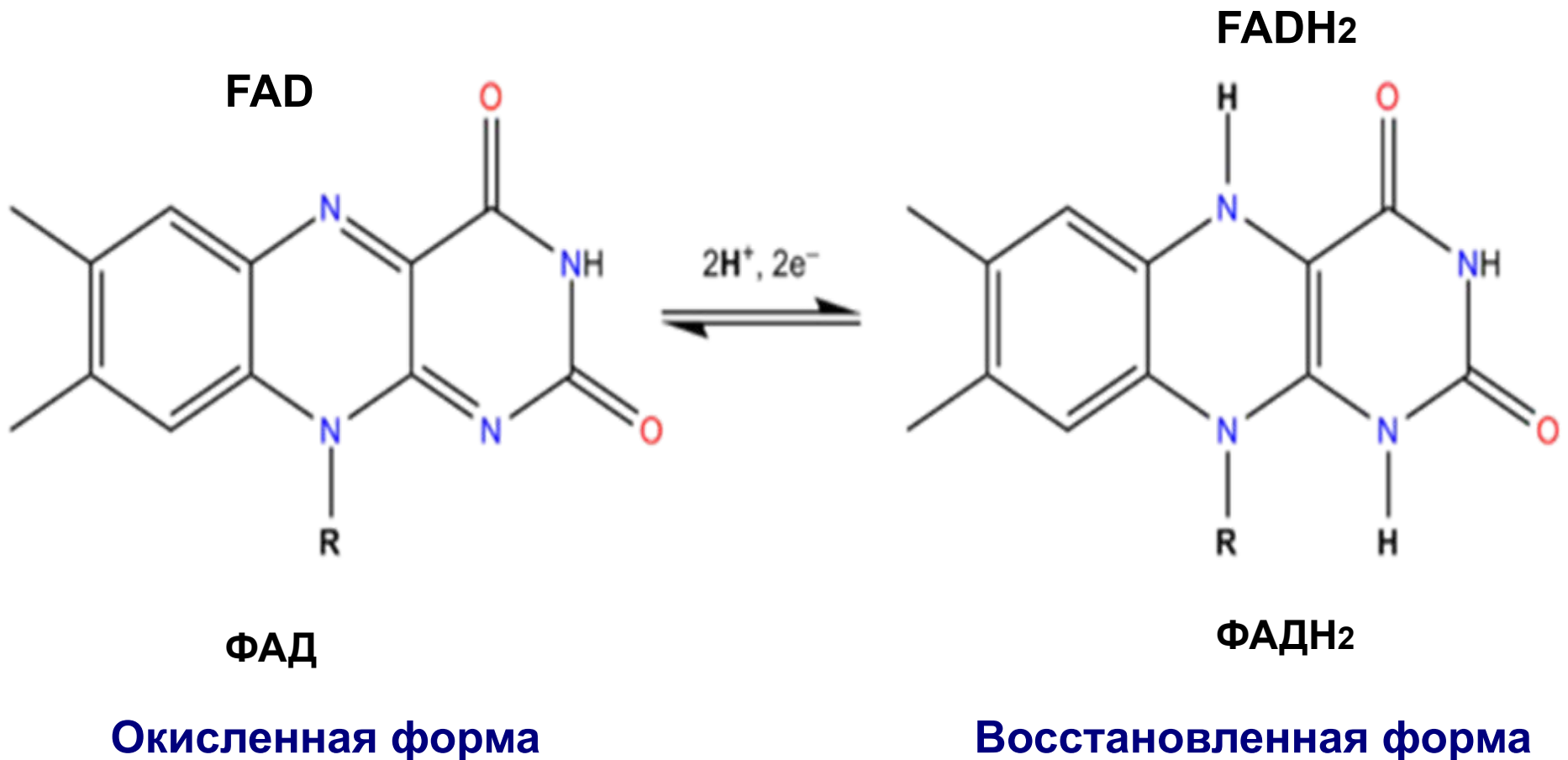
Небелковый кофермент большинства ферментов-флавопротеидов, присутствующих во всех живых клетках; производное рибофлавина (**витамина В2**).



# 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:

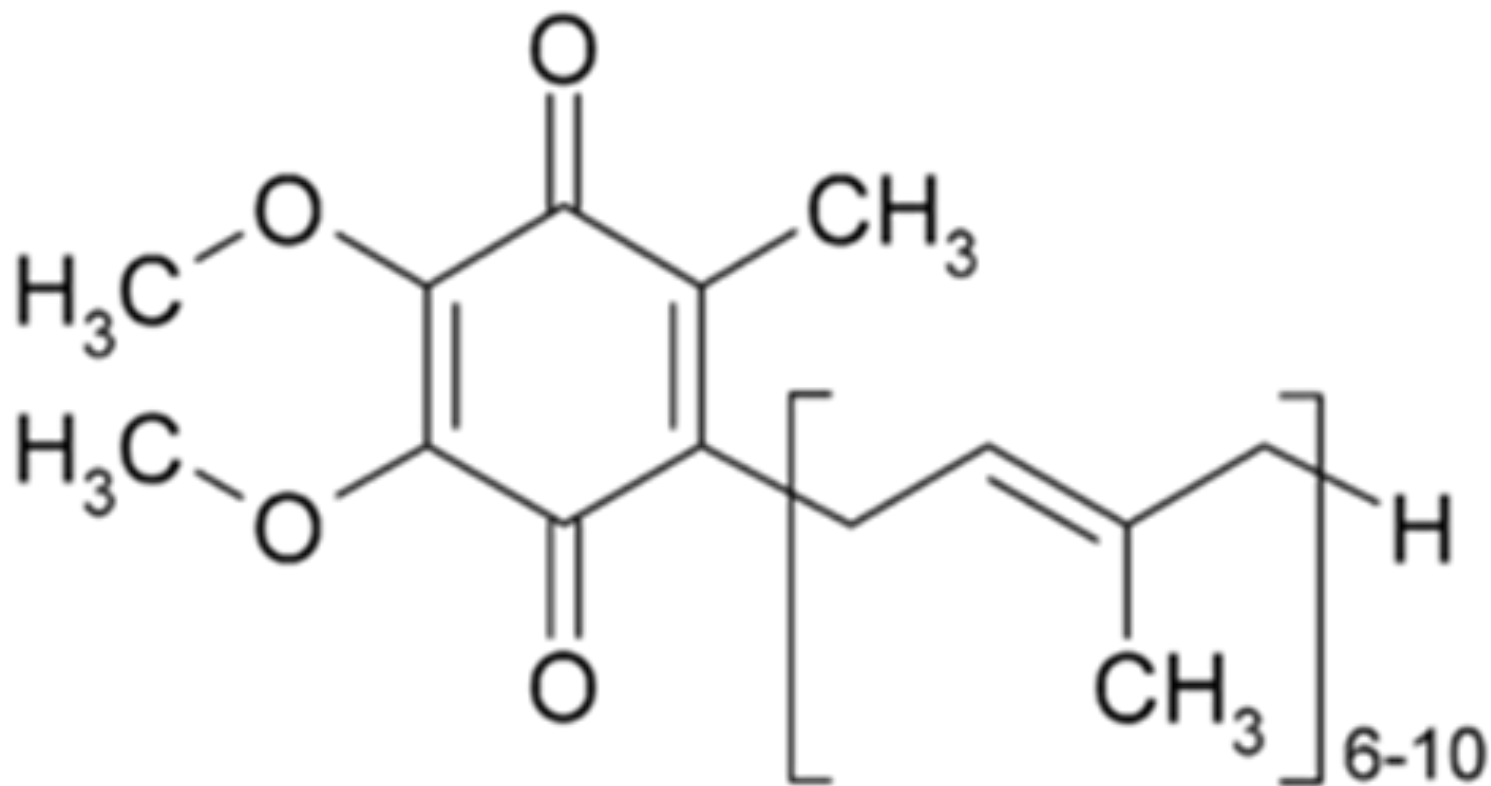
- поражения слизистых оболочек и кожного покрова;
  - жжение и зуд в глазах, катаракты, чувствительность к свету;
  - трещины на губах, хейлоз (дистрофия красной каймы губ), воспаления языка;
  - рвота, тошнота;
  - облысение;
  - бессонница;
  - дрожь;
  - заторможенность;
  - депрессия, раздражительность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

# Система переноса электронов с помощью гидрид-ионов

## Система хинон – гидрохинон.

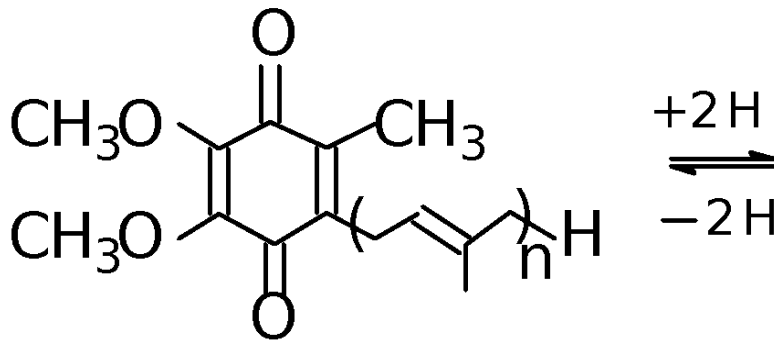
- В биологических системах этот перенос осуществляется группой соединений хиноидной структуры ( $n = 6-10$ ), называемых ***убихинонами***, т.е. хинонами, присутствующими везде (ubiquitous – повсеместный):

# Кофермент Q (Coenzyme Q10)

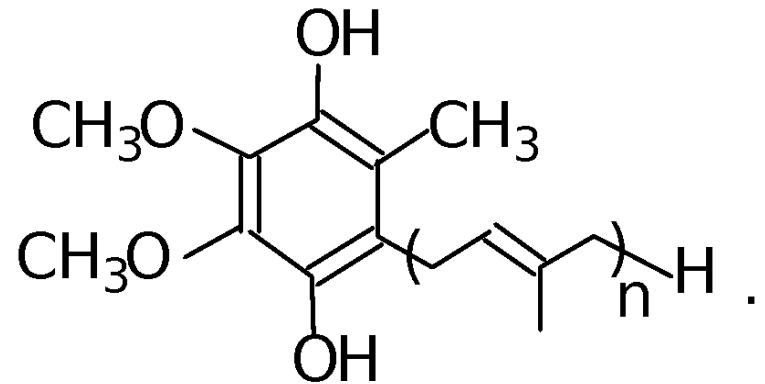


# Система переноса электронов с помощью гидрид-ионов

## Система хинон – гидрохинон.



Кофермент Q, окисленная форма

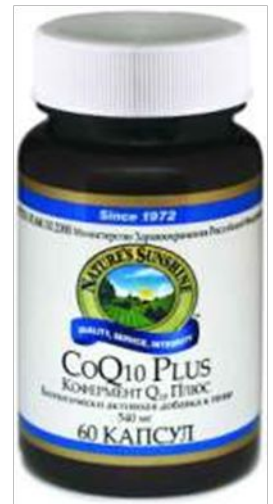


Восстановленная форма



# 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!**