

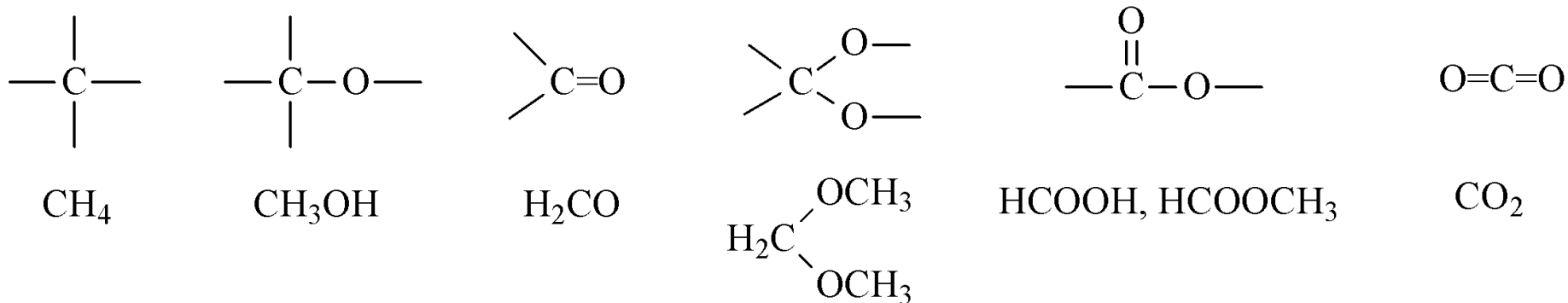
Реакции окисления и восстановления органических соединений

Окисление – увеличение содержания кислорода или уменьшение содержания водорода.

Восстановление - уменьшение содержания кислорода или увеличение содержания водорода.

Последовательность степеней окисления:

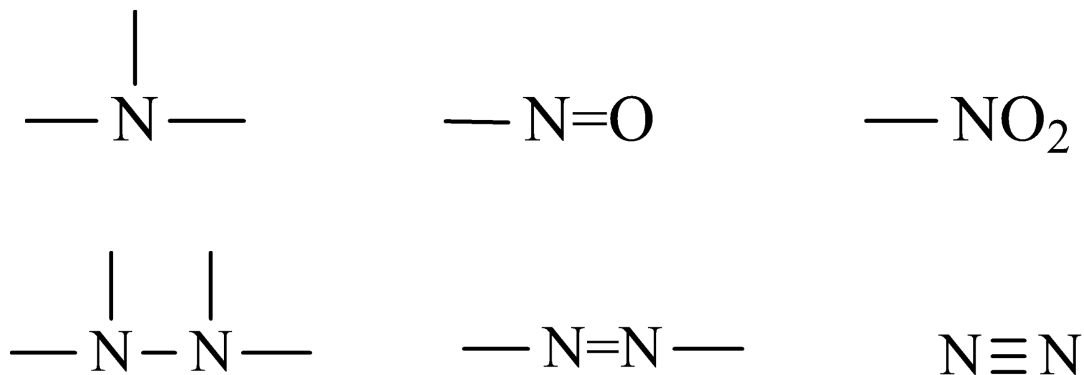
а) для углерода



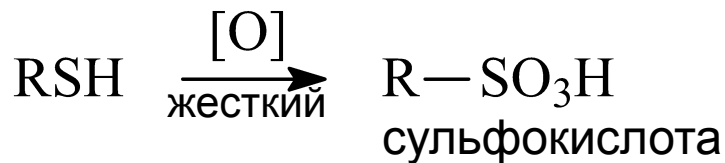
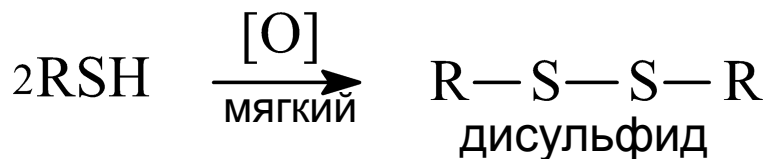
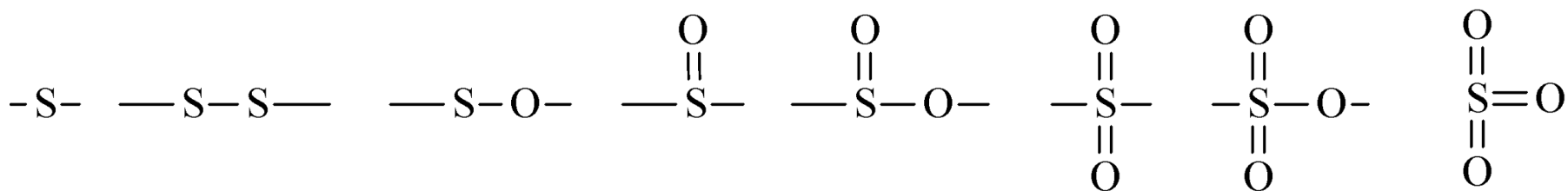
о́кисление

восста́новление

б) для азота



в) для серы

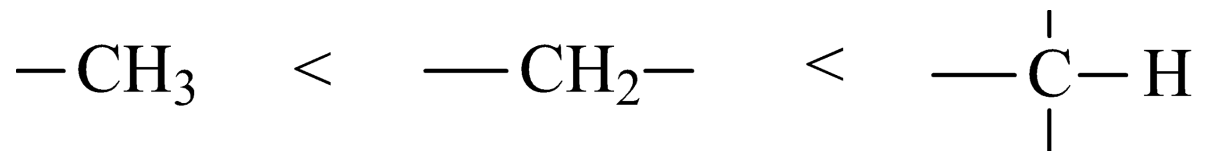
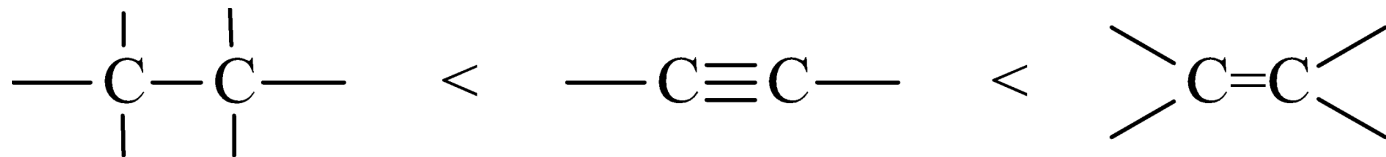


Окислители	Восстановители
<p> O_2, O_3, MnO_2, $KMnO_4$, CrO_3, $K_2Cr_2O_7$, $HClO_4$, HIO_4, H_2O_2, $H_2O_2 + FeCl_3$, HNO_3, H_2SO_4, $C_6H_5NO_2$, Hal_2, орг. гидроперекиси </p>	<p> $H_2(kat)$, Me, Na/NH_3, Fe/HCl, Sn/HCl, H_2S, $NaHS$, $(NH_4)_2S$, HI, LiH, $LiAlH_4$, $NaBH_4$, гидрохинон, аскорбиновая кислота </p>

Реакции окисления

1. Отрыв пары электронов (по ионному механизму)
2. Отрыв одного электрона (по радикальному механизму)

Легкость окисления возрастает с ростом нуклеофильности:



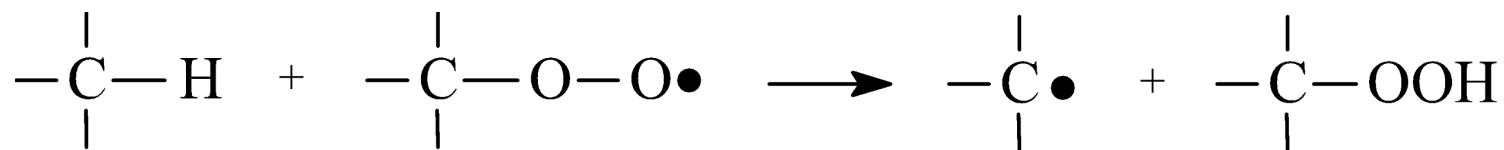
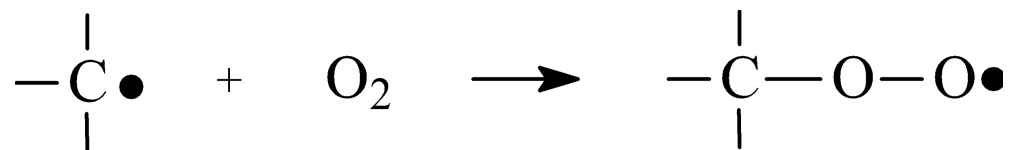
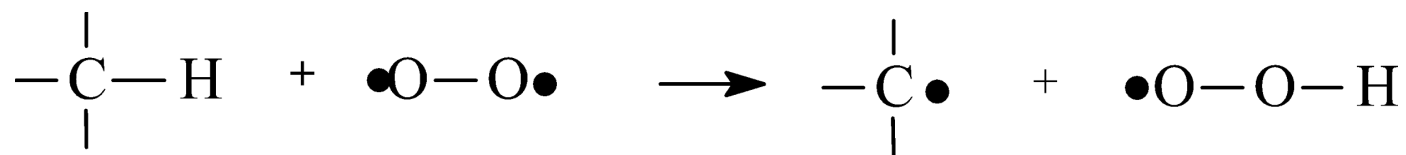
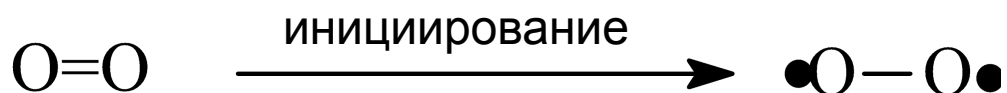
Окисление алканов

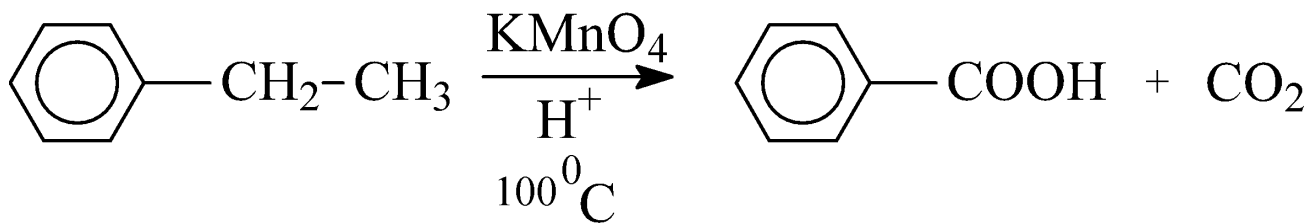
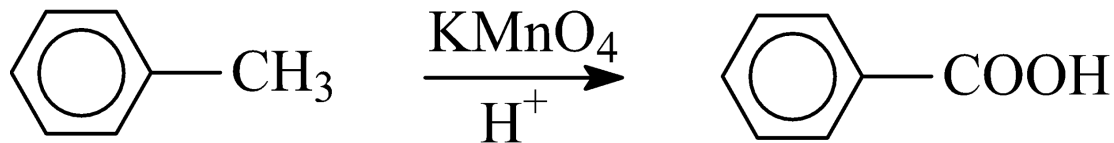
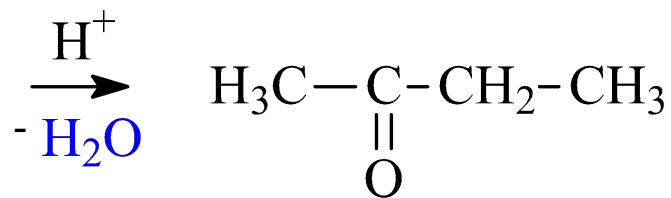
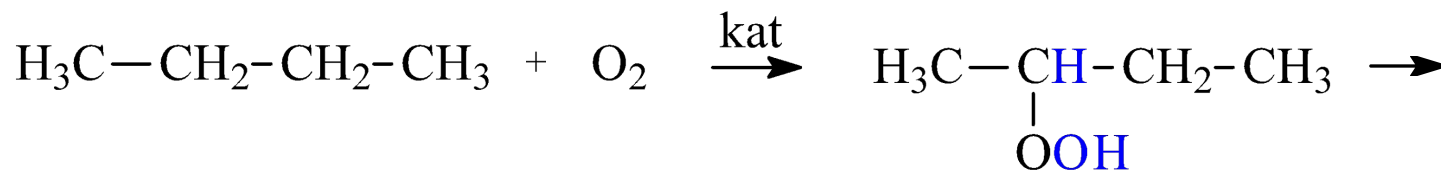
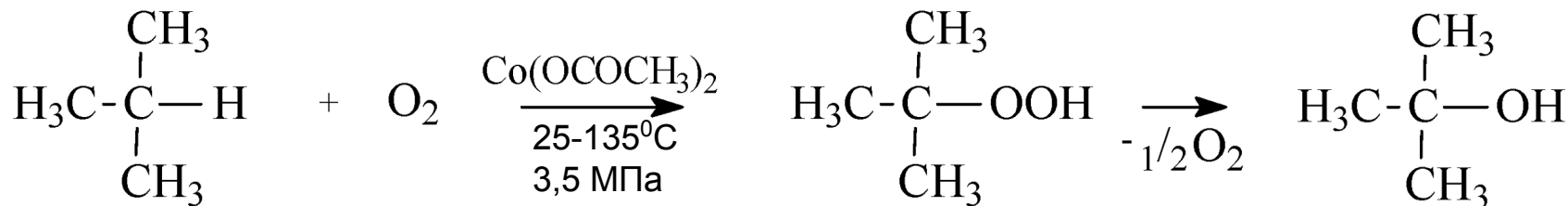
Неразветвленные насыщенные углеводороды окисляются *труднее* других органических соединений.

Не действует KMnO_4 (комн. t),

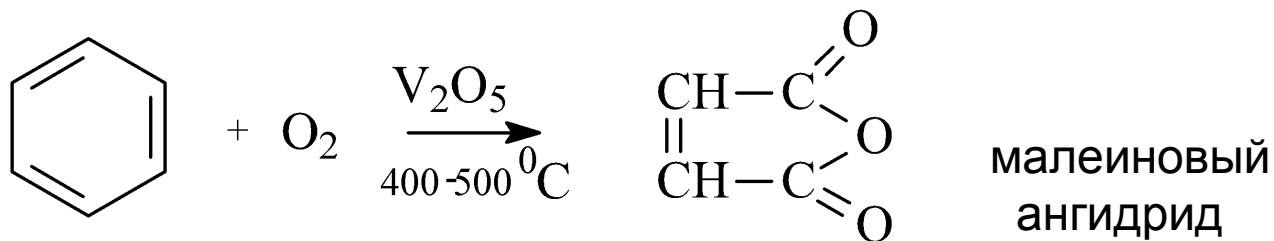
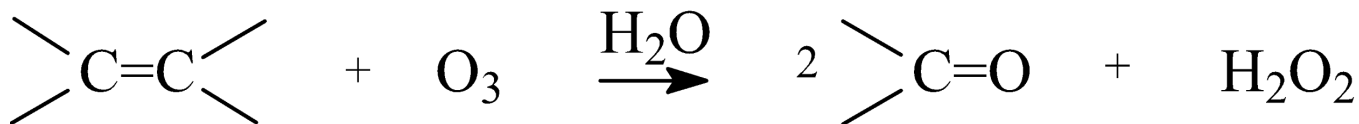
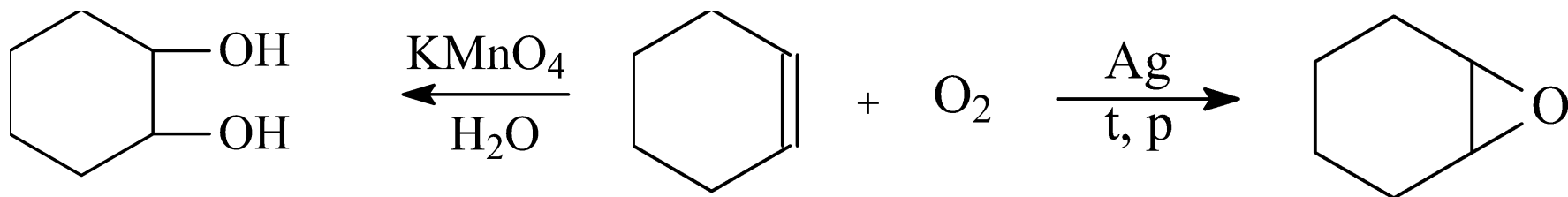
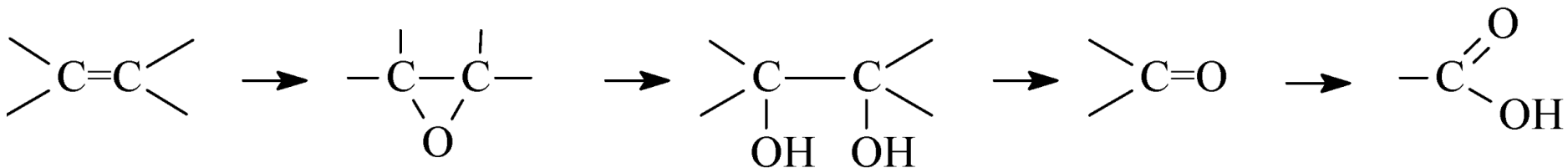
действуют $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (горяч), O_2 (Mn, Co, V).

Механизм окисления кислородом (радикальный):

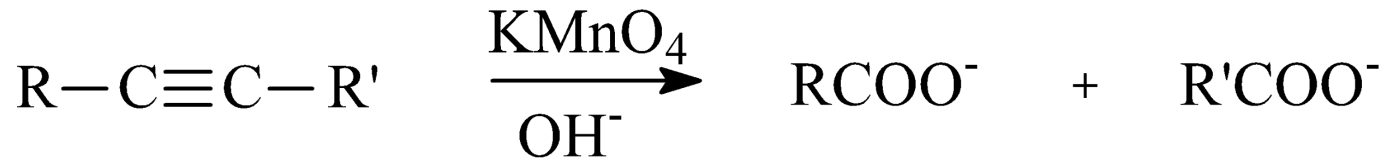
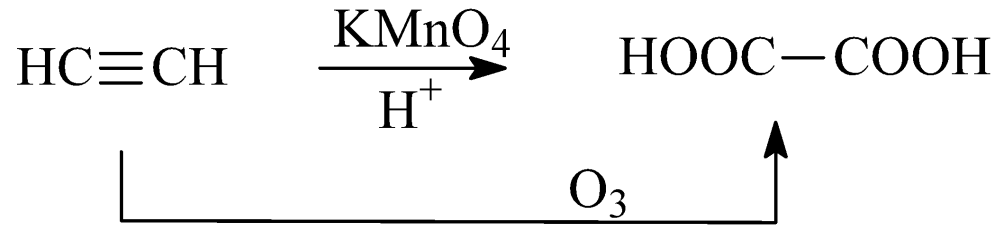




Окисление алкенов



Окисление алкинов



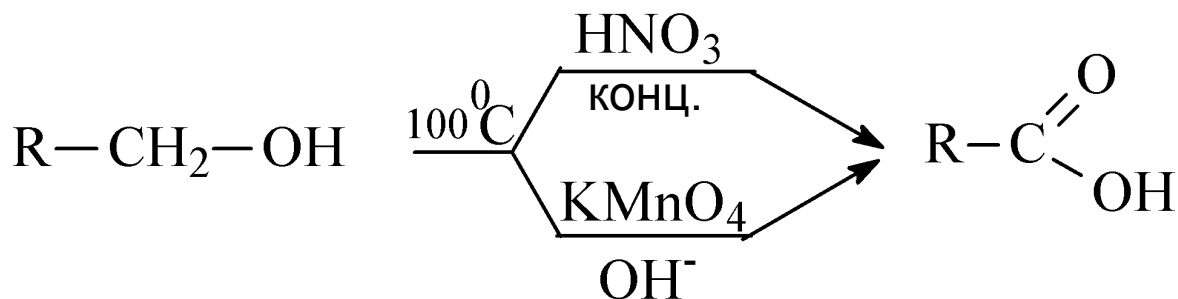
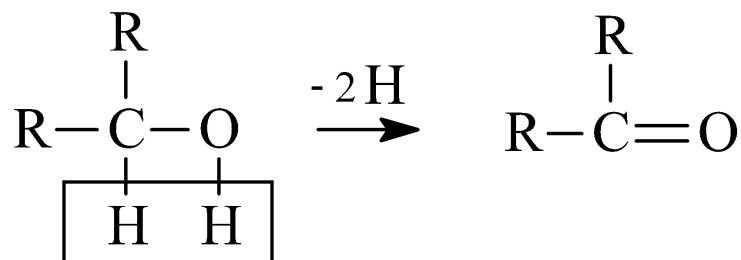
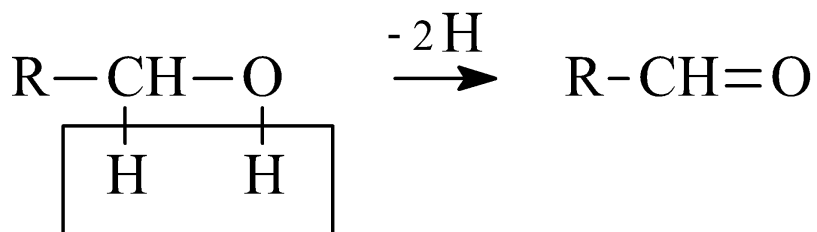
Окисление спиртов

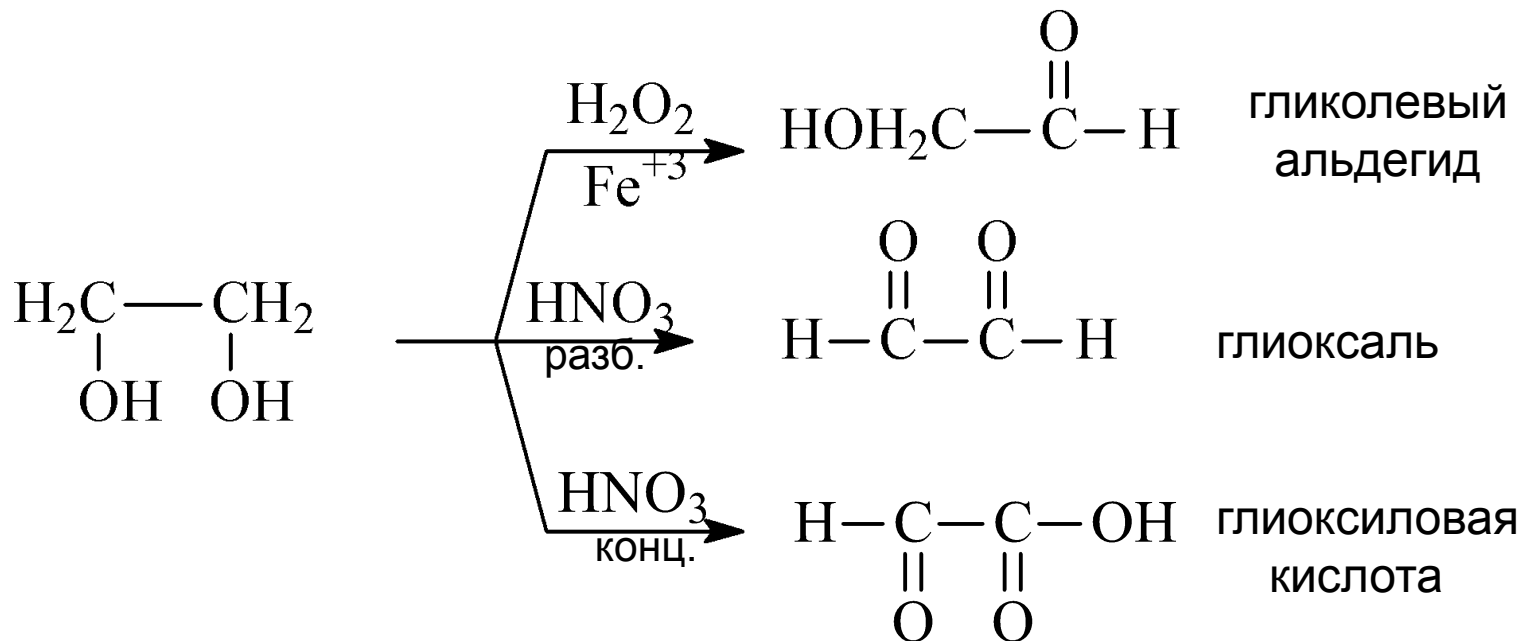
Окислители: Cu/Ag, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, CrO_3 , KMnO_4 , MnO_2 .

Первичные спирты окисляются до альдегидов; до карбоновых кислот.

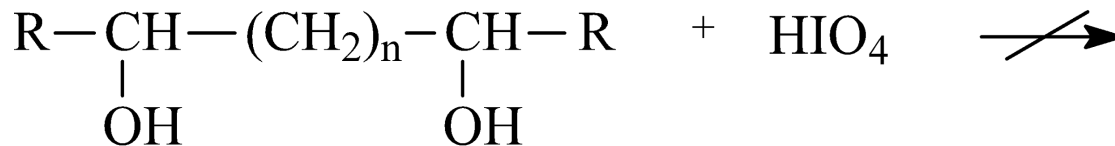
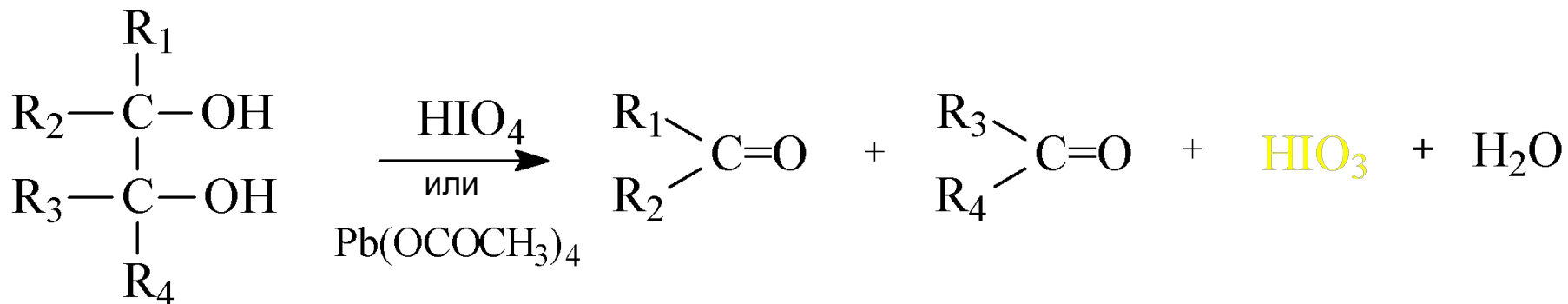
Вторичные спирты – до кетонов.

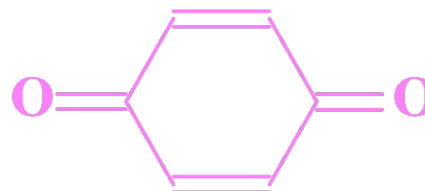
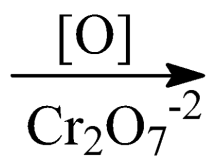
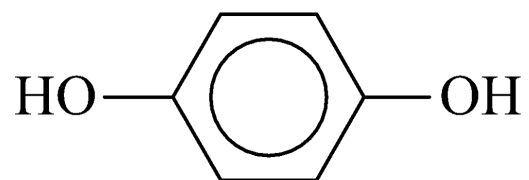
Третичные спирты в этих условиях не окисляются; в более жестких условиях разрушаются.





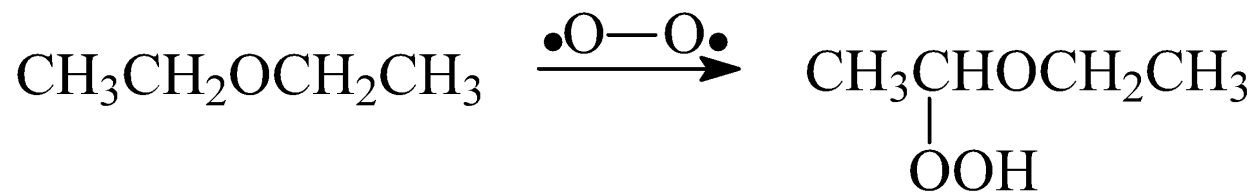
Для расщепления сахаров:





Окисление простых эфиров

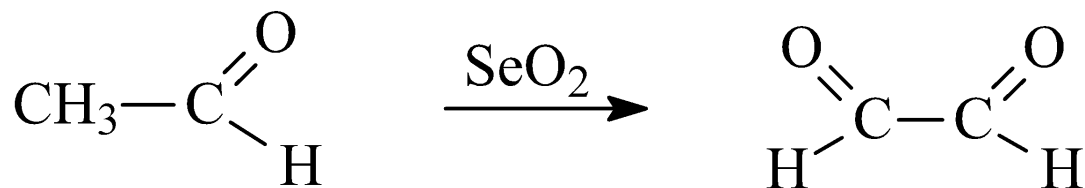
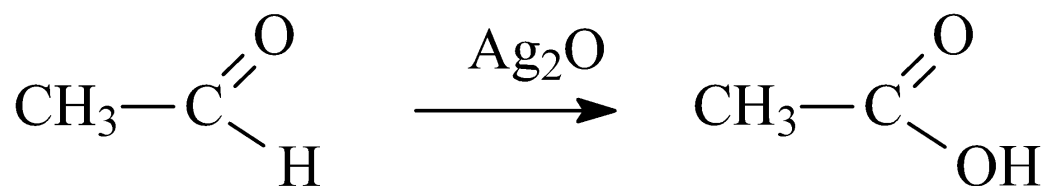
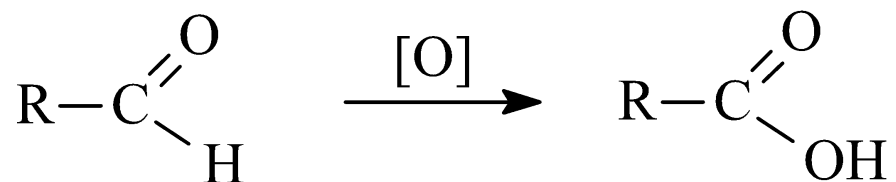
Окисляются на свету кислородом воздуха до гидропероксидов:



Проверка: KI (водн.), в случае наличия пероксидов обрабатывают $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

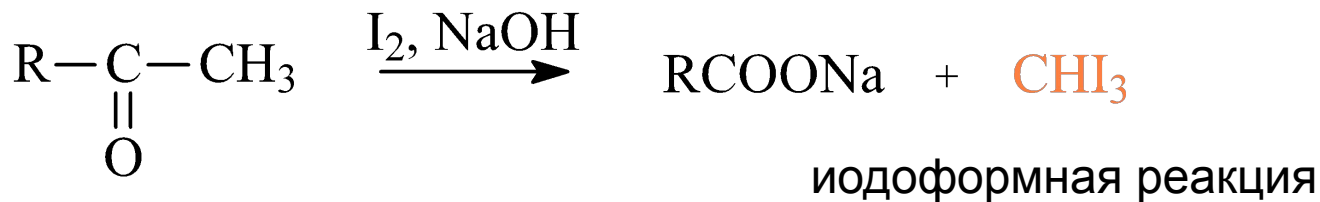
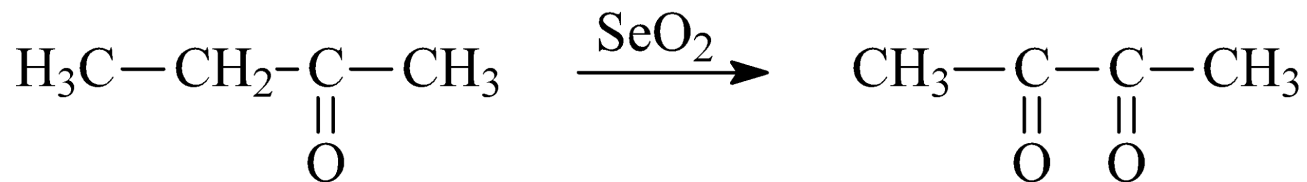
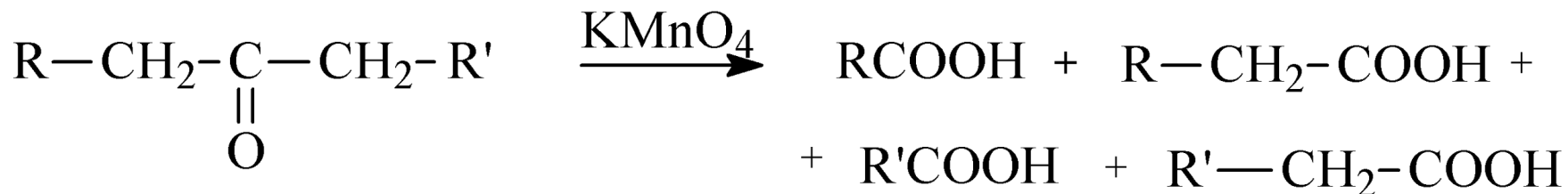
Окисление карбонильных соединений

Альдегиды окисляются слабыми и сильными окислителями:



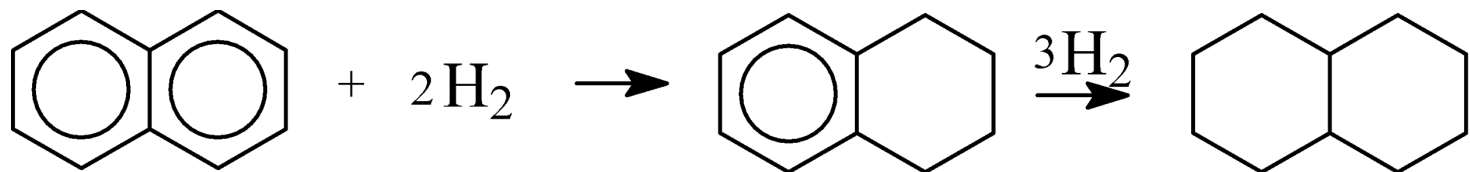
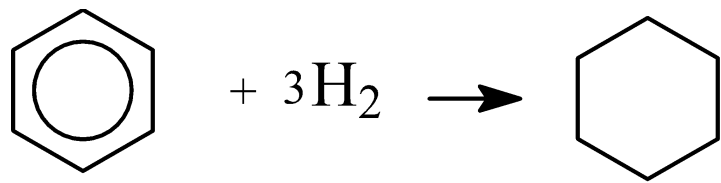
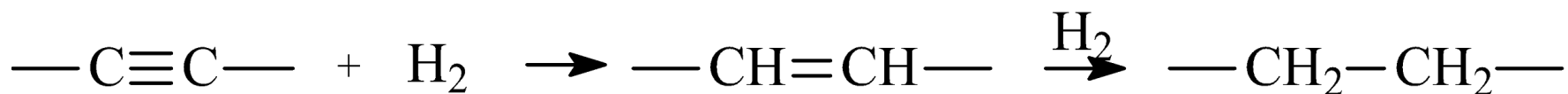
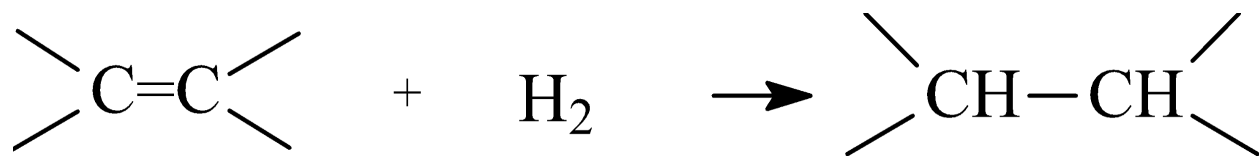
Окисление карбонильных соединений

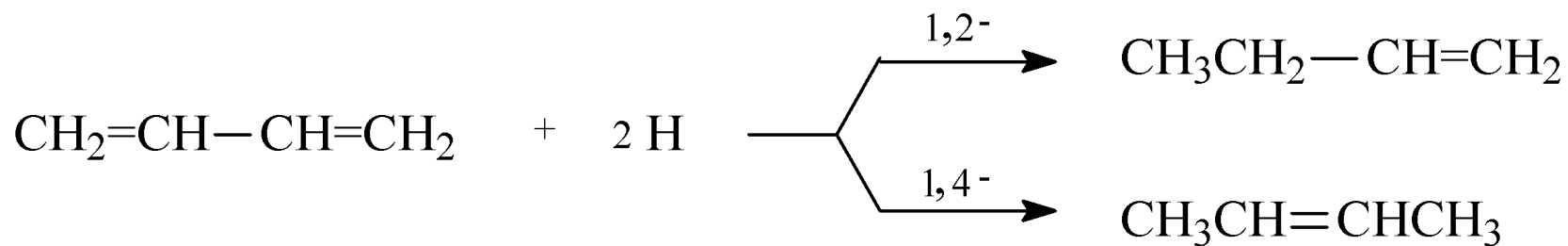
Кетоны окисляются только сильными окислителями:



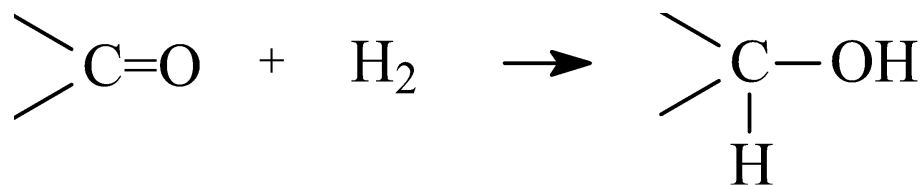
ВОССТАНОВЛЕНИЕ

1. Гидрирование углеводородов:

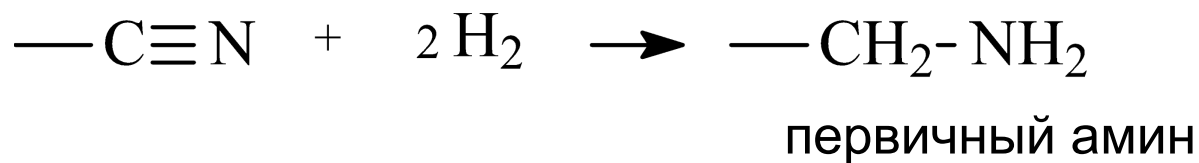




1. Гидрирование карбонильных соединений, нитрилов:



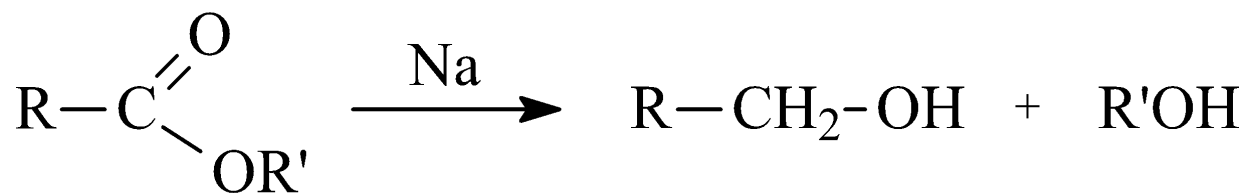
Альдегиды восстанавливаются до первичных спиртов;
кетоны – до вторичных спиртов.



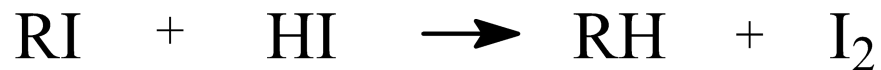
2. Восстановление карбоновых кислот:



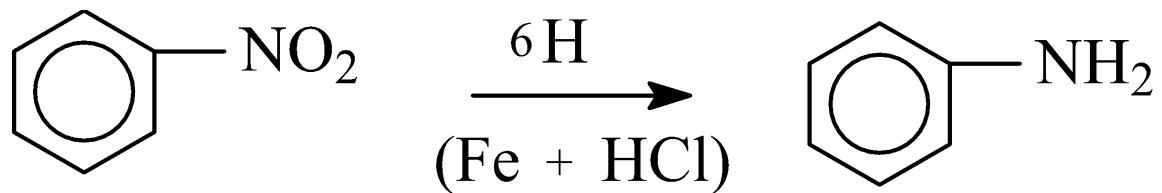
3. Восстановление сложных эфиров:



4. Восстановление алкилгалогенидов:

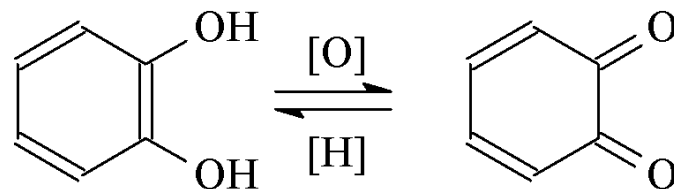
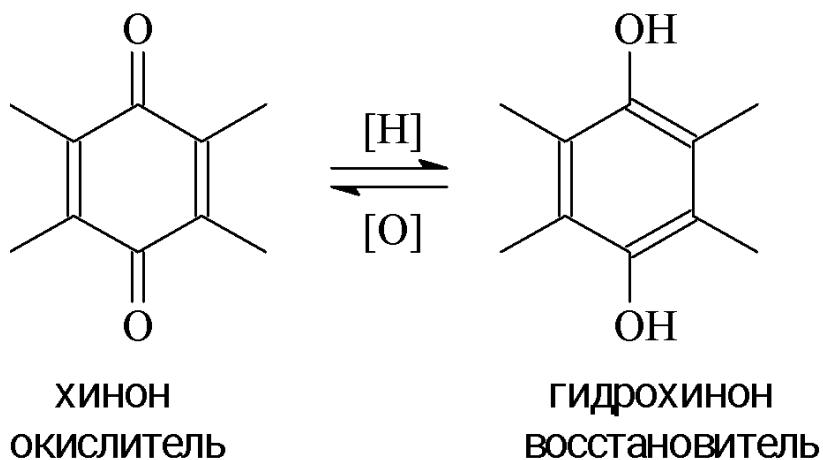


5. Восстановление ароматических нитросоединений:

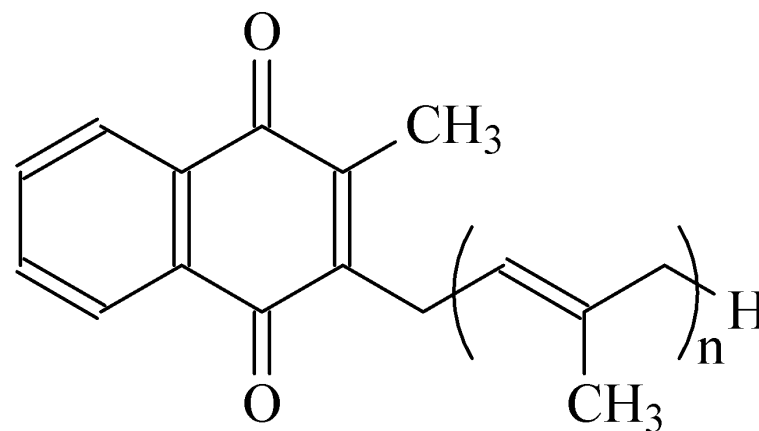
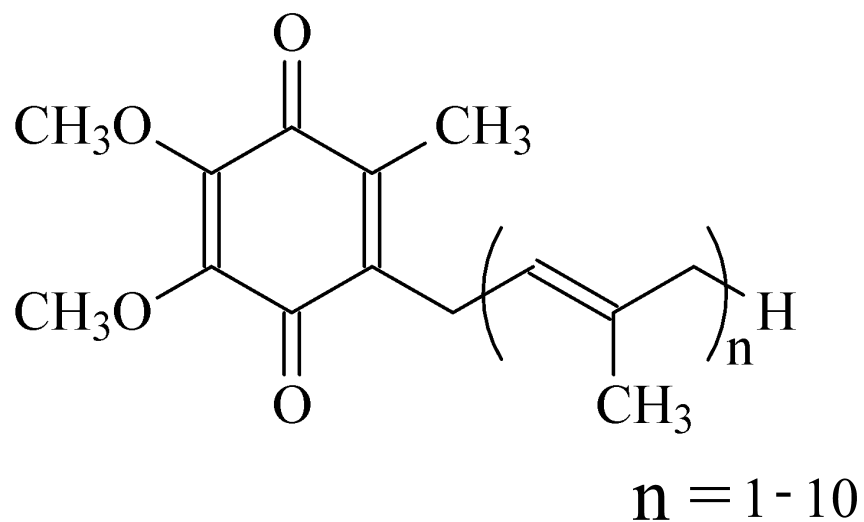


Биологически важные окислительно-восстановительные реакции

1. Окислительно-восстановительная система хинон-гидрохинон:

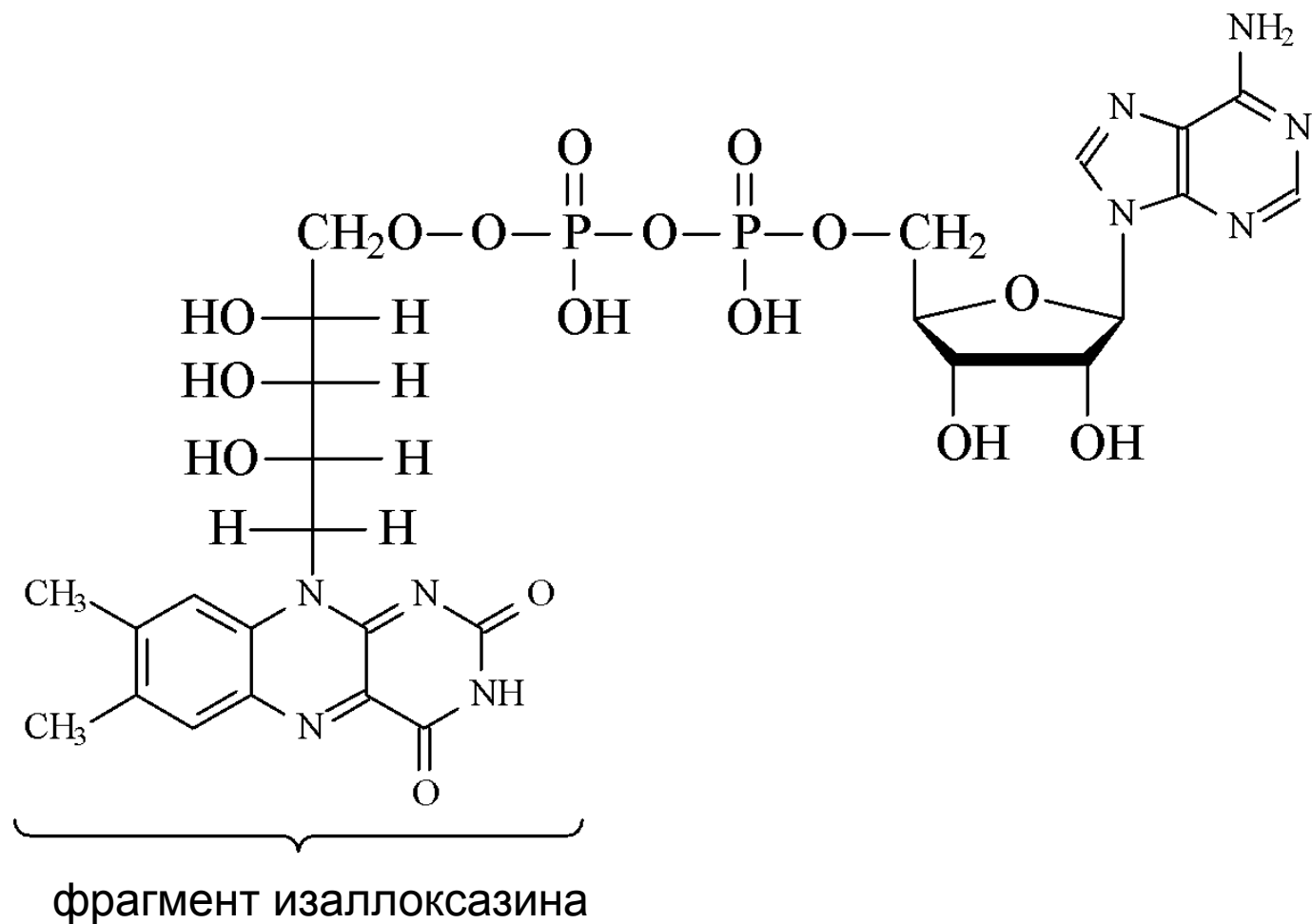


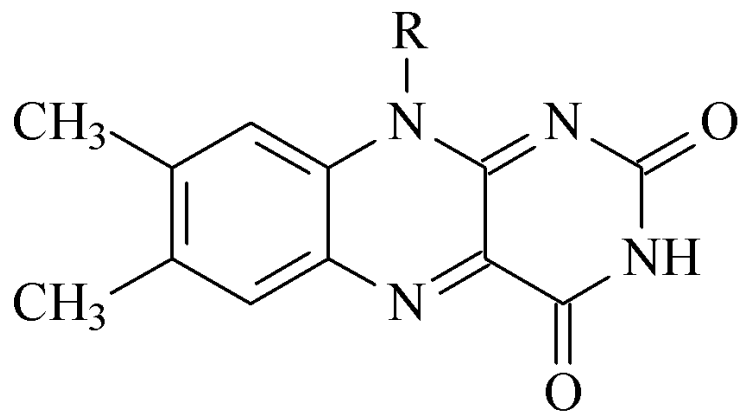
Убихиноны и нафтохиноны (участвуют в клеточном дыхании):



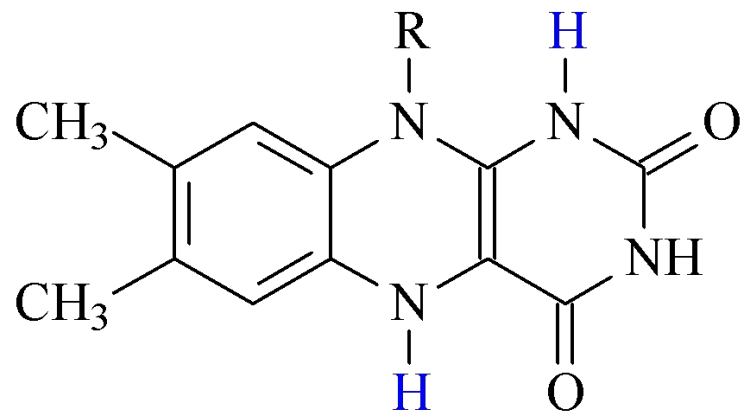
Витамин K_2
менахиноны $n = 4-5$

2. Производные изаллоксазина:

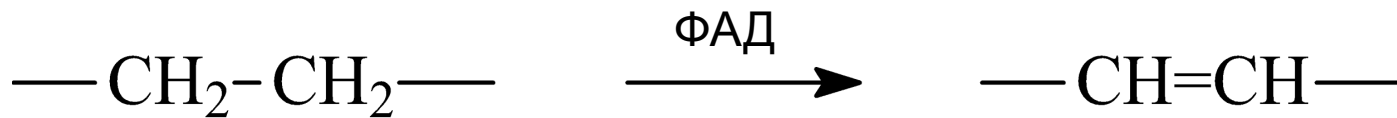




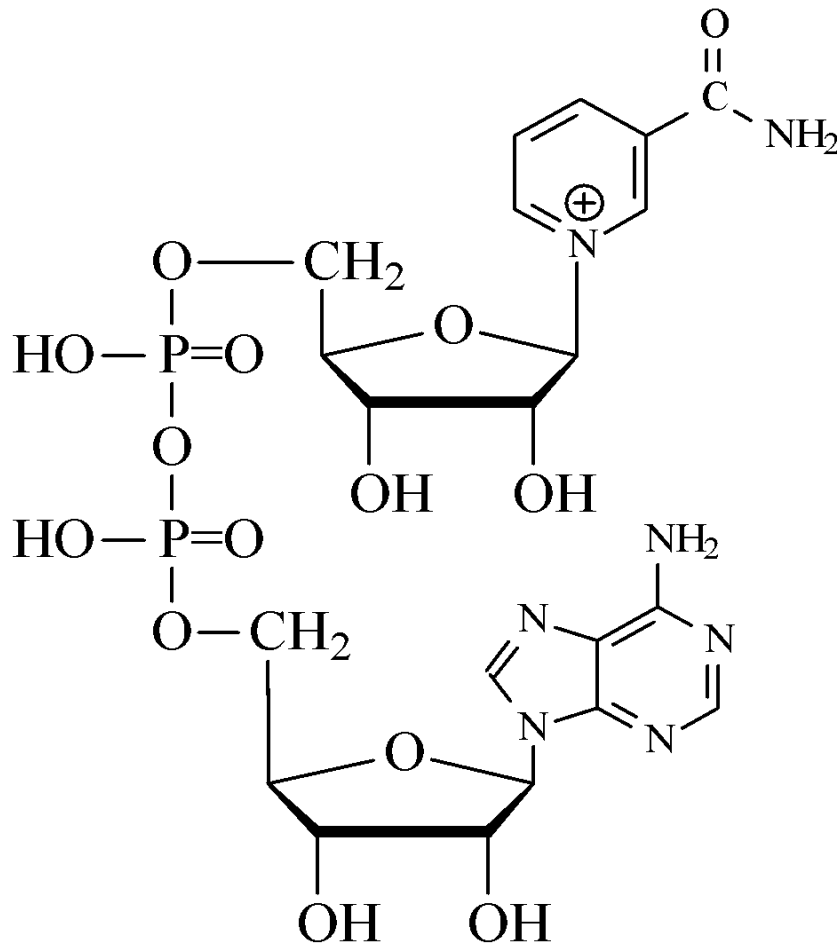
ФАД (окисл. форма)



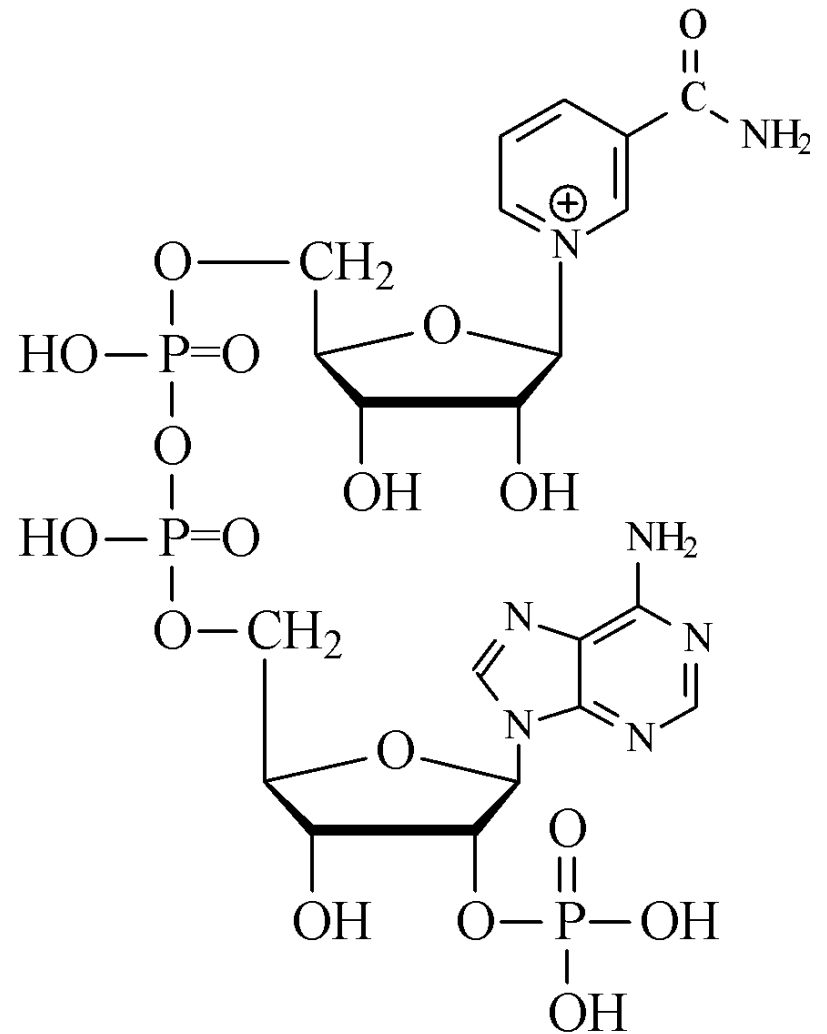
ФАДН₂ (восстан. форма)



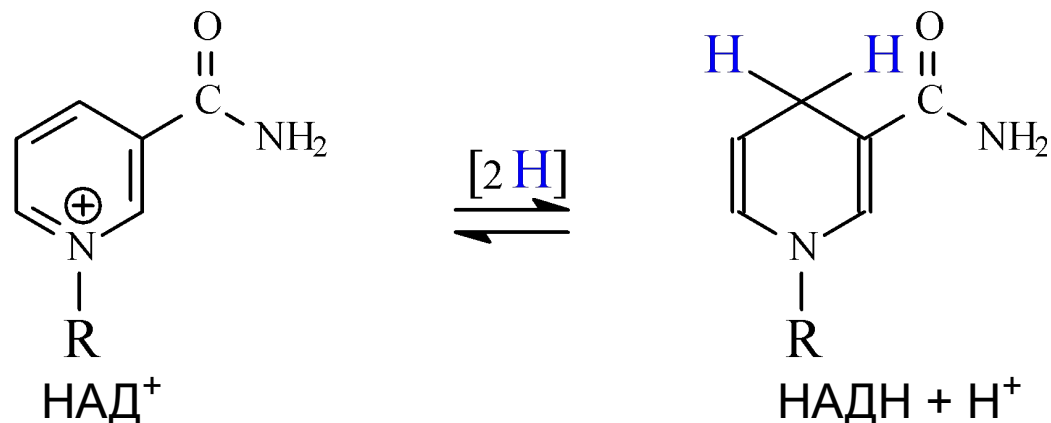
3. Никотинадениндинуклеотид (НАД⁺) и его фосфат (НАДФ):



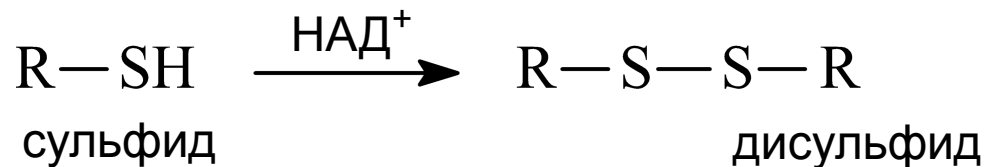
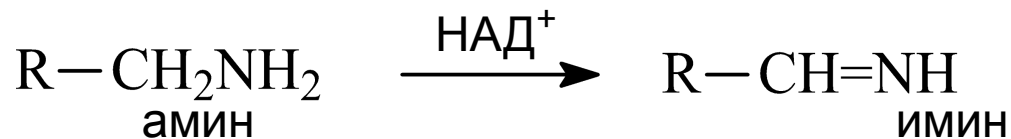
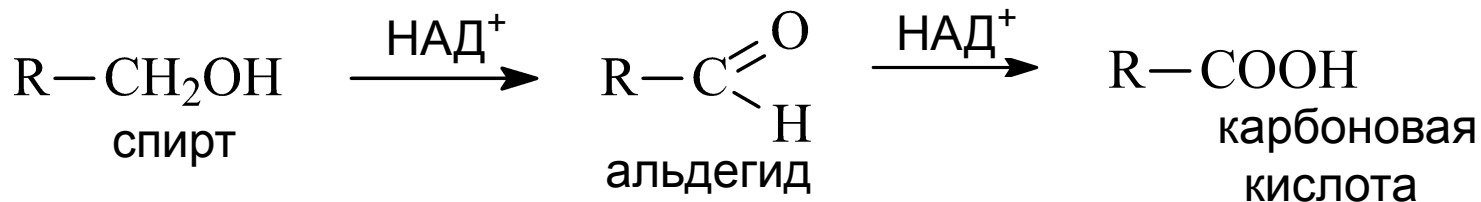
НАД⁺



НАДФ



В реакциях окисления принимает участие НАД^+ , а в реакциях восстановления – НАДФ .



Пероксидное окисление липидов

