



Organická chemie pro biochemiky II

část 14

oxidace a redukce

mají v organické chemii trochu jiný charakter než v chemii anorganické obvykle u jde o adici na systém s dvojnou vazbou či štěpení vazby jednoduché u oxidace kyslíkem a to obvykle O₂ (nebo ozonem O₃) a u redukce vodíkem H₂

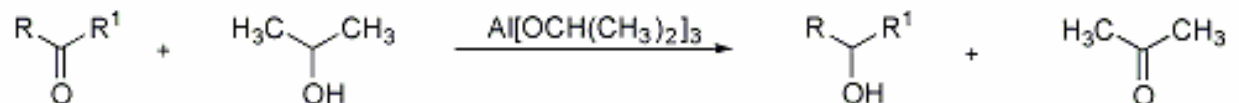
může však jít i o děj, který je s výše popsányi pochody analogický a oxidace je formulována jako eliminace vodíku a redukce naopak jako ztráta kyslíku

může však jít i o děj složitý a reversibilní jako je například Meerwein Oppenauer Ponderfova Verleyova reakce

250. Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction (Aluminum Alkoxide Reduction)

H. Meerwein, R. Schmidt, *Ann.* **444**, 221 (1925); W. Ponndorf, *Angew. Chem.* **39**, 138 (1926); Verley, *Bull. Soc. Chim. France* **37**, 537, 871 (1925).

Reduction of aldehydes or ketones to the corresponding alcohols with aluminum alkoxides (the reverse of the [Oppenauer oxidation](#), *q.v.*):

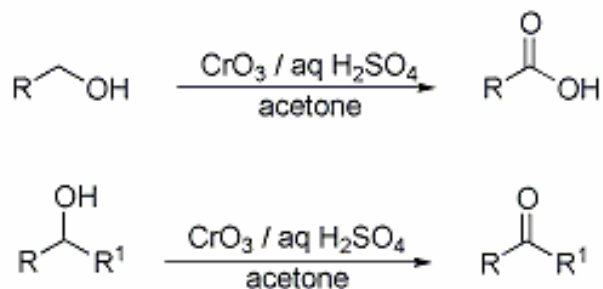


oxidace je často prováděna oxidačními činidly jako je oxid chromový, případě činidla z něj vzniklá v nejrůznějších směsích
příkladem budiž směs oxidu chromového, kys. sírové a acetonu

207. Jones Oxidation

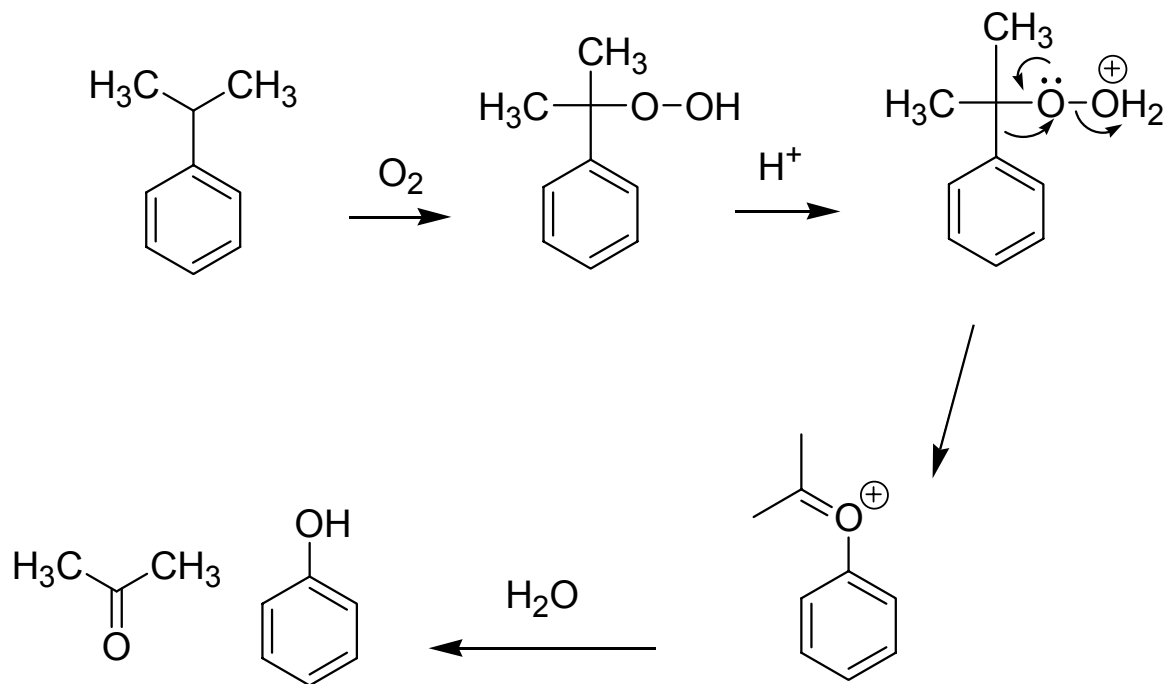
K. Bowden *et al.*, *J. Chem. Soc.* **1946**, 39.

The oxidation of primary and secondary alcohols to acids and ketones, respectively, in the presence of chromic acid, aqueous sulfuric acid, and acetone. Isolated multiple bonds are not disturbed under these conditions:

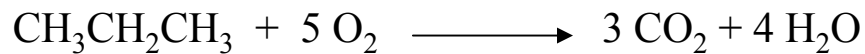


i redukce lze provádět „činidly“, známé jsou například redukce „na povrchu kovů“ či kovy v kyselém prostředí (vodíkem ve stavu zrodu)

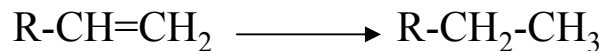
příkladem oxidace může být syntéza fenolu z kumenu



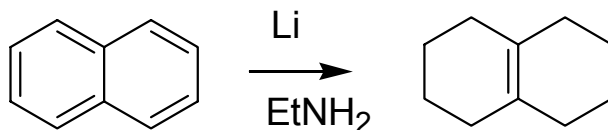
ale může to být i hoření uhlovodíku



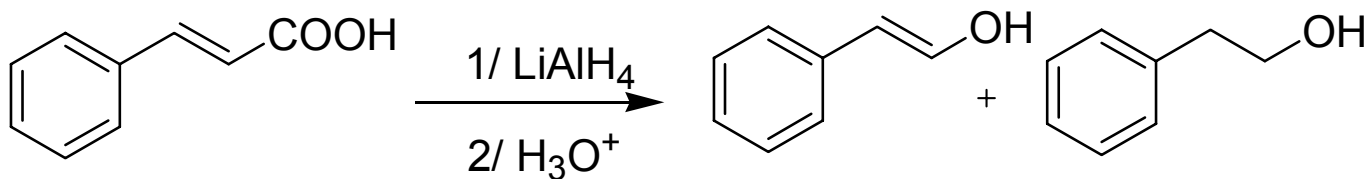
příkladem redukce může být hydrogenace nenasyceného uhlovodíku



může to být například redukce aromátu alkalickým kovem v aminu



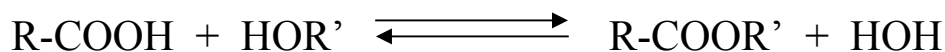
ale může to být i složitější redukce kyseliny skořicové na skořicový alkohol (cinnamylalkohol) a 3-fenyl-1-propanol



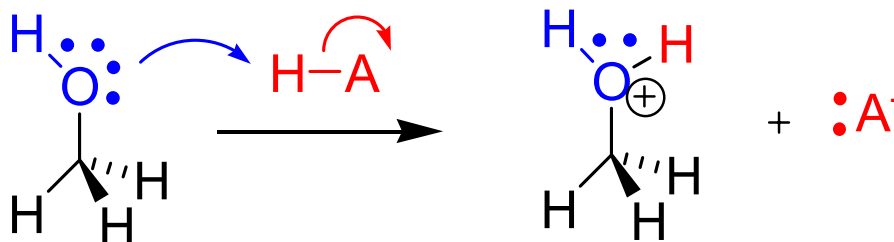
acidobazická katalýza

je relativně častým pochodem ať již ve formě klasické „katalýzy“ anebo v podobě účasti iontu H^+ či OH^- , anebo jejich solvatovaných forem

příkladem může být esterifikace ale i hydrolýza esterů, obě katalyzované jak kyselinami tak basemi



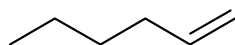
často jde i o katalýzu Lewisovskými kyselinami a basemi neboť nejenom přidání či odtržení protonu může nastartovat reakci, ale i mnohem obecněji odebrání nebo přidání elektronu



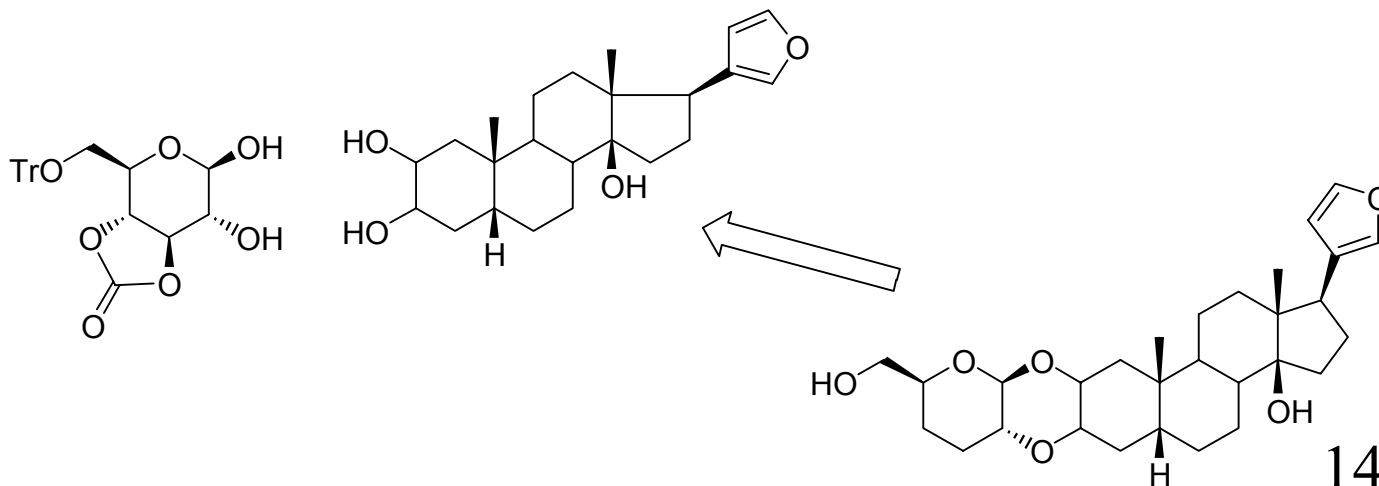
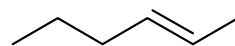
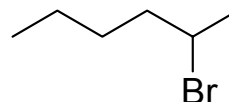
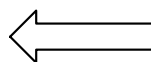
retrosyntéza

(Corey 60. léta 20. stol.)

Retrosyntéza je pohled na látku způsobem, kdy hledáme prekursor, či dvě (či více) části ze kterých ji můžeme složit.



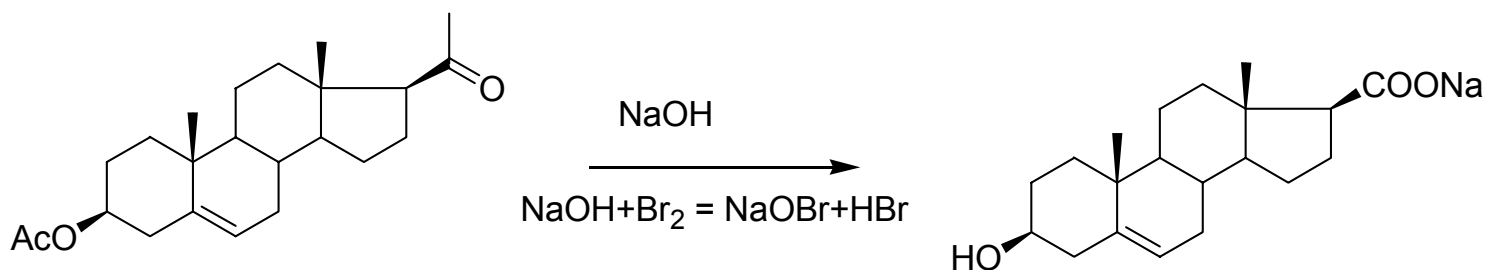
HBr/ether



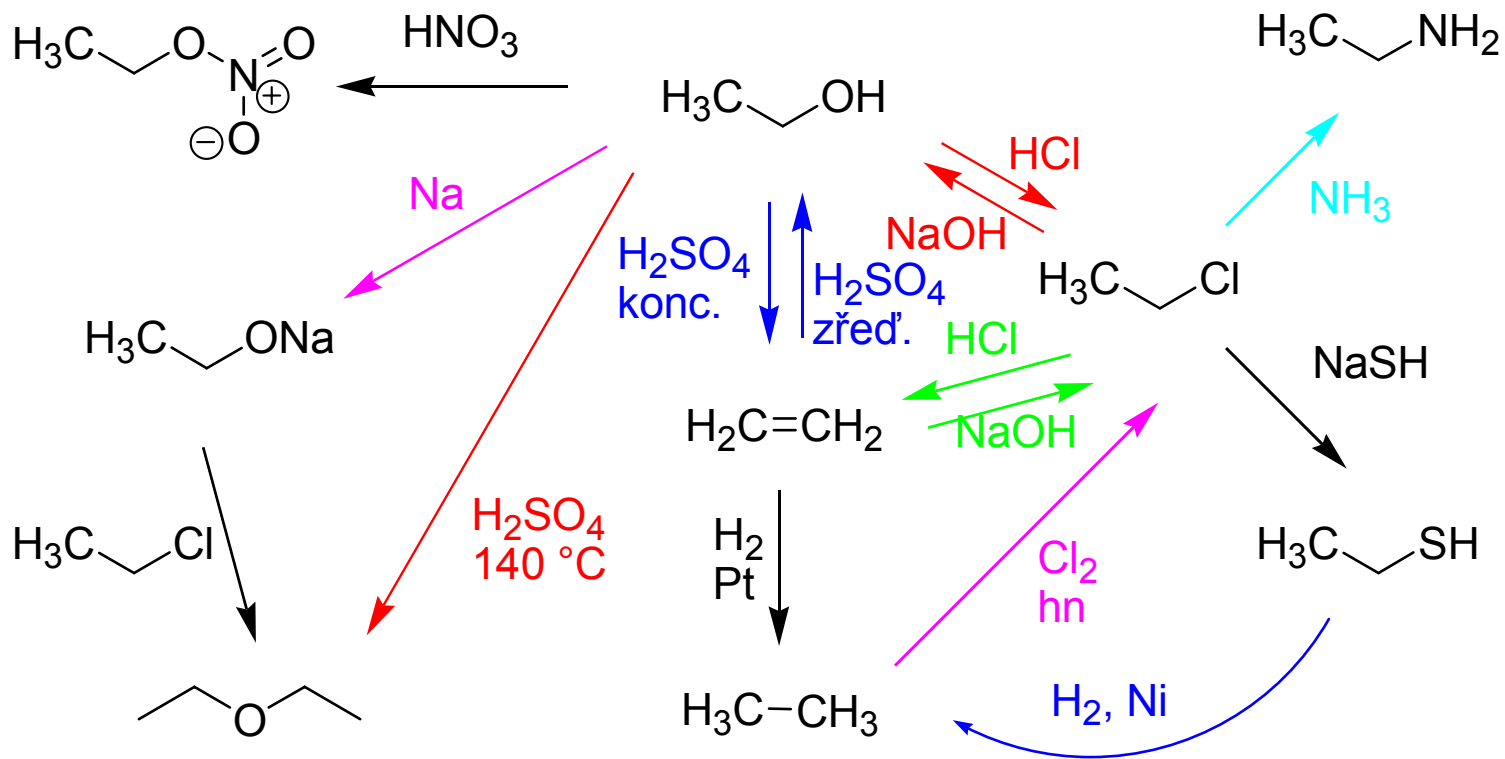
přeměna funkčních skupin

je vlastně jedním ze základů organické syntézy (spolu se štěpením a tvorbou C-C vazeb)

přeměna funkčních skupin může znamenat chránění chránicí skupinou, epimerace, přeměnu vazby C-X na C-Y, změnu řádu vazby (nahoru i dolu), rozštěpení C-C vazby ale i prodloužení řetězce či jeho rozvětvení



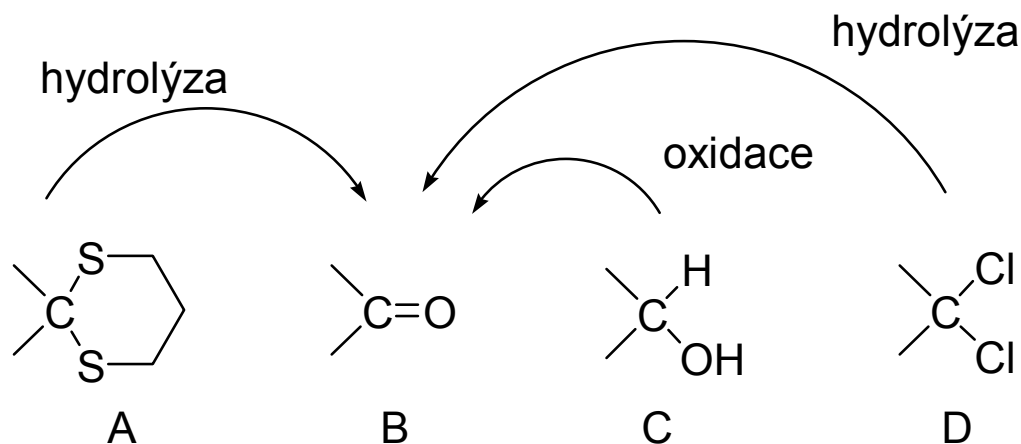
přeměny funkčních skupin budou podrobněji probírány u jednotlivých druhů organických sloučenin



SYNTHONY

(Corey Pure Appl. Chem, 1967, 14, 19-37)

Strukturní jednotka, část molekuly, která může být vytvořena anebo sestavena známými, nebo představitelnými a dosažitelnými chemickými operacemi.



Skupina A může být strukturním ekvivalentem B, protože vložení A do molekuly znamená vlastně vložení B. Taková jednotka se nazývá *synthon*.

Je však řada dalších synthonů pro B, jako např. C či D.

pojem chránící skupina,

chránící skupina je většinou produkt substituce, který původní snadno reagující skupinu přemění na skupinu za požadovaných podmínek stálou a po provedení reakce je opět snadno odstraněna

„klasické“ nejpoužívanější chránící skupiny

pro OH skupiny

acetyl (Ac), benzyl (Bz, OPh), benzoyl (Bn), allyl (All)

pro NH₂ skupiny

N-acetyl (Ac), *N*-ftaloyl (Pht), *N*-benzyloxykarbonyl (Z)

pro diol

isopropyliden (Ipn), cyklický karbonát, cyklický thiokarbonát,
cyklický alkylboronát

„klasické“ nejpoužívanější chránící skupiny

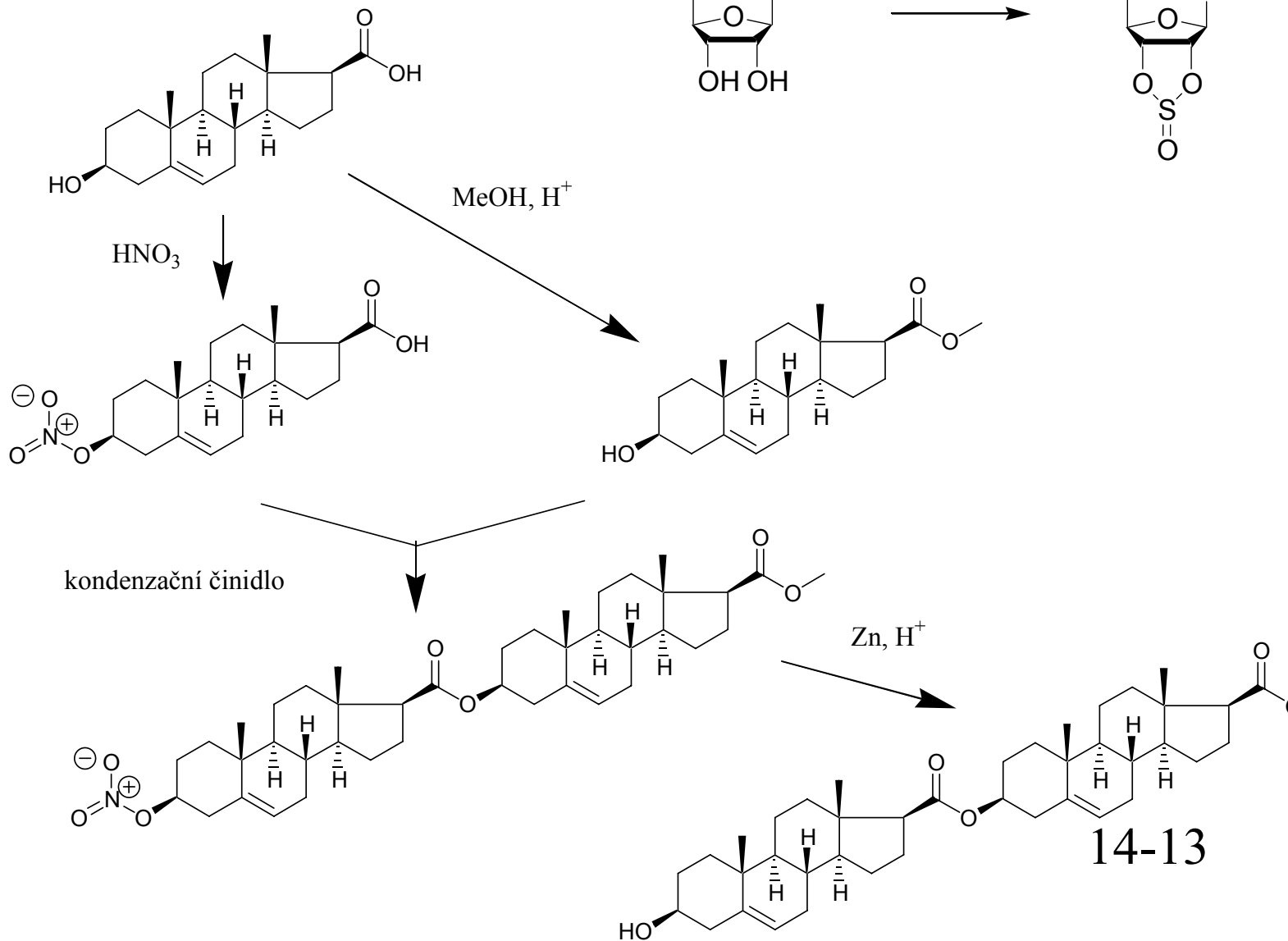
pro karboxyl
estery (MeO-, EtO-, benzyl-, silyl ...),

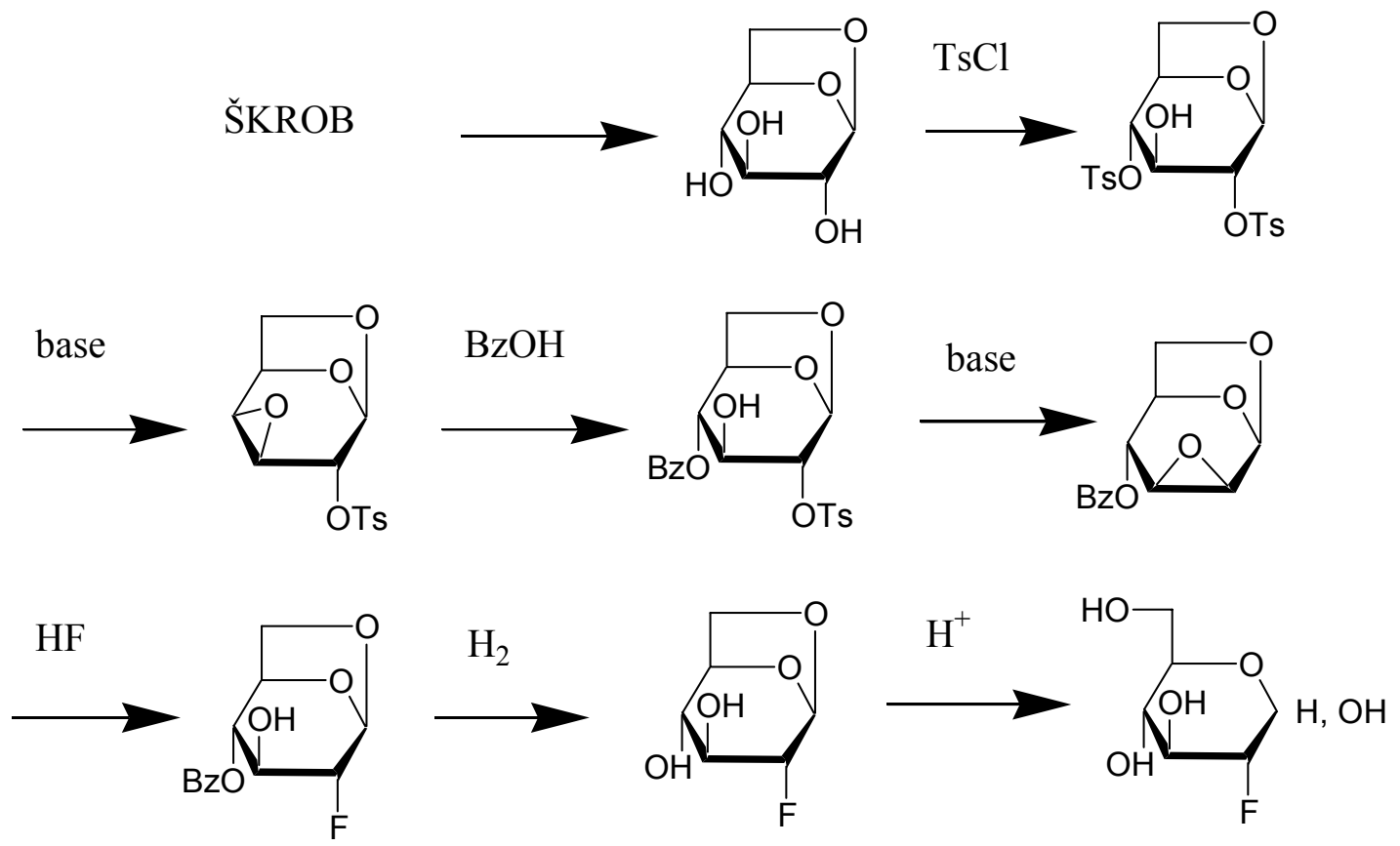
pro karbonyl
cyklické acetaly

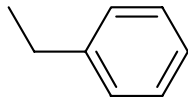
pro dvojnou vazbu
dibromderivát

jiné možné dělení chránících skupin je podle toho, za jakých okolností
(podmínek) se štěpí

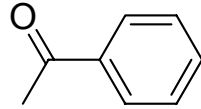
orthogonalita
zavedení a sejmutí „vedle sebe“



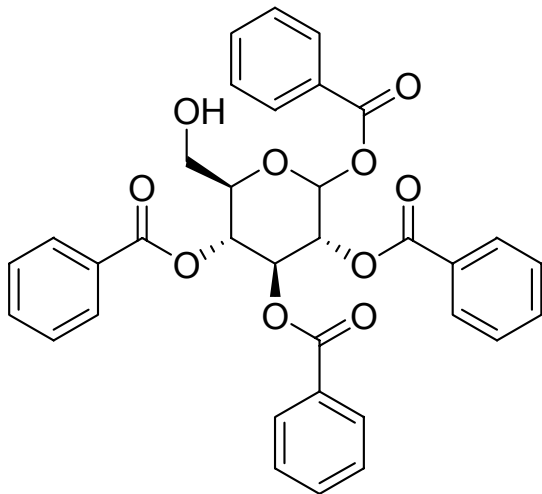




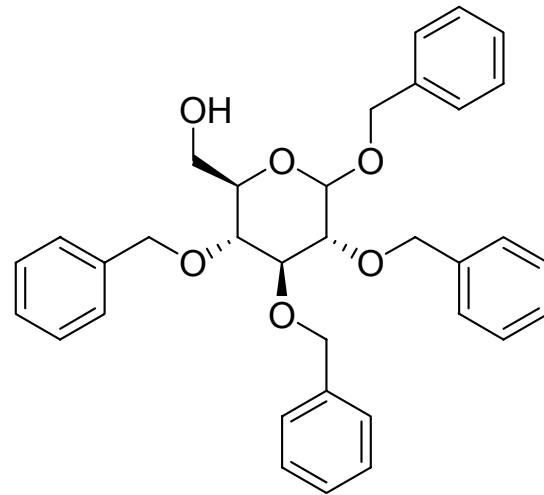
benzyl
Bn



benzoyl
Bz



penta-O-benzoylglukopyranosa



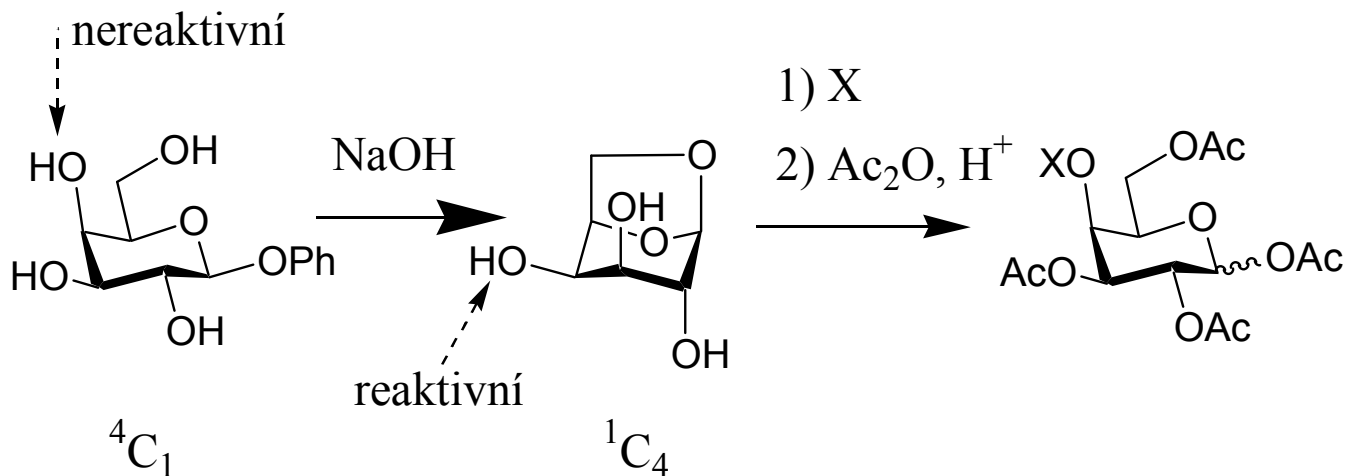
penta-O-benzylglukopyranosa

ochrana anomerního centra (poloacetalového hydroxyly)


tvorba alkyl O-glykosidu

cukr, alkohol, katalytické množství minerální kyseliny

tvorba 1,6-anhydroderivátu



acetát (odstr. $(NH_4)_2CO_3$ DMF), benzyl, allyl (PdH_2)



... a to bude
pro tuto kapitolu
vše.