

Redoxní reakce v organické chemii

1. Obecné opakování úvodem.

Redoxní reakce tvoří významnou skupinu chemických reakcí zejména v oblasti anorganických dějů. Pro reakce organických sloučenin bylo zavedeno a ujal se jiné dělení a tím označování a charakteristika redoxní povahy organických reakcí zaniká poněkud do pozadí. Pro redoxní děje obecně platí:

1. jedná se o reakce spojené s přenosem elektronů mezi reaktanty, co se navenek projeví změnou oxidačního čísla prvků ve sloučenině (nebo volného prvku). Protože organické sloučeniny jsou tvořeny zejména uhlíkem, kyslíkem, dusíkem a vodíkem, jejich formální oxidační čísla ve sloučenině jsou hlavně – u uhlíku -IV, -III, -II, -I, 0, u kyslíku -II příp. -I, u dusíku -III, u vodíku +I. Oxidační číslo může být i číslo desetinné (vyjadřujeme zlomkem např. $\frac{8}{3}$, $\frac{1}{2}$ apod. Z hlediska vaznosti je uhlík vždy čtyřvazný, dusík tří- nebo čtyřvazný, kyslík dvojnásobný a vodík jednovazný.

2. *oxidace* je děj, při kterém látka (prvek) uvolňuje elektrony; kladné ox. č. prvku se zvyšuje, záporné ox. č. klesá.

redukce je děj, při kterém látka (prvek) přijímá elektrony; kladné ox. č. prvku klesá, záporné ox. č. stoupá.

3. *oxidační činidlo* je látka, která způsobuje oxidaci a sama se redukuje. Standardní redoxní potenciál E° ox. č. je zpravidla kladný a vyšší než 1. Mezi známá silnější ox. činidla patří např. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , H_2O_2 , O_3 , CrO_3 v kys. sírové a slabší „ Ag_2O “ (Tollensovo činidlo), „ CuO “ (Fehlingovo činidlo), dále organické peroxykyseliny – příkladně peroctová, peroxypropionová, peroxybenzoová. Pro oxidaci primárních alkoholů na aldehydy se v laboratorních podmínkách s oblibou používá jako oxidační činidlo *chlorchroman pyrimidia* (pyrimidium-chlorchromát, PCC, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{CrClO}^-$) v dichlormethanu jako rozpouštědlo (vysoký výtěžek).

redukční činidlo je látka, která způsobuje redukci, sama se při tom oxiduje. Hodnoty E° redukčního činidla jsou zpravidla nízké (okolo nuly) nebo mají záporné hodnoty. Význačnějšími redukčními činidly používanými v organické praxi jsou některé kovy (Na, Zn), vodík, Grignardovo čin., nově také některé komplexní sloučeniny boru a hliníku – hydridoboritany (též hydroboráty) a hydridohlinitany (př. tetrahydridoboritan lithný $\text{Li}[\text{BH}_4]$ a sodný $\text{Na}[\text{BH}_4]$, tetrahydridohlitan lithný $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ a sodný $\text{Na}[\text{AlH}_4]$ a některá další).

Poznámka: Oxidační a redukční schopnost látky je pojem obecný a relativní. Závisí na podmínkách, zejména na pH prostředí, teplotě a dalších. Musí se posuzovat vždy vůči činidlu, s nímž uvažovaná látka reaguje. Ox. č. je vždy látka s kladnějším E° , red. čin. je vždy látka s méně kladným nebo zápornějším E° . Čím větší je rozdíl mezi $E^\circ_{\text{ox.č.}}$ a $E^\circ_{\text{red.č.}}$, tím snadněji a spontánněji daná redoxní reakce probíhá.

4. proces oxidace a redukce probíhá vždy současně, souběžně, proto hovoříme o oxidačně-redukčních neboli redoxních reakcích (dějích).

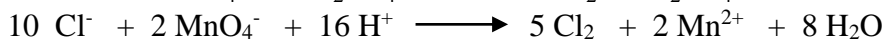
Poznámka: Označení reakce jako oxidace nebo redukce jako samostatný pojem používáme pouze tehdy, zdůrazňujeme-li oxidaci nebo redukci konkrétní látky, např. oxidace alkoholů, fenolů, glukosy, oxidace dojně vazby apod., nebo redukce nitrosločenin, ketonů, halogenderivátů apod.).

5. zvláštním typem redoxní reakce je tzv. *disproporcionace*. Je to redoxní děj, při kterém se jeden a tentýž prvek zároveň oxiduje i redukuje. Příklady jsou uvedeny níže.

Příklad redoxní reakce

a) anorganické (stechiometrický i iontový zápis)

Např. oxidace chloridů manganistanem v kyselém prostředí



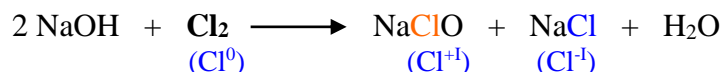
ox. č. je manganistan (draselný) Mn^{VII} – nikoliv Mn^{7+} , ten je součástí manganistanu – protože oxiduje kys. chlorovodíkovou HCl na plynný chlor Cl_2 (Cl^0) a sám se redukuje na manganatou sůl Mn^{2+} (síran manganatý); $\text{Mn}^{\text{VII}} + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$ (redukce)

red. č. je chlorid (kys. chlorovodíková HCl) Cl^- – nikoli iont Cl^- , ten je součástí HCl – protože redukuje manganistan (draselný) na ionty manganaté Mn^{2+} a sám se oxiduje na plynný chlor.



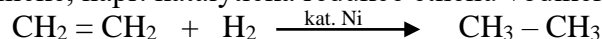
Redoxní páry jsou Cl^0/Cl^- a $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$; $E^0(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = +1,36\text{ V}$, $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51\text{ V}$.

$E^0(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) < E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) \Rightarrow \text{Cl}^-$ (chlorid) je red. čin. a MnO_4^- (manganistan) je ox. č. Příkladem anorganické disproportionační reakce je např. reakce chloru s hydroxidem sodným za vzniku chlornanu a chloridu sodného



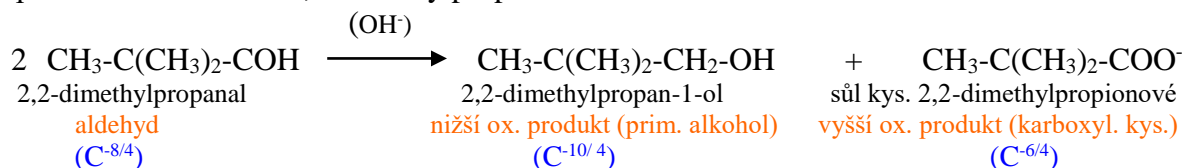
Chlor (ox. č.= 0) se při reakci zároveň oxiduje na chlornan a současně redukuje na chlorid.

b) organické, např. katalytická redukce ethenu vodíkem na ethan



Jedná se o redoxní děj, neboť se mění formální ox. č. uhlíku $\text{C}^{\text{II}} + 1e^- \longrightarrow \text{C}^{\text{III}}$ (redukce) a formální ox. č. vodíku $\text{H}^0 - 1e^- \longrightarrow \text{H}^{+1}$ (oxidace). Redukčním činidlem je vodík, oxidačním činidlem je ethen. Protože prioritní postavení v reakci má ethen a sledujeme změnu, které podléhá, říkáme, že *ethen se redukuje vodíkem* na ethan a nikoli, že se vodík oxiduje ethenem. Jelikož z hlediska organických reakcí se jedná o adiční reakci, lze průběh reakce slovně vyjádřit tak, že při adici vodíku na ethen dochází k redukci ethenu na ethan.

Rovněž mezi organickými reakcemi nacházíme takové reakce, které patří do skupiny disproportionačních reakcí. Jednou z nich je tzv. *Cannizzarova reakce*. Tato reakce probíhá mezi dvěma molekulami aldehydu (zejména aromatických), které nemají na uhlíkovém atomu, sousedícím s aldehydickou skupinou, tzv. α -uhlík, žádný vodíkový atom. Vzniká příslušný primární alkohol a sůl organické kyseliny. Reakce probíhá v alkalickém prostředí. Např. reakce 2 molekul 2,2-dimethylpropanalu



Už sama skutečnost, že při reakci dvou molekul aldehydu vzniká jednak nižší oxidační produkt (prim.alkohol), tj. redukce – a současně vyšší oxidační produkt (karboxylová kyselina), tj. oxidace – ukazuje na to, že se jedná o reakci disproportionační.

Výše uvedena reakce je příkladem organické *disproportionační* reakce.

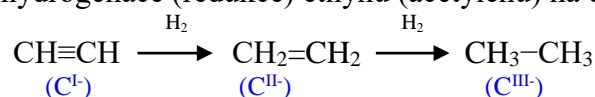
Některé organické redoxní reakce mají své pojmenování, pod kterým se označují a používají.

Do skupiny redukčních dějů patří např.

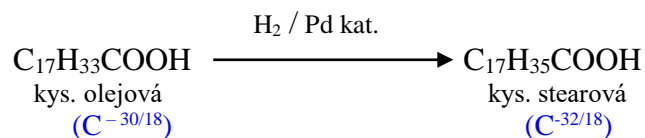
1. **redukce dvojně či trojně vazby** neboli *hydrogenace* tj. adice vodíku na dvojnou nebo trojnou vazbu mezi C atomy na nasycené, jednoduché vazby,
2. **alkylace benzenu ethylenem** v přít. AlCl_3 za vzniku ethylbenzenu
3. **přeměna halogenalkanu na alkan** redukcí vodíkem nebo hořčíkem přes odpovídající Grignardovo činidlo a jeho následnou hydrolýzou (*vznikající alkan zachovává původní počet uhlíkových atomů v řetězci*), nebo
4. **přeměna monohalogenalkanů na alkan** redukcí kovovým sodíkem (Wurtzova metoda) (*vznikající alkan má dvojnásobný počet uhlíkových atomů v řetězci než měl výchozí halogenalkan*),
5. **ditopických dihalogenderivátů** zinkem na nenasycené uhlovodíky nebo sodíkem za vzniku cykloalkanů,
6. **redukce nitrosloučenin** vodíkem v kys. nebo zásaditém prostředí
7. **redukce alkoholů, aldehydů, ketonů, karboxylových kyselin, příp. jejich derivátů** vodíkem nebo jinými red.č. (Gr. č., hydridoboritany nebo hydridohlinitany a další) na nižší oxidační produkty, např. alkoholy,

Příklady: (oxidační čísla uhlíku jsou počítána pouze pro funkční skupiny)

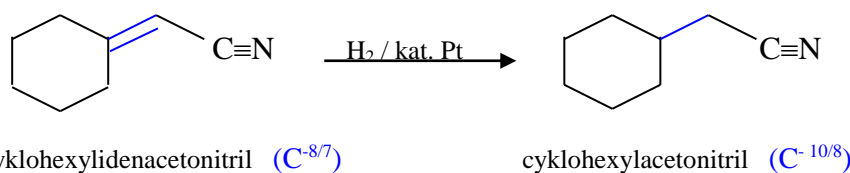
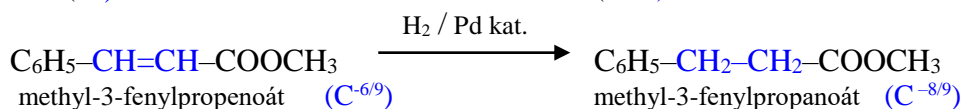
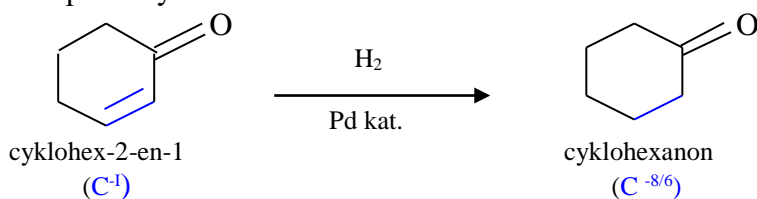
ad 1. postupná hydrogenace (redukce) ethynu (acetylenu) na ethen a ethan



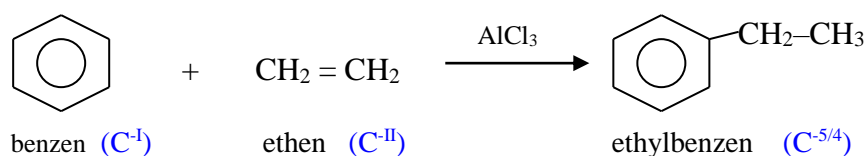
nebo hydrogenace kyseliny olejové, příp. esterů kys. olejové na kyselinu stearovou nebo estery kyseliny stearové.



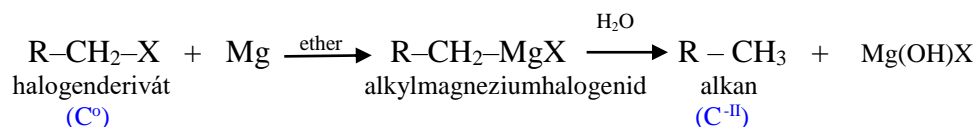
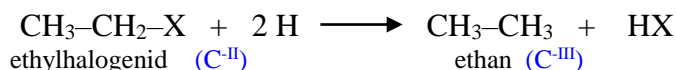
Alkeny jsou při katalytické hydrogenaci mnohem reaktivnější než většina jiných funkčních skupin a reakce je značně selektivní. Další skupiny, např. ketoskupina, esterová nebo nitrilová skupina se za hydrogenačních podmínek nemění. Redukují se pouze za vyšších teplot a tlaků. Proto se cyklohex-2-en-1 on redukuje tím, že dochází k hydrogenaci dvojné vazby. Jiné příklady viz níže



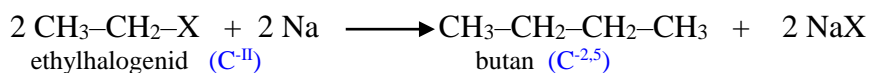
ad 2. Fridel-Craftsova alkylace benzenu ethylenem. Vzniklý ethylbenzen se dále katalytickou dehydrogenací převádí na vinylbenzen čili styren (průmyslová výroba)



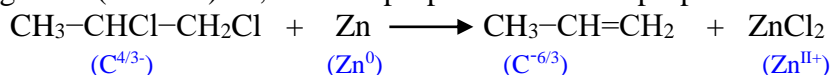
ad 3. dehalogenace (redukce) halogenderivátu atomárním vodíkem, kovovým sodíkem (Wurtzova metoda), příp. kovovým hořčíkem



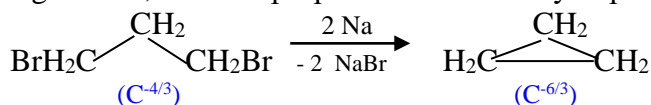
ad 4. redukce halgenalkanů sodíkem (Wurtzova metoda)



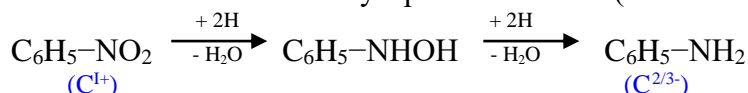
ad 5. dehalogenace (redukce) 1,2-dichlorpropanu zinkem na propen



dehalogenace 1,3-dibrompropanu sodíkem na cyklopropan

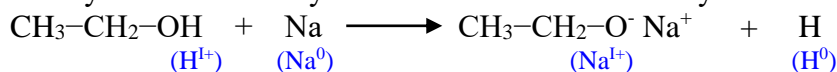


ad 6. redukce nitrobenzenu vodíkem v kys. prostř. na anilin (benzenamin)



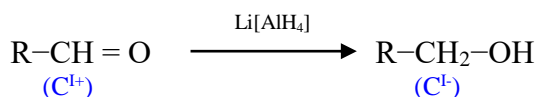
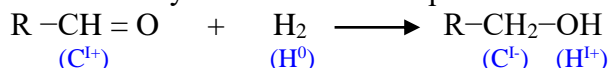
ad 7. redukce

- ethylalkoholu kovovým sodíkem na ethanolát sodný

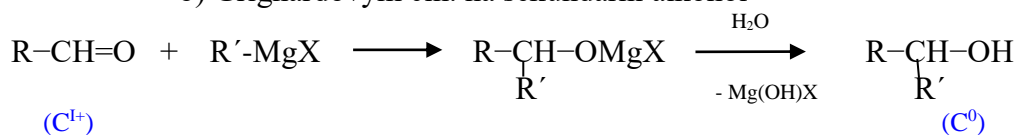


- aldehydů

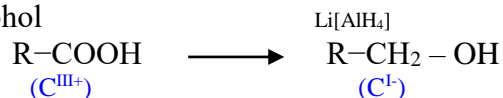
a) vodíkem nebo hydridoboritanem na primární alkohol



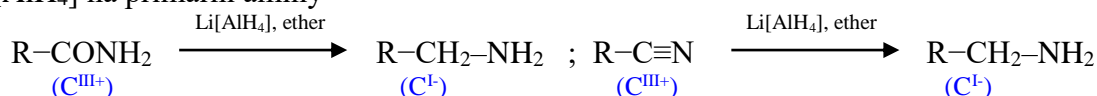
b) Grignardovým čin. na sekundární alkohol



- redukce karboxylové kyseliny hydridohlitanem lithným Li[AlH₄] až na primární alkohol



- redukce amidů karboxylových kyselin nebo nitrilů hydridohlitanem lithným Li[AlH₄] na primární aminy

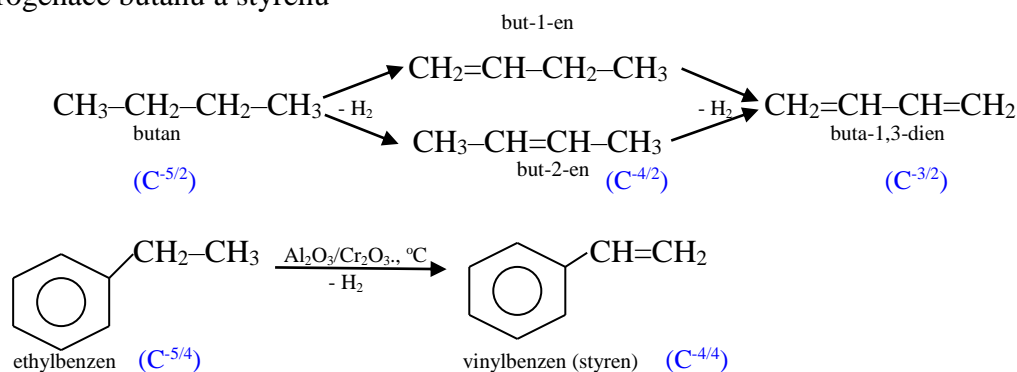


Do skupiny oxidačních dějů patří např.

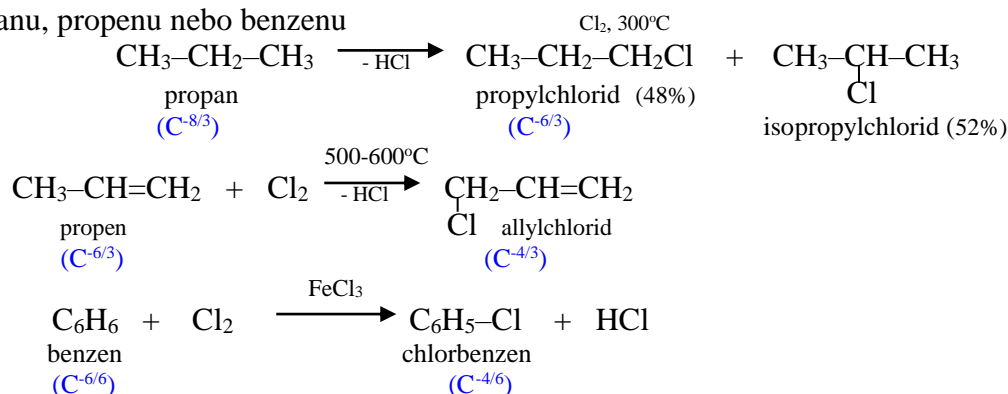
- dehydrogenace** neboli oxidace dvojně příp. trojně vazby, tj. eliminace vodíku z molekuly za vzniku násobné vazby,
- halogenace**, tj. adice halogenu na dvojnou nebo trojnou vazbu mezi C atomy,
- spalování**, tj. oxidace některých hořlavých org. slouč. vzdušným kyslíkem na volný uhlík (saze) C, oxid uhelnatý CO nebo uhličitý CO₂ a vodu H₂O,
- oxidace arenů, alkoholů, fenolů, aldehydů, ketonů** na vyšší oxidační produkty různými oxidačními činidly, např. Tollensovo a Fehlingovo činidlo, kys. dusičná HNO₃, manganistan draselný KMnO₄ nebo dichroman draselný K₂Cr₂O₇ v kys. prostředí, ozón, organické perkyyseliny a další.
- oxidace na dvojně vazbě**

Příklady:

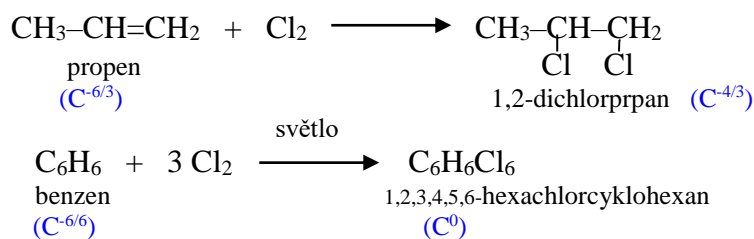
ad 1. dehydrogenace – alkanů, alkenů a arenů s nasycenými postranními řetězci za kalyt. účinku oxidů hliníku, titanu a chromu při tepl. 500 – 1000°C. Jako příklad je níže uvedena dehydrogenace butanu a styrenu



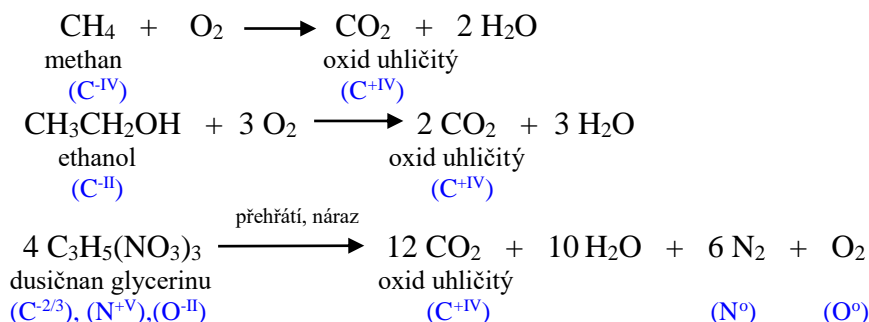
ad 2. halogenace – probíhají jako substituční reakce u alkanů, alkenů a arenů, např. chlorace propanu, propenu nebo benzenu



– nebo jako adiční reakce u nenasycených uhlovodíků, příp. u arenů, např. chlorace propenu, chlorace benzenu za světla

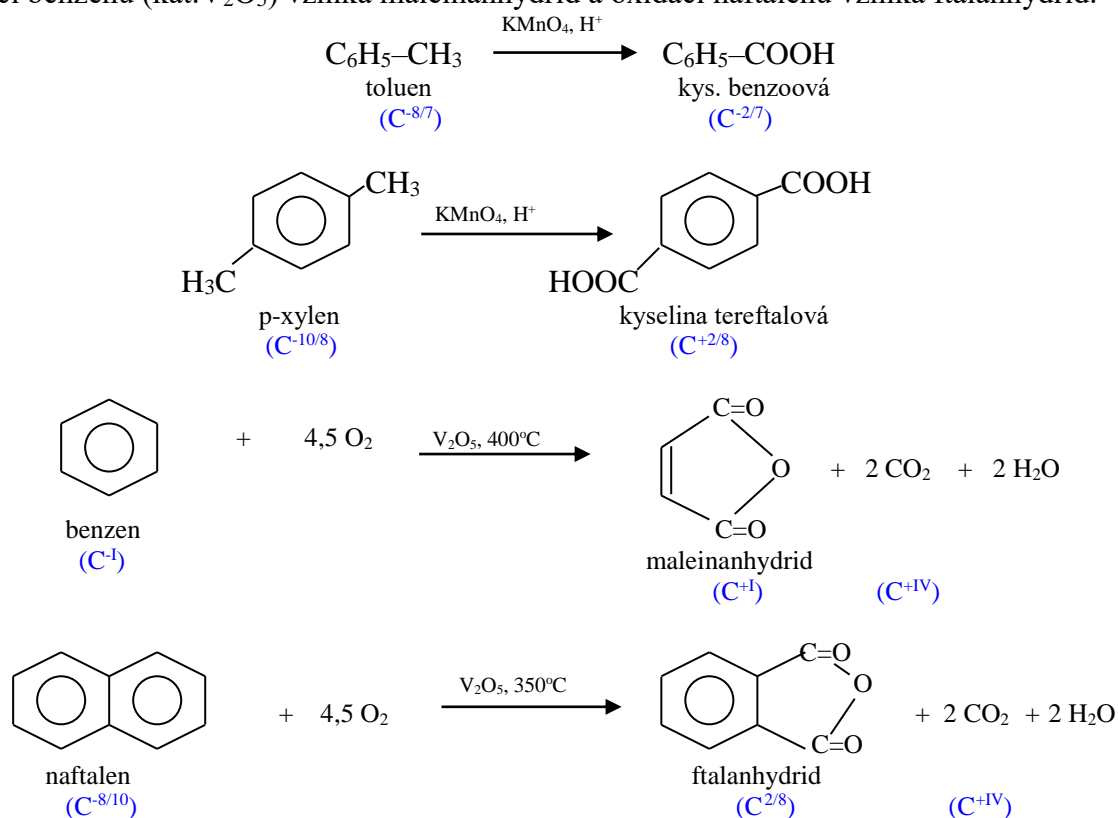


ad 3. hoření na vzduchu, např. spalování methanu, ethanolu nebo rozklad dusičnanu glycerinu

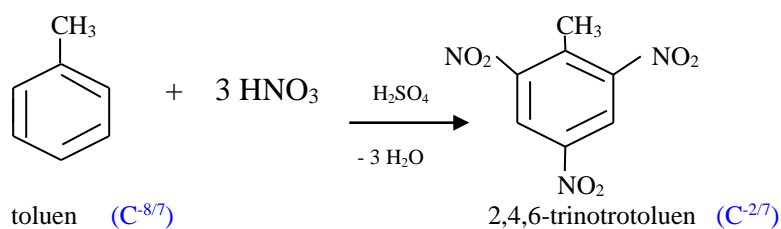


ad 4. oxidace některými oxidačními činidly, např.

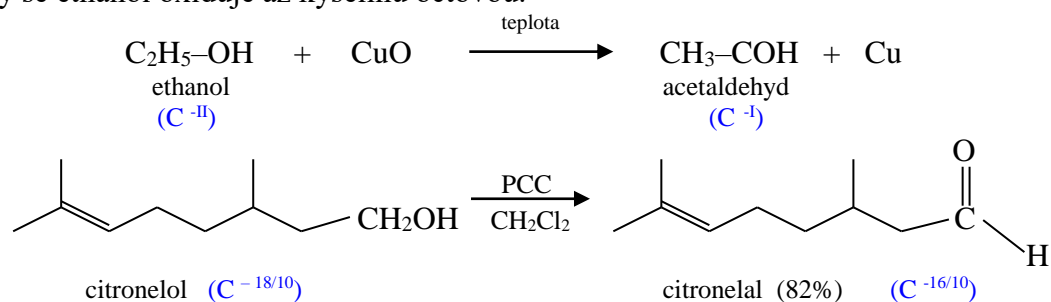
- oxidace arenů – vznikají vyšší oxidační produkty, např. oxidací toluenu dvojjchromanem sodným nebo manganistanem draselným vzniká kys. benzoová, 1,4 dimethylbenzen (p-xylen) poskytuje oxidací taktěž kyselinu tereftalovou, katalytickou oxidací benzenu (kat. V_2O_5) vzniká maleinanhydrid a oxidací naftalenu vzniká ftalanhydrid.

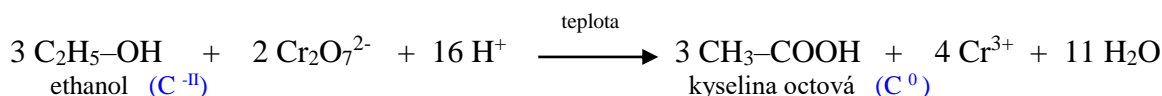
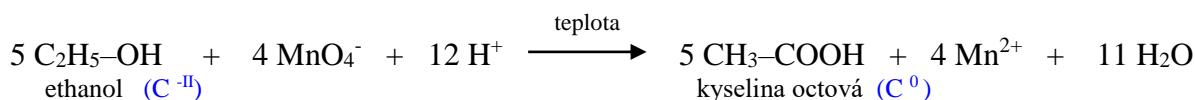


- nitrace aromatických uhlovodíků rovněž patří do skupiny známých oxidačních reakcí, kdy vznikají nitrosloúčeniny. Např. postupnou nitrací toluenu vzniká až 2,4,6-trinitrotoluen



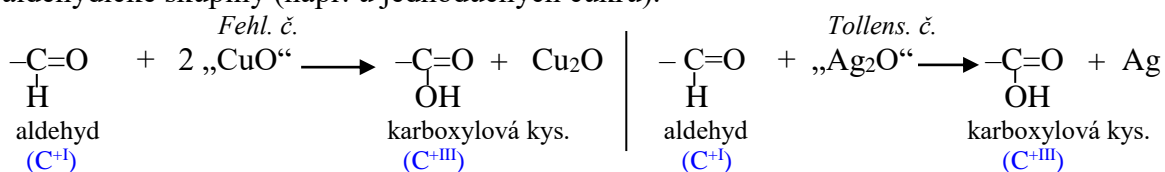
- oxidace primárních alkoholů – vznikají aldehydy, podle použitého oxidačního činidla i karboxylové kyseliny. Např. oxidací ethanolu oxidem měďnatým za zvýšené teploty vzniká acetaldehyd, oxidací citronelolu (z růžového oleje) vzniká citronelal. Manganistanem draselným, dichromanem draselným nebo oxidem chromovým jakožto silnými oxidačními činidly se ethanol oxiduje až kyselinu octovou.



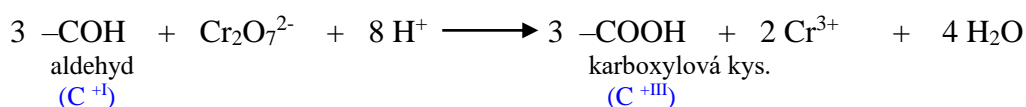
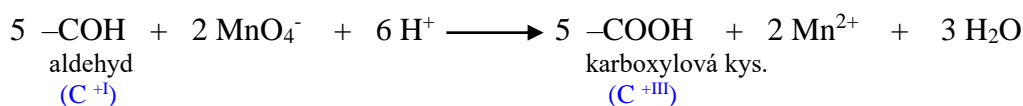


Poznámka: fialový roztok MnO₄⁻ se odbarví, oranžový roztok Cr₂O₇²⁻ se mění na zelený.

- oxidace aldehydů Fehlingovým nebo Tollensovým činidlem za tepla – vznikají aldehydy. Modře zbarvený Fehlingův roztok „CuO“ se redukuje na cihlově červenou sraženinu oxidu měďného Cu₂O, bezbarvé Tollensovo č. „Ag₂O“ na černé koloidní stříbro, které se může vyloučit na stěnách zkumavky jako stříbrné zrcátko. Obě reakce se používají k důkazu aldehydicke skupiny (např. u jednoduchých cukrů).



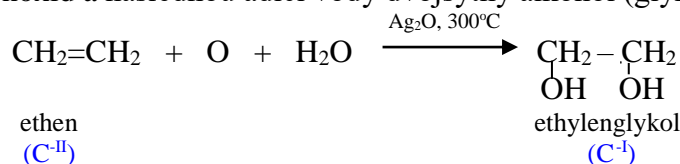
- oxidace aldehydů KMnO₄ nebo K₂Cr₂O₇ v kys. prostředí



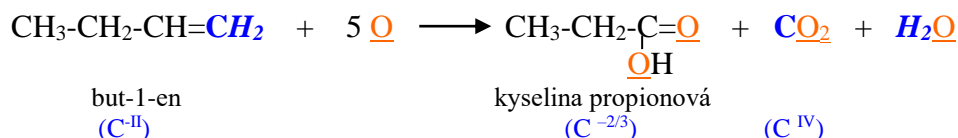
ad 5. oxidace na dvojně vazbě – výsledek oxidace závisí na povaze oxidačního činidla a na reakčních podmínkách. Silnými oxidačními činidly, např. KMnO₄ (H⁺), ozonem nebo oxidem osmičelým OsO₄, se zpravidla dvojná vazba štěpí na 2 fragmenty. Běžným oxidačním činidlem je manganistan draselný a to v kyselém (má nejsilnější oxidační účinky), v neutrálním či zásaditém prostředí, nebo ozon.

Např. při oxidaci ethylenu roztokem KMnO₄

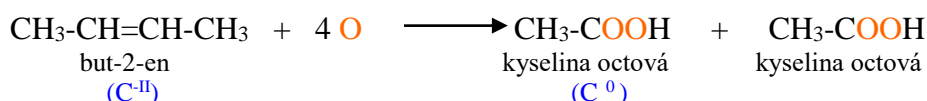
* v zásaditém nebo neutrálním prostředí vzniká přechodně nestálý 1,2-epoxyethan neboli ethylenoxid a následnou adicí vody dvojsytný alkohol (glykol) podle rovnice



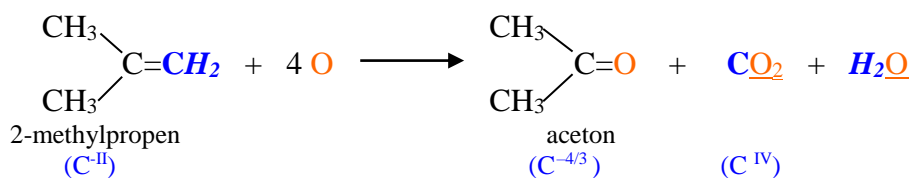
* v kyselém prostředí se dvojná vazba **štěpí** a v závislosti na poloze dvojně vazby vznikají různé sloučeniny s kratším uhlíkatým řetězcem. Např. but-1-en se v kys. prostředí oxiduje na karboxylovou kyselinu, CO₂ a vodu.



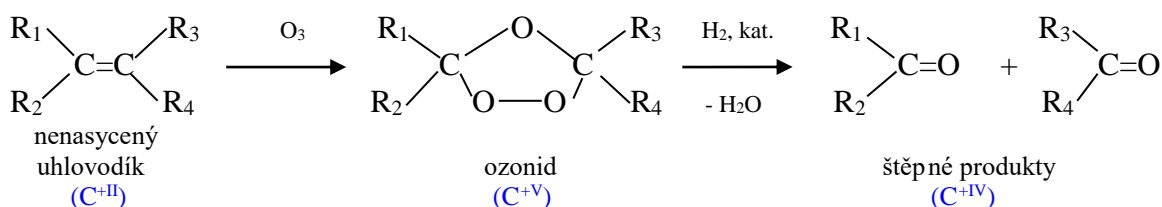
but-2-en se v kys. prostředí oxidační oxiduje na 2 molekuly kyseliny octové



2-methylpropen se oxidační oxiduje na aceton, CO₂ a H₂O

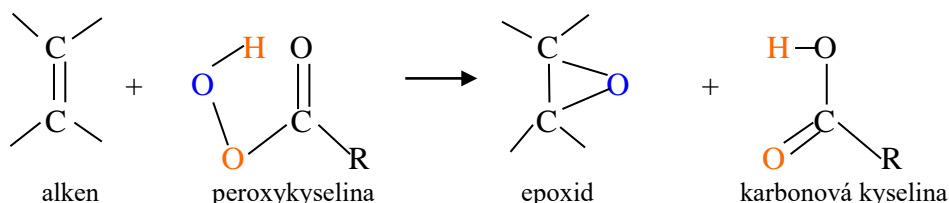


Při oxidaci dvojných vazeb *ozonem* dochází k adici ozonu na dvojnou vazbu za vzniku tzv. ozonidů. Vzniklé produkty, často velmi nestálé a výbušné, se neizolují a ihned se zpracovávají katalytickou hydrogenací (redukci vodíkem). Charakter výsledného produktu je závislý na povaze alkenů.



Jaké štěpné produkty vzniknou, záleží na povaze R₁ až R₄. Jsou-li R₁ až R₄ alkyly, vznikají ketony. Jsou-li R₁ a R₃ alkyly a R₂ a R₄ atomy vodíku, vzniknou aldehydy.

Ke štěpení dvojných vazeb lze použít rovněž *peroxykyselin*. Nejčastěji je používána kyselina m-chlorperoxybenzoová. Princip reakce spočívá v adici peroxidického kyslíku kyseliny na dvojnou vazbu za vzniku epoxidu (oxiranu), který se pak dále zpracovává. obecně lze reakci zapsat



Shrnutí:

Z výše uvedených příkladů je zřejmé, že zjišťování oxidačního čísla uhlíku pro posouzení, zda se jedná o redoxní organickou reakci, je často nevýhodné a zdlouhavé. V organické chemii, kde se vyskytují více či méně polární kovalentní vazby, je

- **oxidace** reakcí, při které dochází ke snížení elektronové hustoty na atomu uhlíku
 - vznikem vazby mezi atomem uhlíku C a elektronegativnějším prvkem (zpravidla kyslík, dusík, halogen) : C – O, C – N, C – X *nebo*
 - zánikem vazby mezi atomem uhlíku C a atomem méně elektronegativnějšího prvku (zpravidla atomem vodíku): C – H;
- **redukce** reakcí, při které se elektronová hustota na atomu uhlíku zvyšuje
 - tvorbou vazby mezi atomem uhlíku a atomem méně elektronegativnějšího prvku (zpravidla vodíku): C – H
 - zánikem vazby mezi atomem uhlíku a atomem prvku s větší elektronegativitou C – O, C – N nebo C – X.

Např.

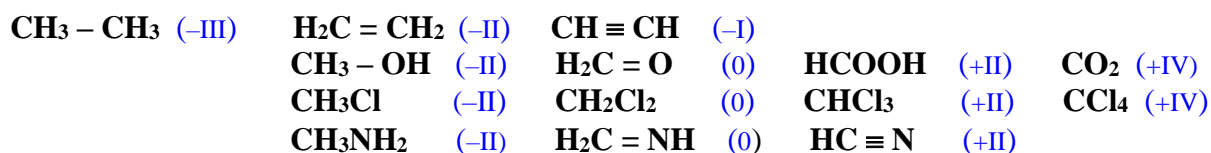
- při *halogenaci* (viz výše) zaniká vazba C – H a vzniká vazba C – X. Je to *oxidace*;
- při *dehalogenaci* (viz výše) zaniká vazba C – X a vzniká vazba C – H. Je to *redukce*;
- při *hydrogenaci* dvojně vazby se tvoří dvě nové vazby mezi atomem uhlíku a méně elektronegativním atomem vodíku. Je to *redukce*
- při hoření (spalování) uhlovodíků zaniká vazba C – H a vzniká vazba C – O. Je to *oxidace*.

Při oxidaci je často atom vodíku nahrazen atomem kyslíku nebo jiného elektronegativního prvku, při redukci je elektronegativní prvek nahrazen často vodíkem.

Pro řadu organických reakcí spojených s vodíkem a kyslíkem je možné zobecnit, že

- při **oxidaci** organická látka (substrát) **přijímá kyslík** nebo **uvolňuje vodík**,
- při **redukci** organická látka **uvolňuje kyslík** nebo **přijímá vodík**.

Níže uvedené řady ukazují zleva doprava rostoucí oxidační stupeň uhlíku vybraných sloučenin: (čísla v závorkách přísluší formálnímu oxidačnímu stupni (číslu) uhlíku ve sloučenině).



nízký oxidační
stupeň

vysoký oxidační
stupeň