

SEMINARIUM

WYBRANE PROCESY UTLENIANIA

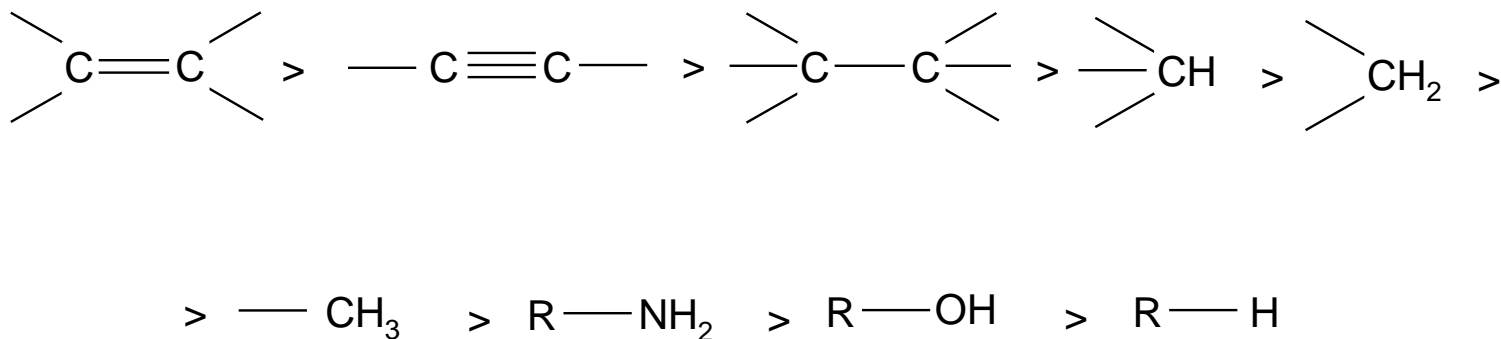
Opracował: mgr farm. Tomasz Słowiński

UTLENIANIE

Utlenianie to proces w, którym następuje wprowadzenie tlenu do cząsteczki substratu, usunięcie wodoru (dehydratacja) lub oba te zjawiska następują równocześnie. Utleniana substancja traci elektrony, przez co wzrasta jej elektrododatniość.

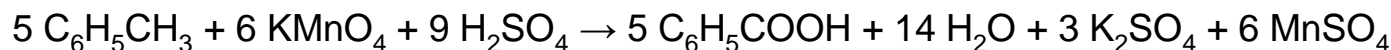
Utleniacze to związki o charakterze elektrofilowym, a im bardziej nukleofilowy charakter ma substrat, tym łatwiej ten proces przeprowadzić.

Podatność różnych grup związków chemicznych na utlenianie:

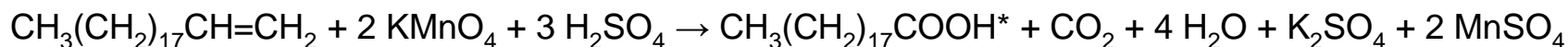


UTLENIANIE

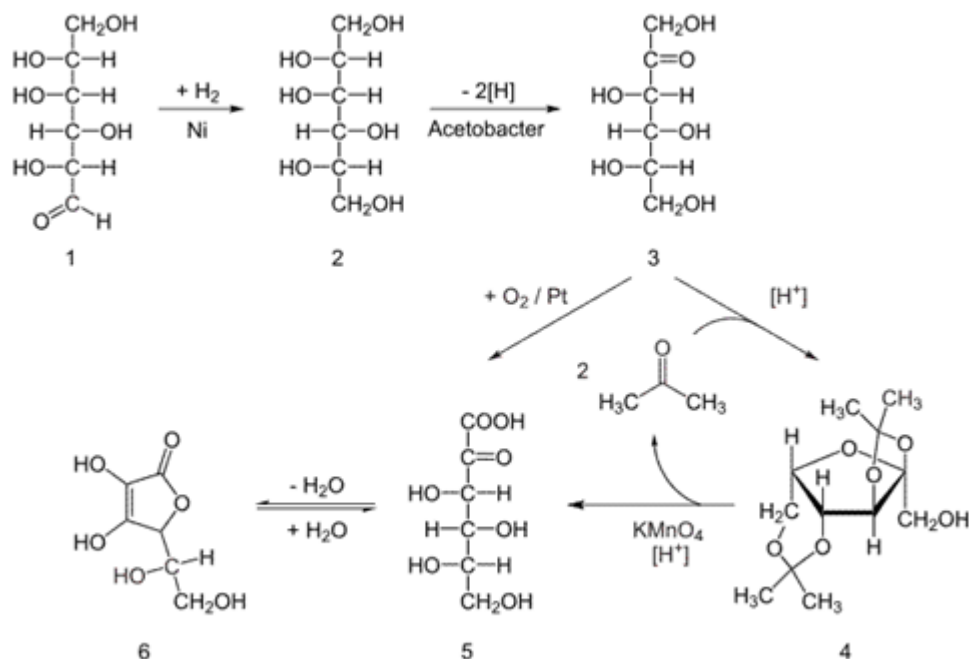
KMnO₄ w środowisku kwaśnym:



Z rozpadem utlenianego substratu



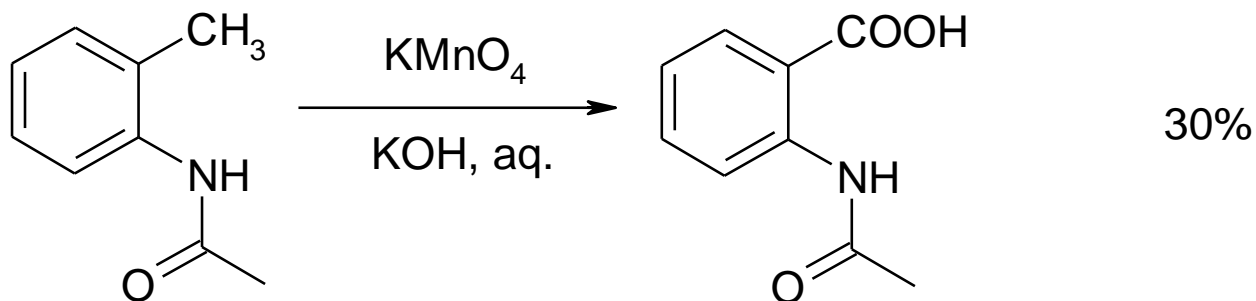
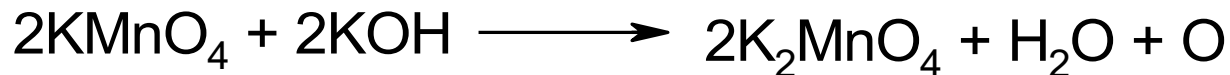
* Kwas nonadekanowy



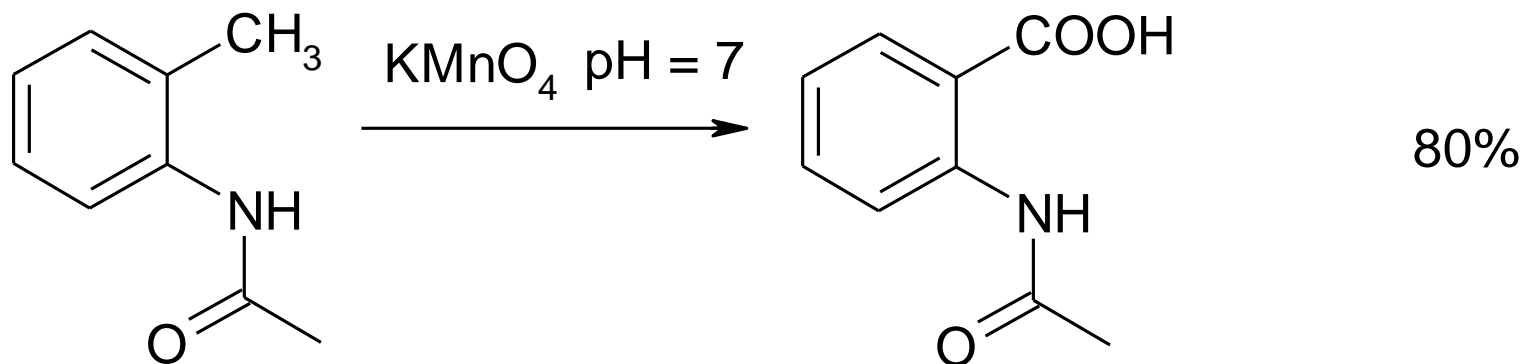
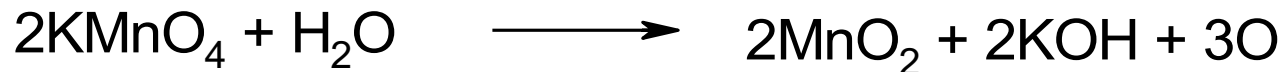
Tadeusz Reichstein, szwajcarski biochemik polskiego pochodzenia, opracował w 1933 r. łączoną mikrobiologiczno-chemiczną metodę otrzymywania witaminy C z glukozy. W metodzie tej przeprowadza się utlenianie diacetonu-L-sorbozy do kwasu 2-keto-L-gulonowego z użyciem KMnO₄ w środowisku kwaśnym.

UTLENIANIE

KMnO₄ w środowisku zasadowym:

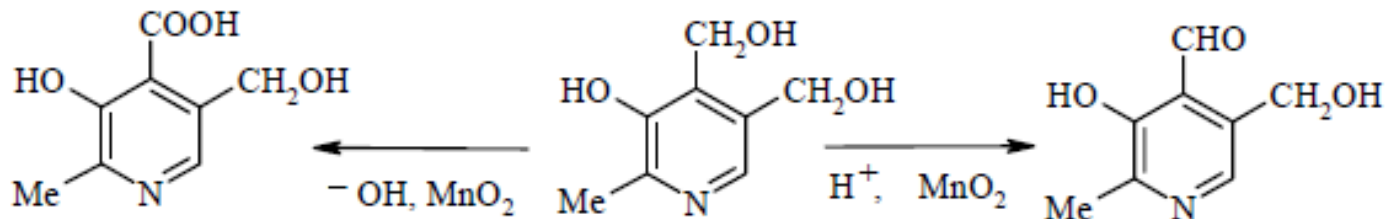


KMnO₄ w środowisku obojętnym:

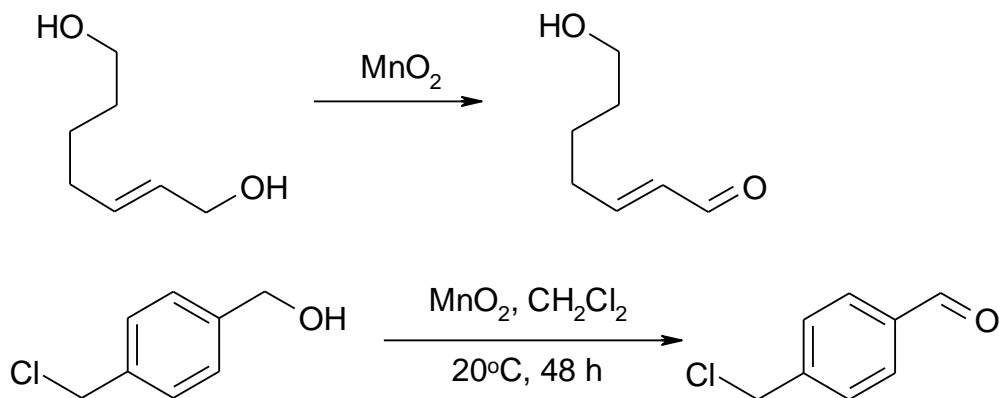


UTLENIANIE

MnO₂ (braunsztyn) w środowisku kwaśnym i zasadowym używany jest w syntezie pochodnych z grupy witaminy B₆ :

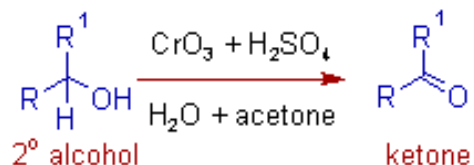


Jest łagodnym i selektywnym utleniaczem, który reaguje z grupami hydroksylowymi utleniając je do odpowiednich aldehydów.

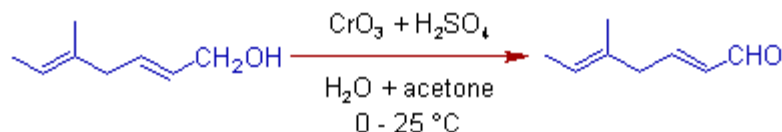
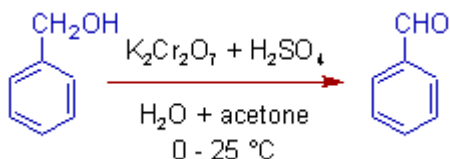
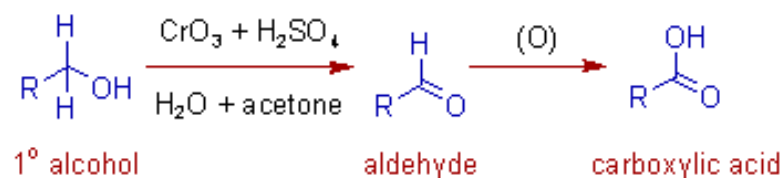


UTLENIANIE

Związkami chromu na +6 stopniu utlenienia takie jak $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Na_2CrO_4 i CrO_3 :



Utlenianie Jonesa

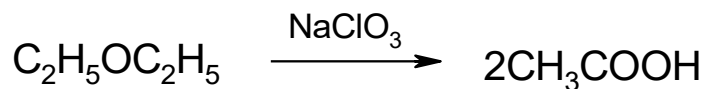
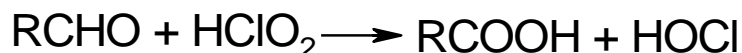
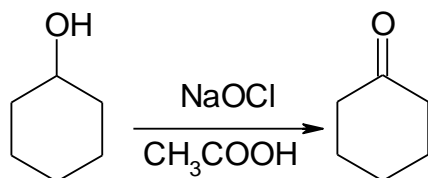


Nowoczesne mieszaniny utleniające z Cr(VI)

- 1) Odczynnik Sareta (CrO_3 w pirydynie)
- 2) Odczynnik Collinsa (CrO_3 w pirydynie rozcieńczone CH_2Cl_2)
- 3) Odczynnik Cornfisha (CrO_3 w pirydynie i H_2O)
- 4) Odczynnik Fiesera (CrO_3 w kwasie octowym).
- 5) Odczynnik Thirle'a (CrO_3 + bezwodnik octowy + H_2SO_4)
- 6) Odczynnik Corey-Suggsa $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+[\text{CrO}_3\text{Cl}]^-$ (Chlorochromian pirydyny w CH_2Cl_2)
- 7) Odczynnik Corey-Schmidta $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$ (Dichromian pirydyny w CH_2Cl_2 lub DMF)

UTLENIANIE

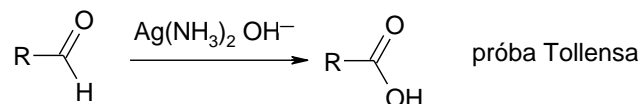
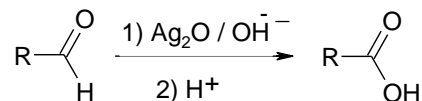
Za pomocą związków chloru na +1, +3, +5 i +7 stopniu utlenienia takich jak podchloryn sodu (NaOCl), chloryn sodu (NaClO₂), chloran sodu (NaClO₃), nadchloran sodu (NaClO₄).



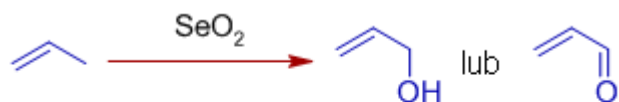
Nadchlorany nie odgrywają istotnej roli jako utleniacze w chemii organicznej. Zastosowanie znalazł LiClO₄ używany jako kwas Lewisa, natomiast Mg(ClO₄)₂ jest bardzo skutecznym i dość często wykorzystywanym środkiem suszącym. Duża ilość nadchloranów znajduje zastosowanie w przemyśle zbrojeniowym jako składnik paliw rakietowych oraz materiałów wybuchowych.

UTLENIANIE

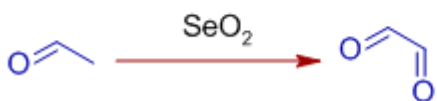
Jon srebrowy na +1 stopniu utlenienia chętnie akceptuje elektron i przechodzi w wolny metal. Tę właściwość wykorzystuje się w utlenianiu aldehydów do kwasów karboksylowych



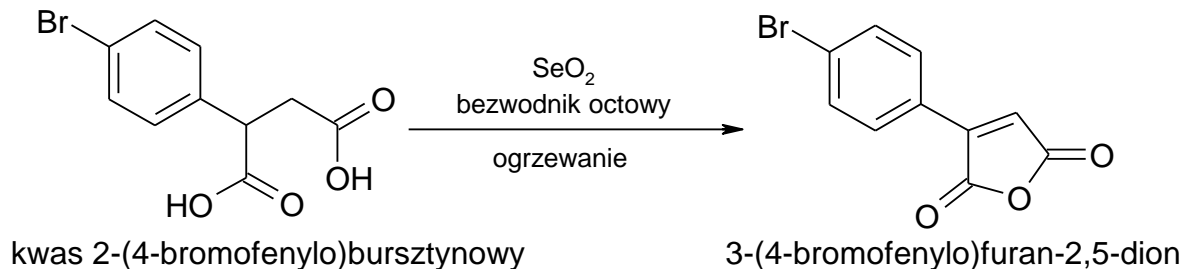
Ditlenek selenu SeO_2 stosowany jest do utleniania alkoholi do ketonów i aldehydów oraz odwodorniania ketonów do enonów. Jego użycie ograniczone jest toksycznością i nieprzyjemną wonią produktów pośrednich.



Utlenianie związków allilowych

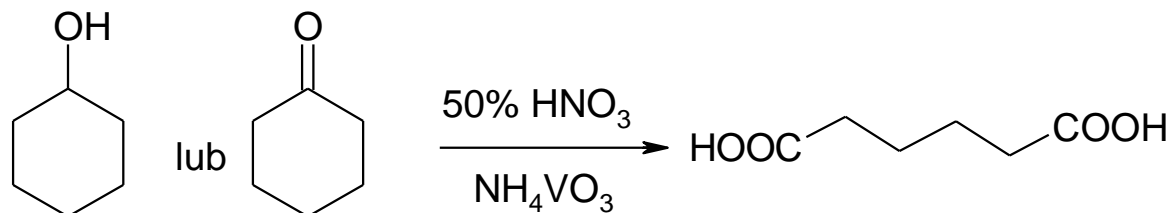


Utlenianie do pochodnych 1,2-dikarbonylowych

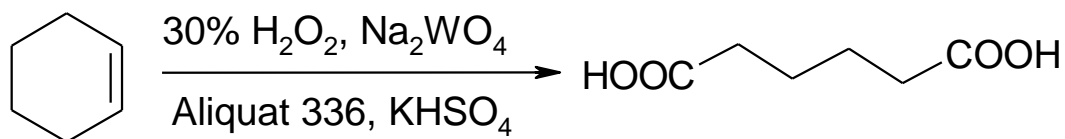


UTLENIANIE

Kwas azotowy ma bardzo silne właściwości utleniające, ale też chętnie wchodzi w reakcje nitrowania i estryfikacji. Jako utleniacz znalazł zastosowanie w otrzymywaniu alifatycznych kwasów dikarboksylowych z cyklicznych alkoholi i ketonów.



Nadtlenek wodoru znajduje coraz szersze zastosowanie w syntezie chemicznej, przede wszystkim z racji na to, że jest bezpieczny dla środowiska i chętnie wykorzystywany w „zielonej chemii”.

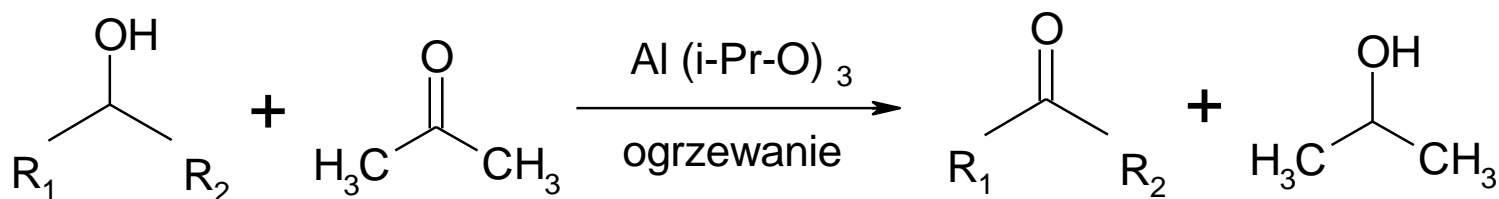


Aliquat 336 – katalizator PTC (chlorek trioktylometryloamoniowy)

Kwas adypinowy (1,6-heksanodiowy), którego otrzymywanie pokazują dwie powyższe metody, jest niezbędny w syntezie nylonu 6.6, tworzywa sztucznego otrzymywanego w reakcji w/w kwasu z 1,6-diaminoheksanem.

UTLENIANIE

Ważną rolę przy otrzymywaniu ketonów z alkoholi drugorzędowych odgrywa **UTLENIANIE OPPENAUERA**. W reakcji tej wykorzystuje się duży nadmiar molowy utleniacza, którym jest keton, pełniący również często rolę rozpuszczalnika. Powoduje to przesunięcie równowagi reakcji w pożądanym kierunku. Reakcja przebiega w obecności katalizatora, którym może być tri-izopropanolan glinu lub tri-tertbutanolan glinu.



Zastosowania:

