

**Reazioni di
Riduzione
ed
Ossidazione
di gruppi funzionali**

Reazioni redox nella chimica organica

Una processo di ossidazione (perdita di elettroni) è sempre accompagnato da un parallelo processo di riduzione (acquisto di elettroni).

Se un composto organico ha subito una ossidazione o una riduzione la somma dei numeri di ossidazione degli atomi di carbonio in esso presenti sarà diversa dalla somma dei numeri di ossidazione degli atomi di carbonio nel composto finale.

Esempio:



Sfruttando questa definizione è anche possibile caratterizzare lo stato di ossidazione dei diversi gruppi funzionali comunemente incontrati nei composti organici considerando il numero di ossidazione del carbonio presente in quel gruppo o anche il numero di eteroatomi che lo sostituiscono:

Lo stato di ossidazione aumenta

Stato di ossidazione:

numero di legami C-Z
(con Z = O, N o alogeno)

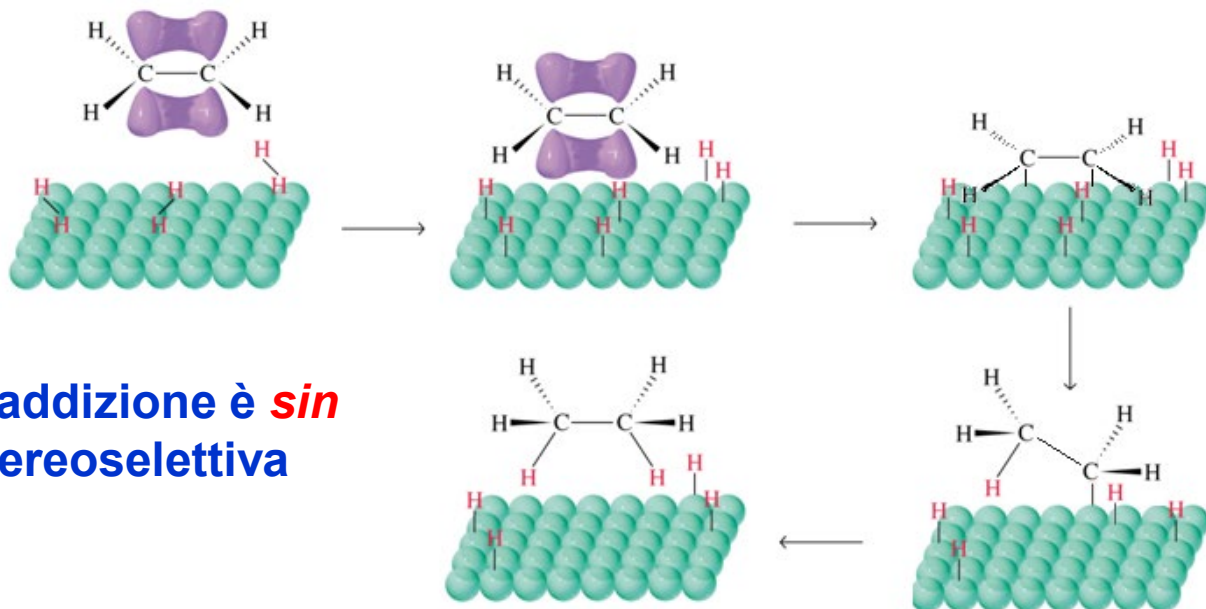
	0	1	2	3	4
	CH ₄	CH ₃ OH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HCH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HCOH} \end{array}$	O=C=O
		CH ₃ OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{COCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{OCOCH}_3 \end{array}$
			$\begin{array}{c} \text{NCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CNH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{OCNHCH}_3 \end{array}$
			$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3(\text{H}) \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{ClCCl} \end{array}$

Lo stato di ossidazione diminuisce

Riduzioni

Idrogenazioni catalitiche di legami multipli

Sono realizzate con idrogeno molecolare in presenza di un metallo di transizione, come **Pd**, **Pt** o **Ni** in polvere o supportato su materiale inerte (come carbonio o allumina). Sia l'idrogeno che il substrato insaturo sono inizialmente legati alla superficie del catalizzatore, dove successivamente i singoli atomi di idrogeno vengono trasferiti sugli atomi di carbonio, rilasciati uno alla volta:

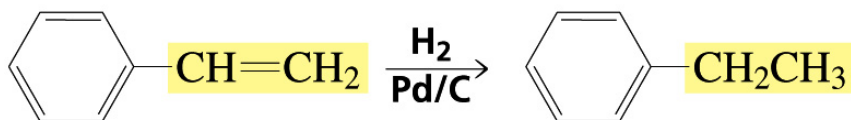
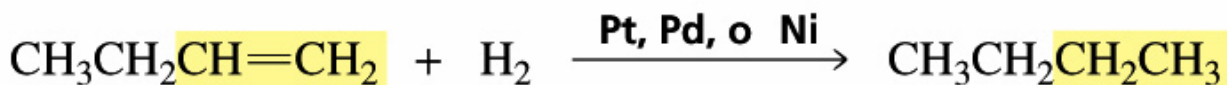


L'addizione è **sin** stereoselettiva

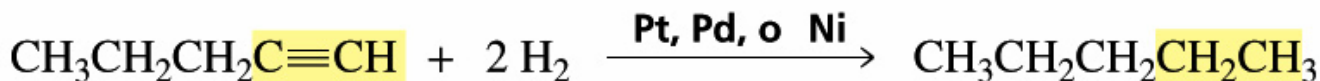
Riduzione di aromatici a cicloalcani



Riduzione di alcheni ad alcani



Riduzione di alchini ad alcani



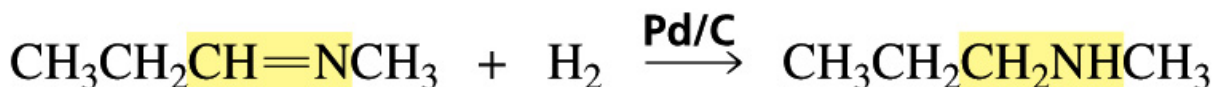
Riduzione di alchini ad alcheni cis

Usando il catalizzatore di Lindlar (Pd depositato su CaCO_3 modificato con sali di Pb) la riduzione si arresta dopo l'aggiunta di una sola mole di idrogeno per mole di alchino:

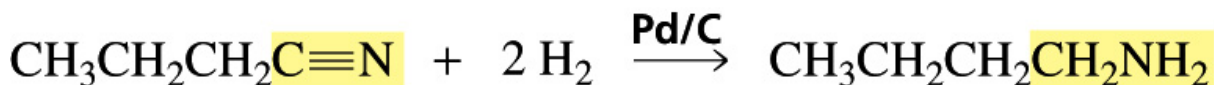


L'aggiunta è *sin* stereoselettiva e quindi si formano alcheni cis

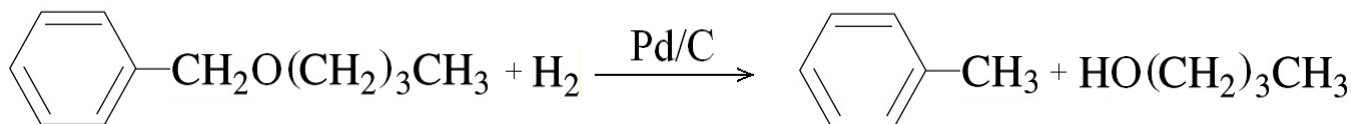
Riduzione di immine ad ammine secondarie



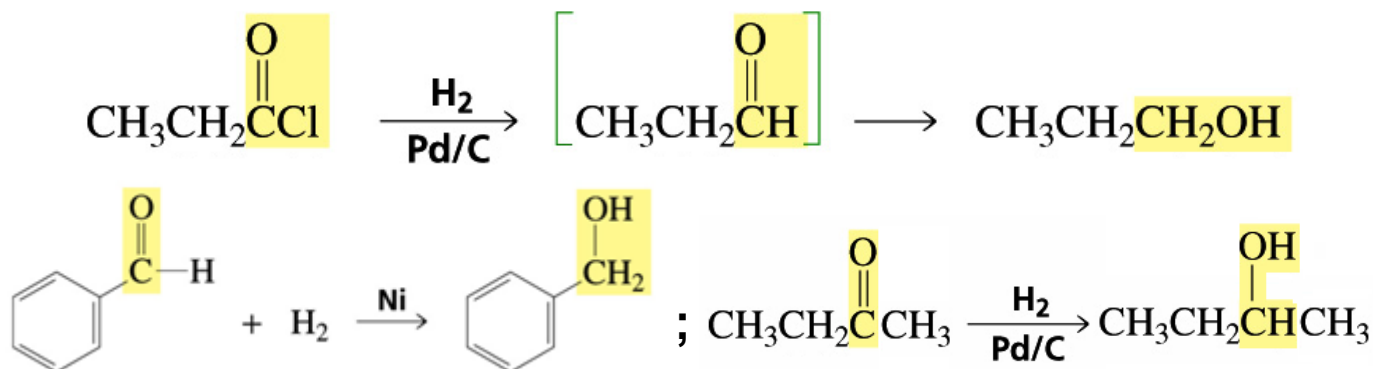
Riduzione di nitrili ad ammine primarie



Idrogenolisi di eteri benzilici



Riduzione di alogenuri acilici ed aldeidi ad alcoli primari e di chetoni ad alcoli secondari



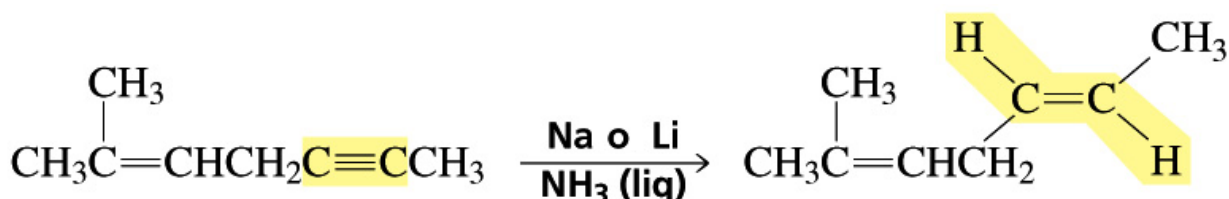
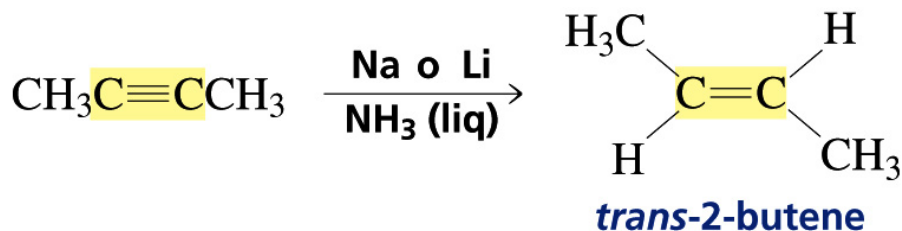
Riduzione di alogenuri acilici ad aldeidi



Acidi carbossilici, esteri ed ammidi non subiscono la riduzione catalitica.

Riduzione di tripli legami con metalli alcalini in ammoniaca

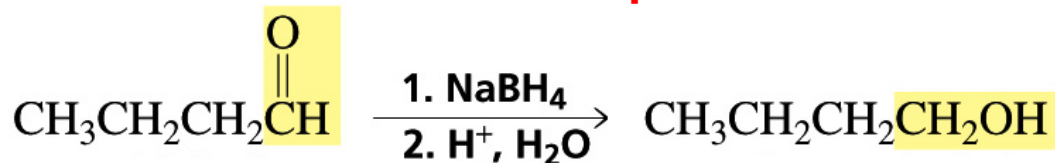
Riduzione di alchini ad alcheni trans



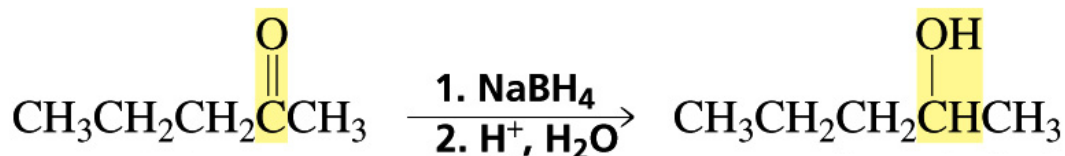
Riduzione di composti carbonilici con idruri metallici

Uso di NaBH₄

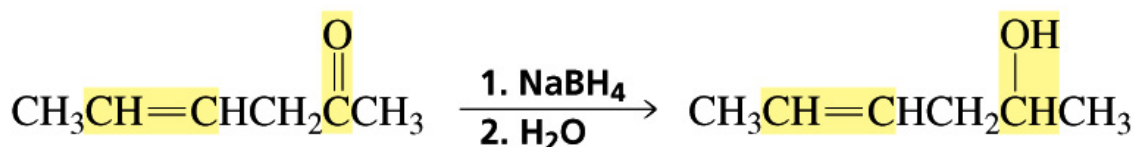
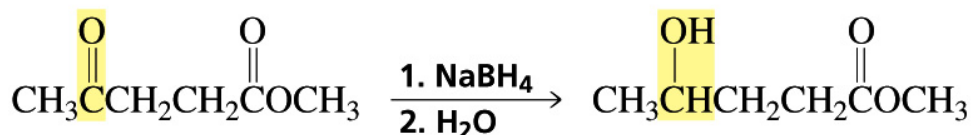
Riduzione di aldeidi ad alcoli primari



Riduzione di chetoni ad alcoli secondari



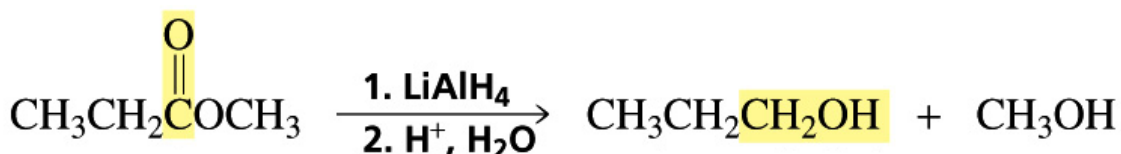
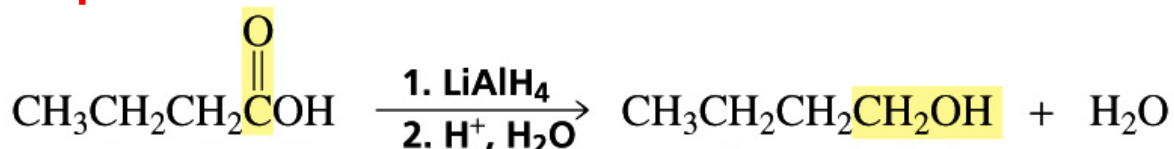
I doppi legami, così come gli acidi carbossilici e i suoi derivati, non sono ridotti:



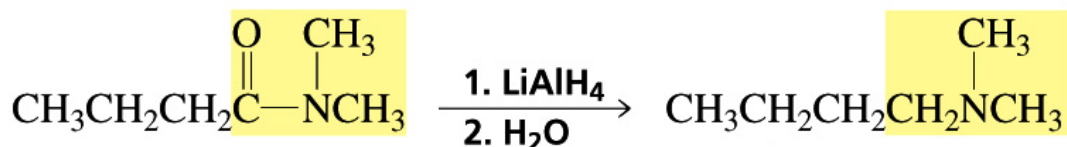
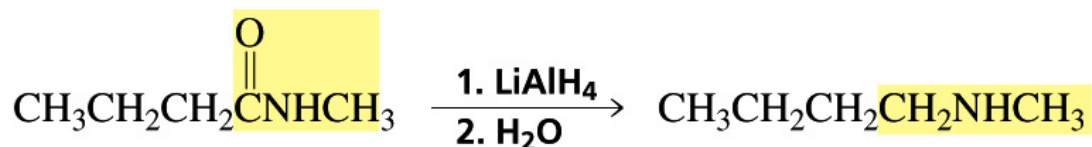
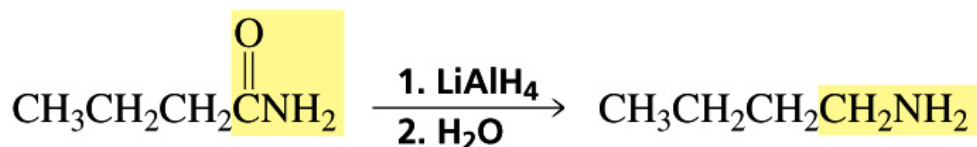
Uso di LiAlH₄

(usato con i composti non reattivi nei confronti di NaBH₄)

Riduzione di alogenuri acilici, acidi carbossilici ed esteri ad alcoli primari

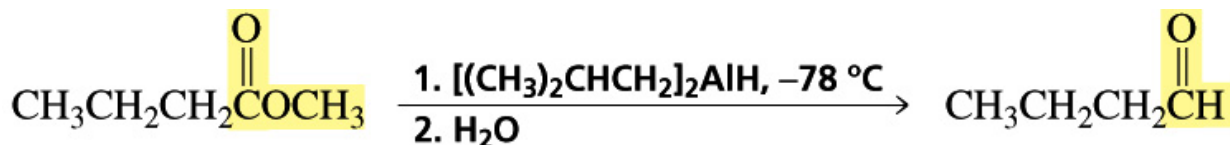
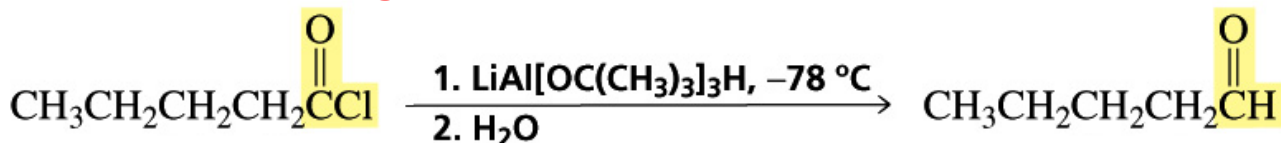


Riduzione di ammidi ad ammine primarie, secondarie e terziarie



Uso di $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{AlH}$ (diisobutilalluminio, DIBALH)

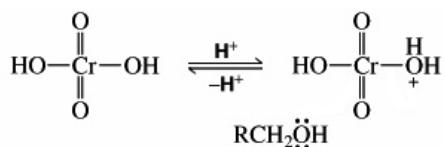
Riduzione di alogenuri acilici ed esteri ad aldeidi



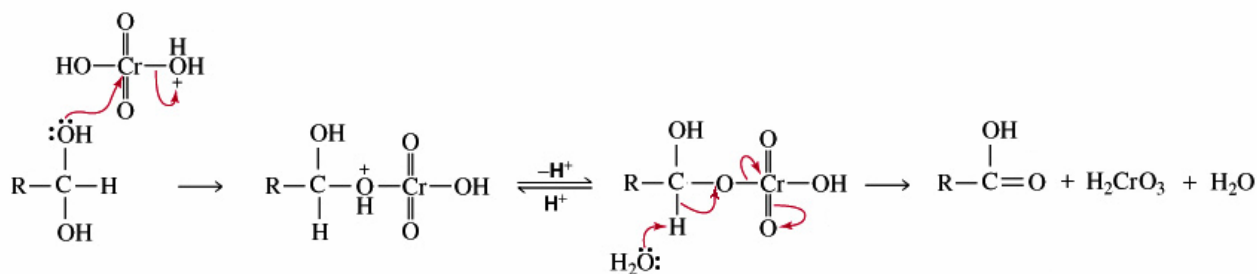
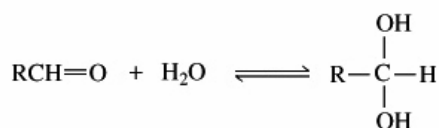
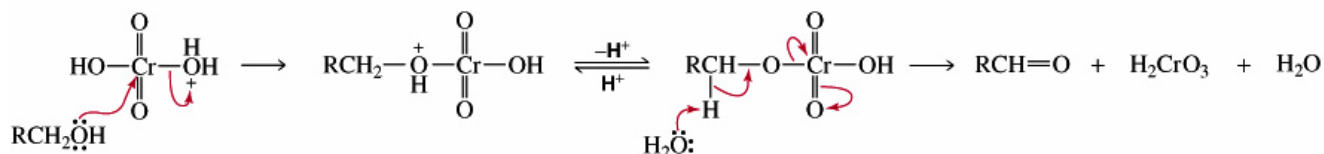
È necessario effettuare la riduzione a bassa temperatura e distruggere l'eccesso di idruro con H_2O prima di portare tutto a temperatura ambiente (solo intorno a questa temperatura l'intermedio tetraedrico espelle lo ione alcossido o l'alogenuro e forma l'aldeide).

Ossidazioni

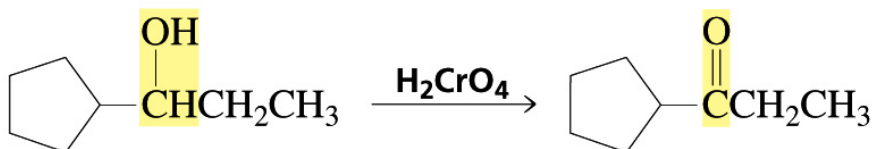
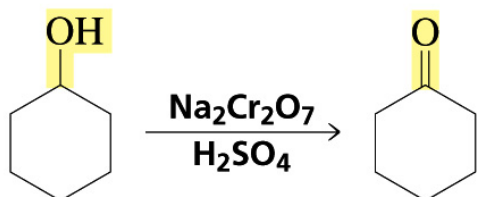
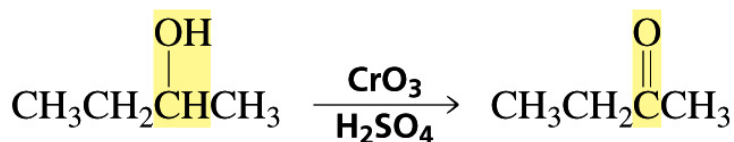
Ossidazione di alcoli con acido cromatico e suoi derivati (H_2CrO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 , PCC)



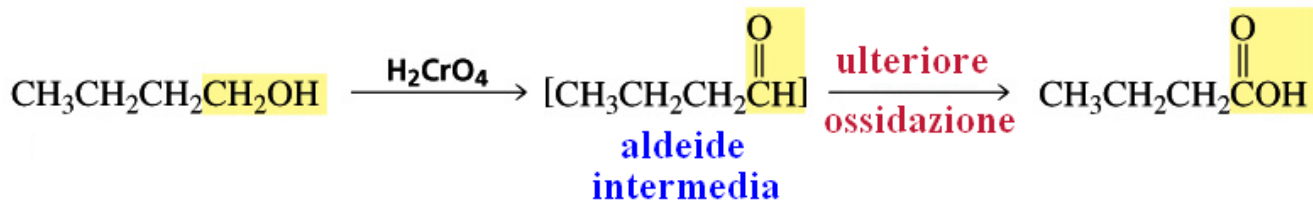
meccanismo



Ossidazione di alcoli secondari a chetoni

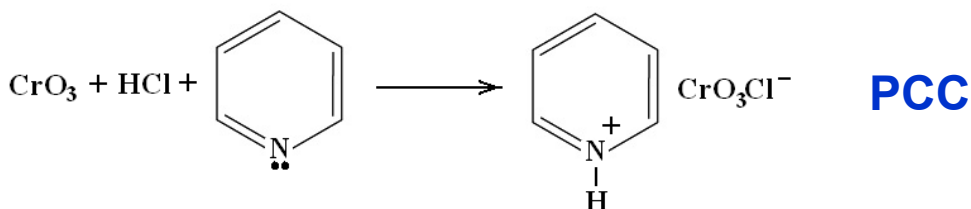


Ossidazione di alcoli primari ad acidi carbossilici

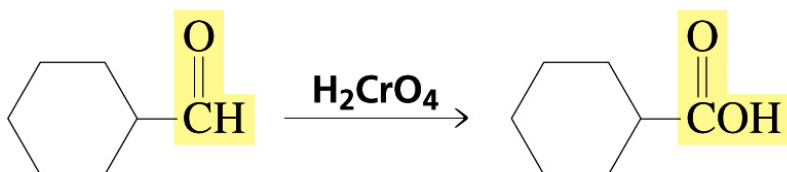
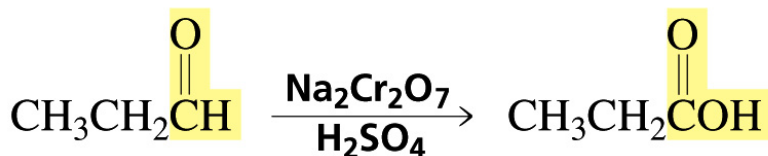


Ossidazione di alcoli primari ad aldeidi

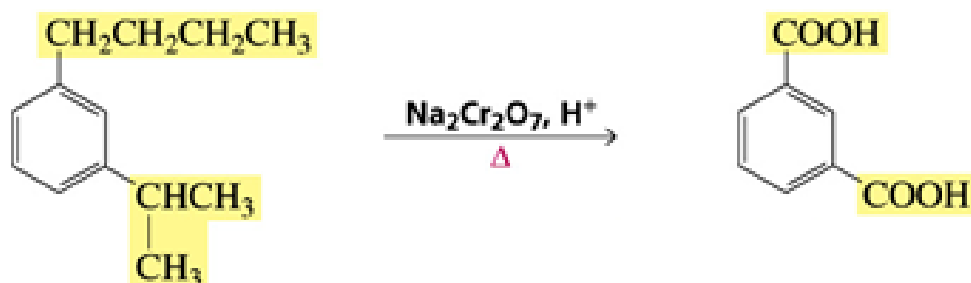
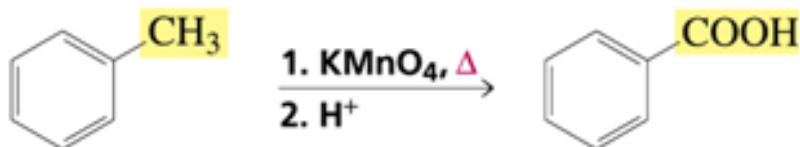
Occorre utilizzare come ossidante il clorocromato di piridinio (PCC). Questo si ottiene sciogliendo CrO_3 in HCl acquoso ed aggiungendo piridina fino a precipitazione del PCC:



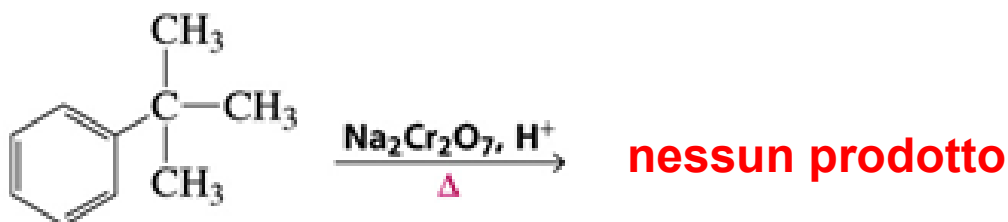
Ossidazione di aldeidi ad acidi carbossilici



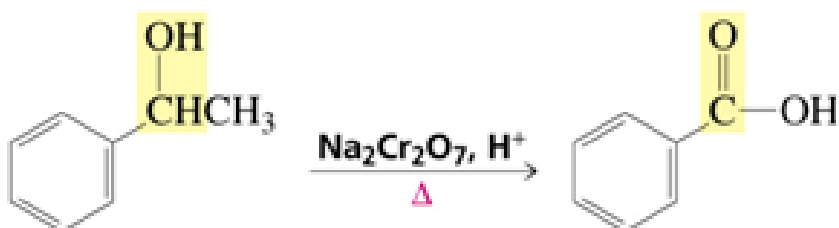
Ossidazione di alchilbenzeni ad acidi benzencarbossilici con permanganato o con acido cromico



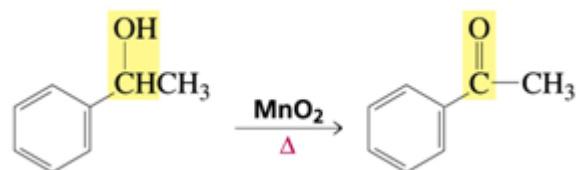
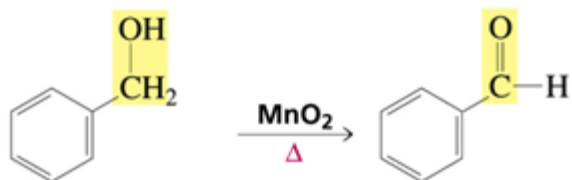
Nel meccanismo sembra sia implicata la formazione di carbocationi e/o radicali benzilici. A conferma di questo carboni benzilici quaternari non formano acidi benzoici:



Ossidazione di benzilalcoli ad acidi benzencarbossilici

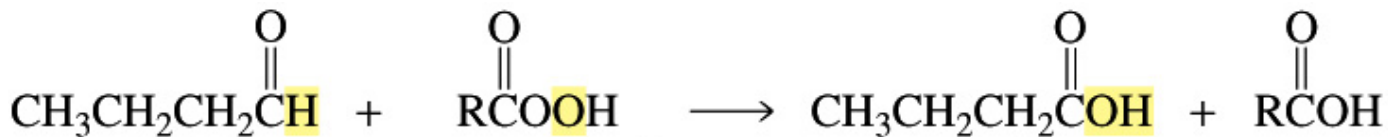


Ossidazione di benzilalcoli ad aldeidi e chetoni

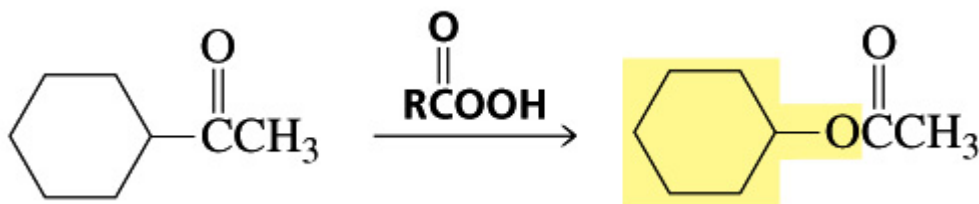


Ossidazioni con perossiacidi

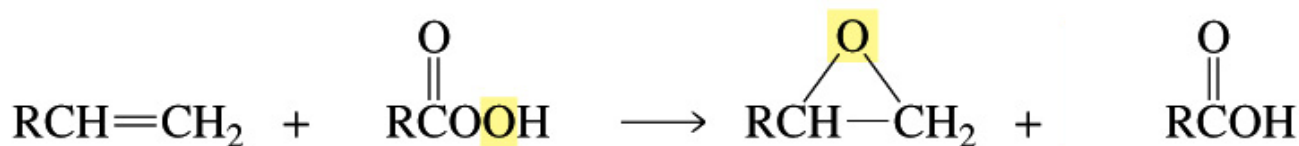
Ossidazione di aldeidi ad acidi carbossilici (trasposizione di Baeyer-Villiger)



Ossidazione di chetoni ad esteri (trasposizione di Baeyer-Villiger)

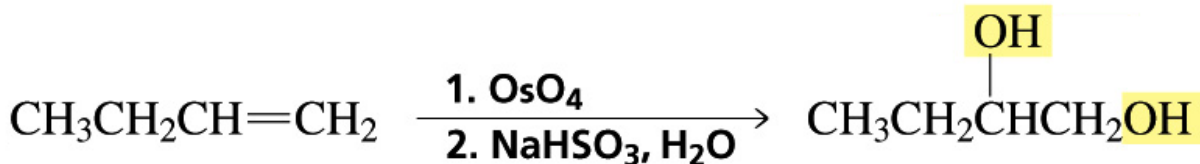
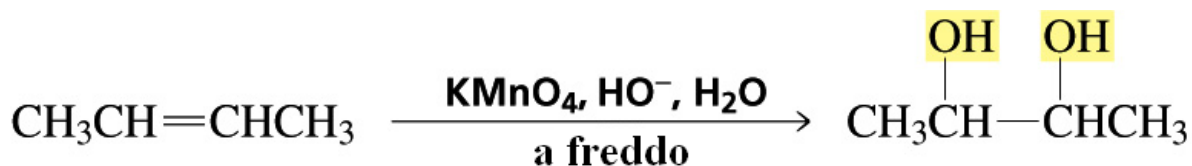


Ossidazione di alcheni ad epossidi

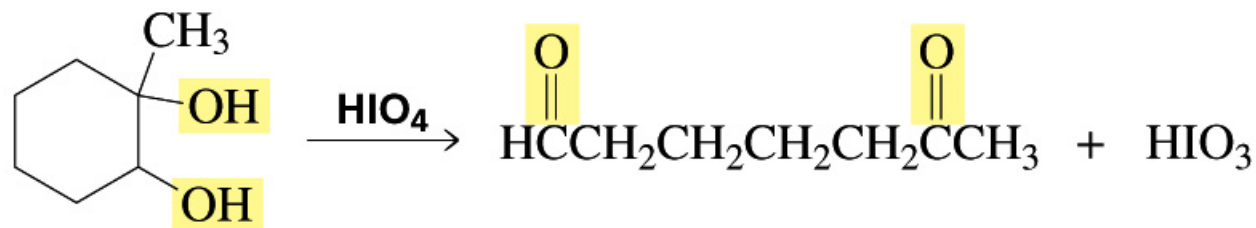


Idrossilazione di alcheni

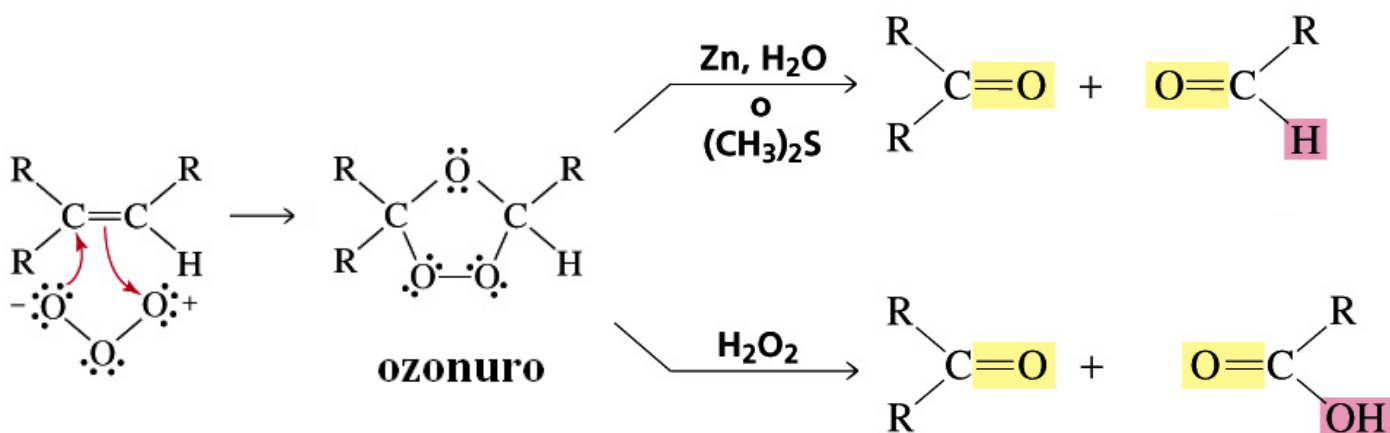
Ossidazione di alcheni a glicoli



Scissione ossidativa di glicoli con acido periodico



Scissione ossidativa di alcheni con ozono



Scissione ossidativa di alcheni con permanganato

