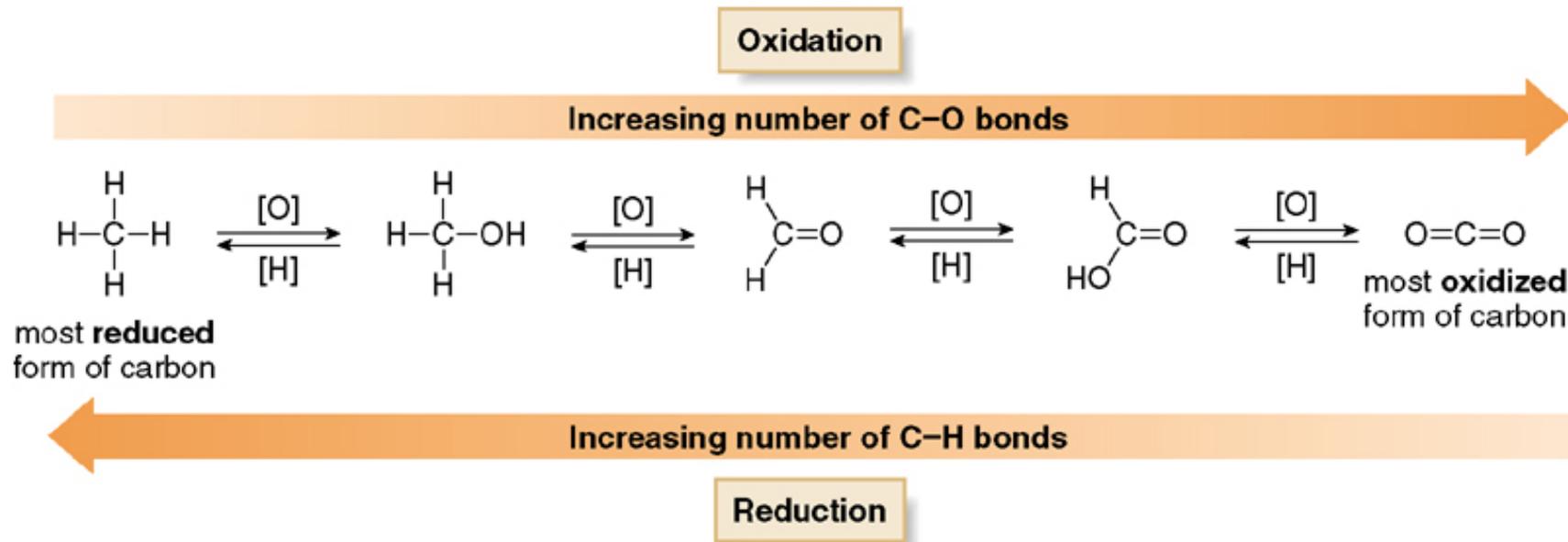


# Ossidazione e riduzione

- L'ossidazione consiste in un aumento del numero di legami C—Z (di solito legami C—O) o in una diminuzione del numero di legami C—H.
- La riduzione consiste in una diminuzione del numero di legami C—Z (di solito legami C—O) o in un aumento del numero di legami C—H.



Schema generale di ossidazione e di riduzione di un composto organico

# NUMERI DI OSSIDAZIONE

Il numero di ossidazione ( $n^{\text{ox}}$ ) è un numero (positivo, negativo o nullo, intero o frazionario) che rappresenta la carica assegnata arbitrariamente a un atomo. Esso è utile per capire se una determinata trasformazione implica anche un'ossidazione o una riduzione.

Per assegnare il numero di ossidazione a un atomo di carbonio di una molecola organica ci si basa sulla natura degli elementi legati:

Il legame con un altro atomo di carbonio conferisce al carbonio la carica **0**

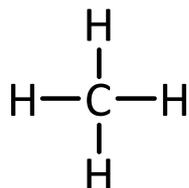
Il legame con un idrogeno, o con ogni altro elemento meno elettronegativo del carbonio, conferisce al carbonio la carica **-1**

Il legame con un ossigeno, un azoto, un alogeno, o con ogni altro elemento più elettronegativo del carbonio, conferisce al carbonio la carica **+1**

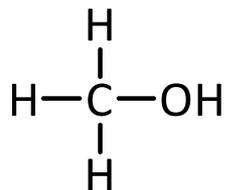
Nel caso di legami multipli, la carica formale conferita al carbonio dall'elemento legato viene moltiplicata per il numero dei legami.

# NUMERI DI OSSIDAZIONE

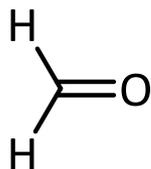
## ESEMPI



$$n^{\text{ox}}_{\text{C}} = 4 \times (-1) = -4$$

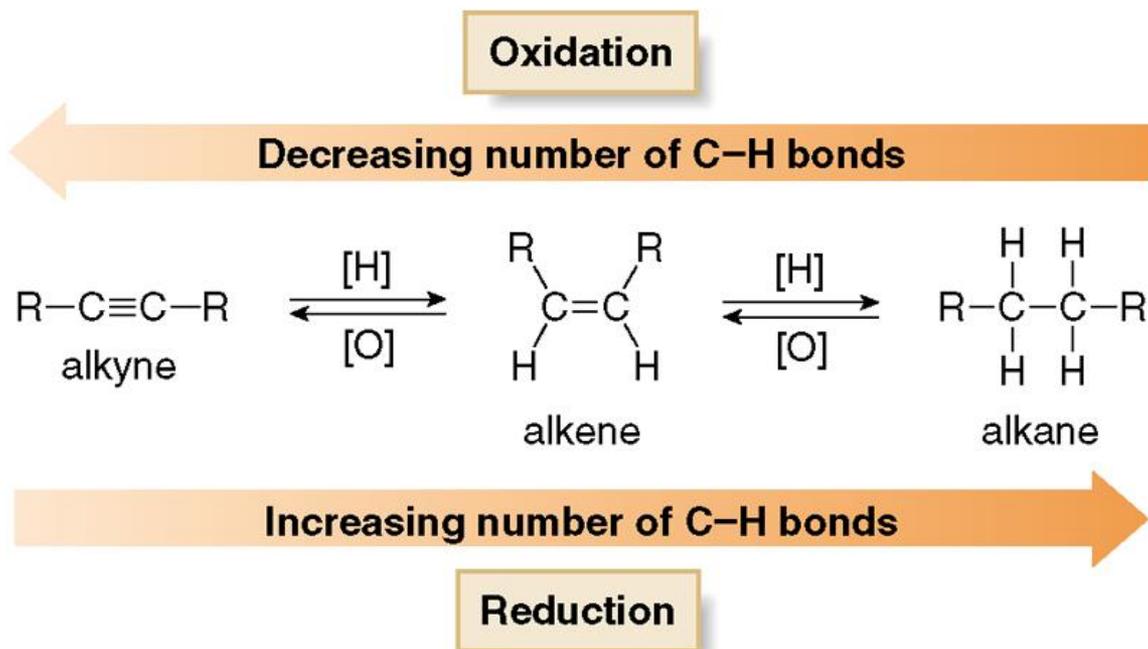


$$n^{\text{ox}}_{\text{C}} = 3 \times (-1) + (+1) = -2$$



$$n^{\text{ox}}_{\text{C}} = 2 \times (-1) + 2 \times (+1) = 0$$

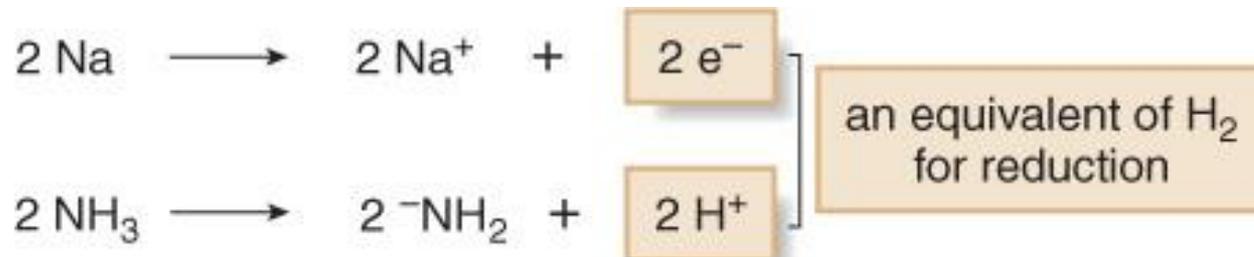
- A volte la stessa reazione di ossidazione o di riduzione coinvolge due atomi di carbonio, in questo caso deve essere considerata la variazione netta del numero di legami C—H o C—Z .
- **La trasformazione di un alchino ad alchene, o quella di un alchene ad alcano sono esempi di riduzione, perchè in ciascun processo sono addizionati due nuovi legami C—H al prodotto di partenza.**



Esistono tre tipi di riduzioni.

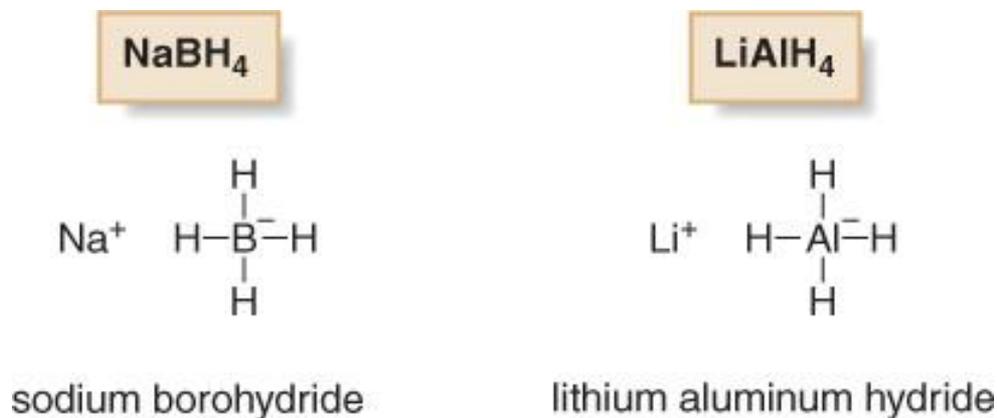
## Agenti riducenti

1. L'agente riducente più semplice è  $H_2$  molecolare. Riduzioni di questo tipo sono condotte in presenza di un catalizzatore metallico.
2. Un secondo modo è l'aggiunta ad un substrato di due protoni e due elettroni, cioè  $H_2 = 2H^+ + 2e^-$ .
  - Riduzioni di questo tipo usano metalli alcalini come sorgente di elettroni e ammoniaca liquida come sorgente di protoni.
  - Queste sono dette **riduzioni con metallo in soluzione**.

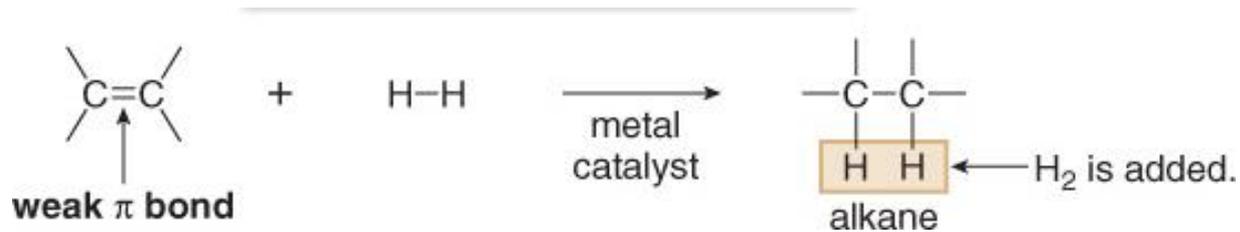


3. Il terzo modo per aggiungere  $\text{H}_2$  è l'aggiunta di un idruro ( $\text{H}^-$ ) e di un protone ( $\text{H}^+$ ).

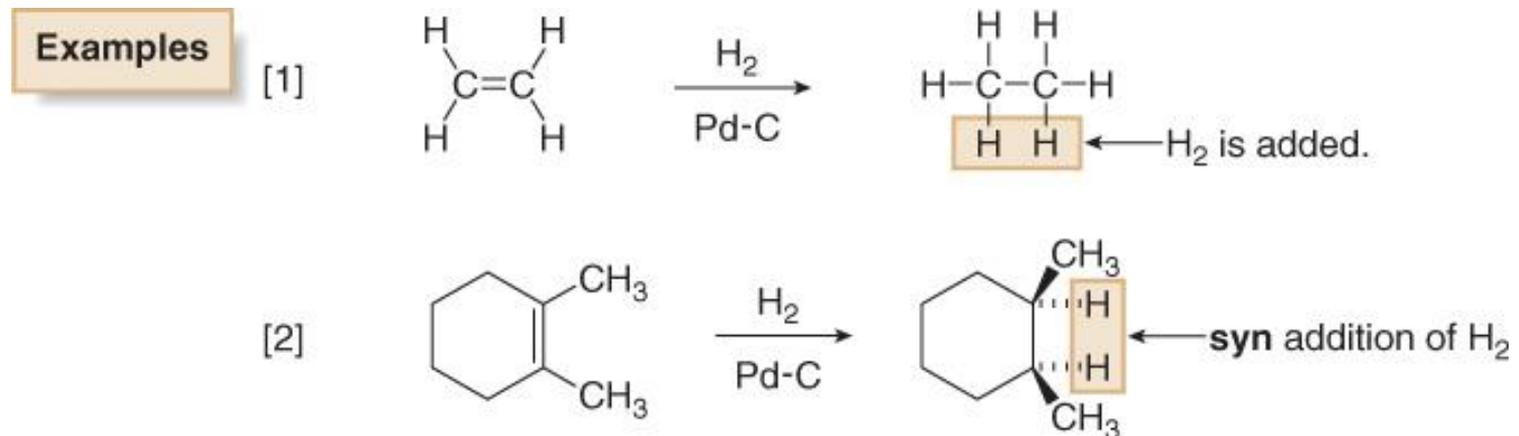
- I più comuni agenti riducenti contengono un atomo di idrogeno legato al boro o all'alluminio. Esempi sono il sodio boroidruro ( $\text{NaBH}_4$ ) e il litio alluminio idruro ( $\text{LiAlH}_4$ ).
- $\text{NaBH}_4$  e  $\text{LiAlH}_4$  cedono  $\text{H}^-$  al substrato, mentre il protone è fornito da  $\text{H}_2\text{O}$  o da un alcol.



# Riduzione degli alcheni

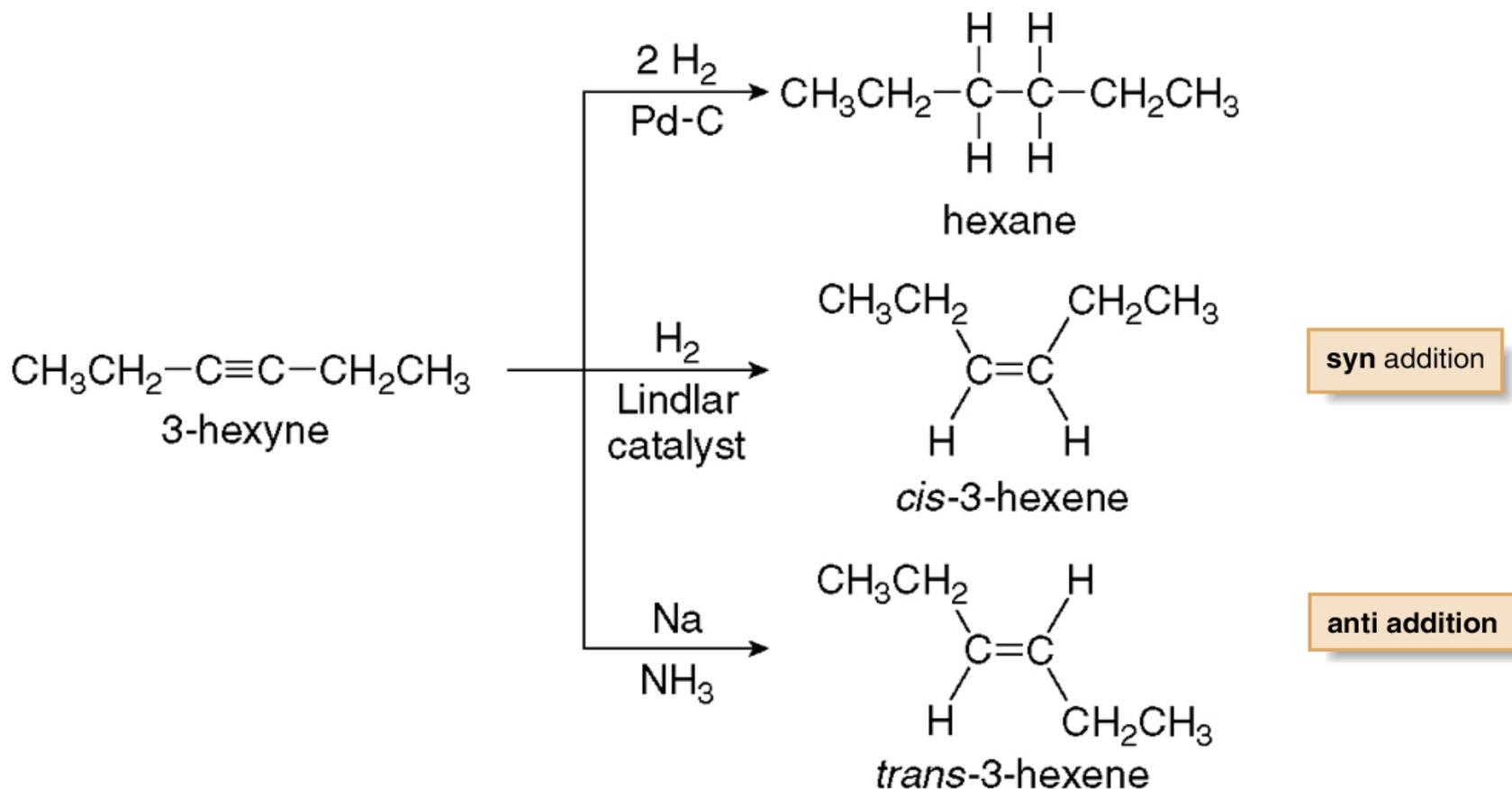


- L'addizione di H<sub>2</sub> avviene solo in presenza di un catalizzatore metallico, e perciò è detta **idrogenazione catalitica**.
- Il catalizzatore è formato da un metallo, **generalmente Pd, Pt, o Ni**, adsorbito su un solido inerte finemente suddiviso, tipo carbone.
- L'addizione di H<sub>2</sub> si verifica in *sin*.



## Riduzione degli alchini

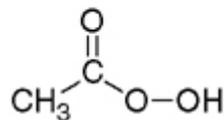
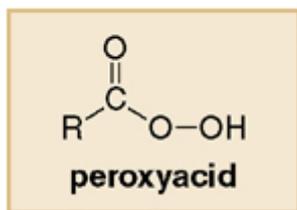
- Ci sono tre modi diversi in cui gli atomi di  $H_2$  vengono addizionati al triplo legame:



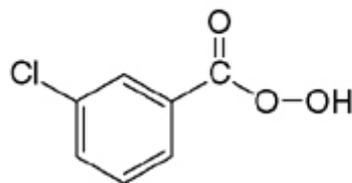
# Agenti ossidanti

- **Ci sono due categorie principali di agenti ossidanti:**
  - 1. Reagenti che contengono un legame ossigeno-ossigeno**
  - 2. Reagenti che contengono un legame metallo-ossigeno**

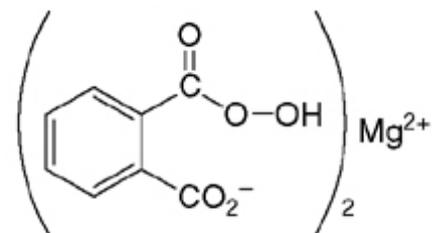
Gli agenti ossidanti contenenti un legame O—O includono  $O_2$ ,  $O_3$  (ozono),  $H_2O_2$  (perossido di idrogeno),  $(CH_3)_3C-O-OH$  (*tert*-butil idroperossido), e perossiacidi. I **perossiacidi (o peracidi)** hanno formula generale  $RCO_3H$ .



peroxyacetic acid



*meta*-chloroperoxybenzoic acid  
mCPBA

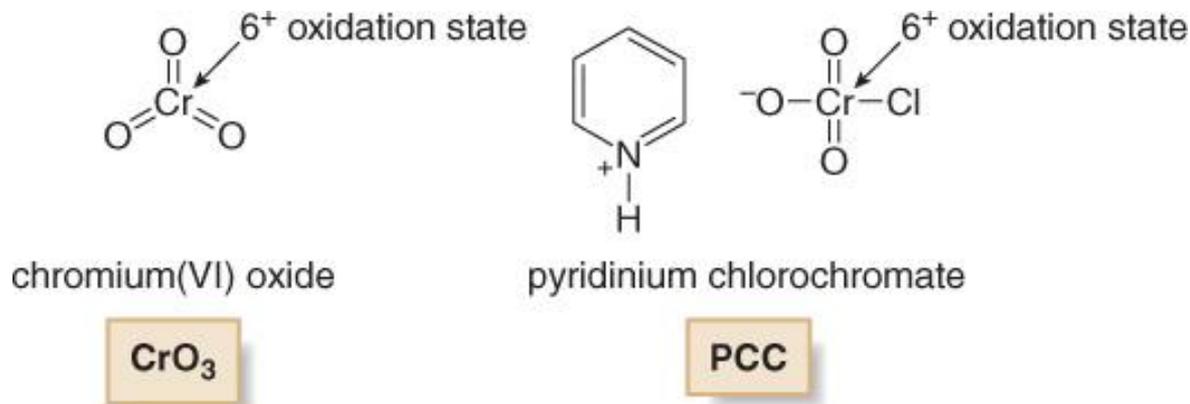


magnesium monoperoxyphthalate  
MMPP

*Tutti questi reagenti contengono un legame O-O che si rompe durante l'ossidazione*

**I più comuni agenti ossidanti con legami metallo-ossigeno contengono o cromo +6 (sei legami Cr—O) o manganese +7 (sette legami Mn—O).**

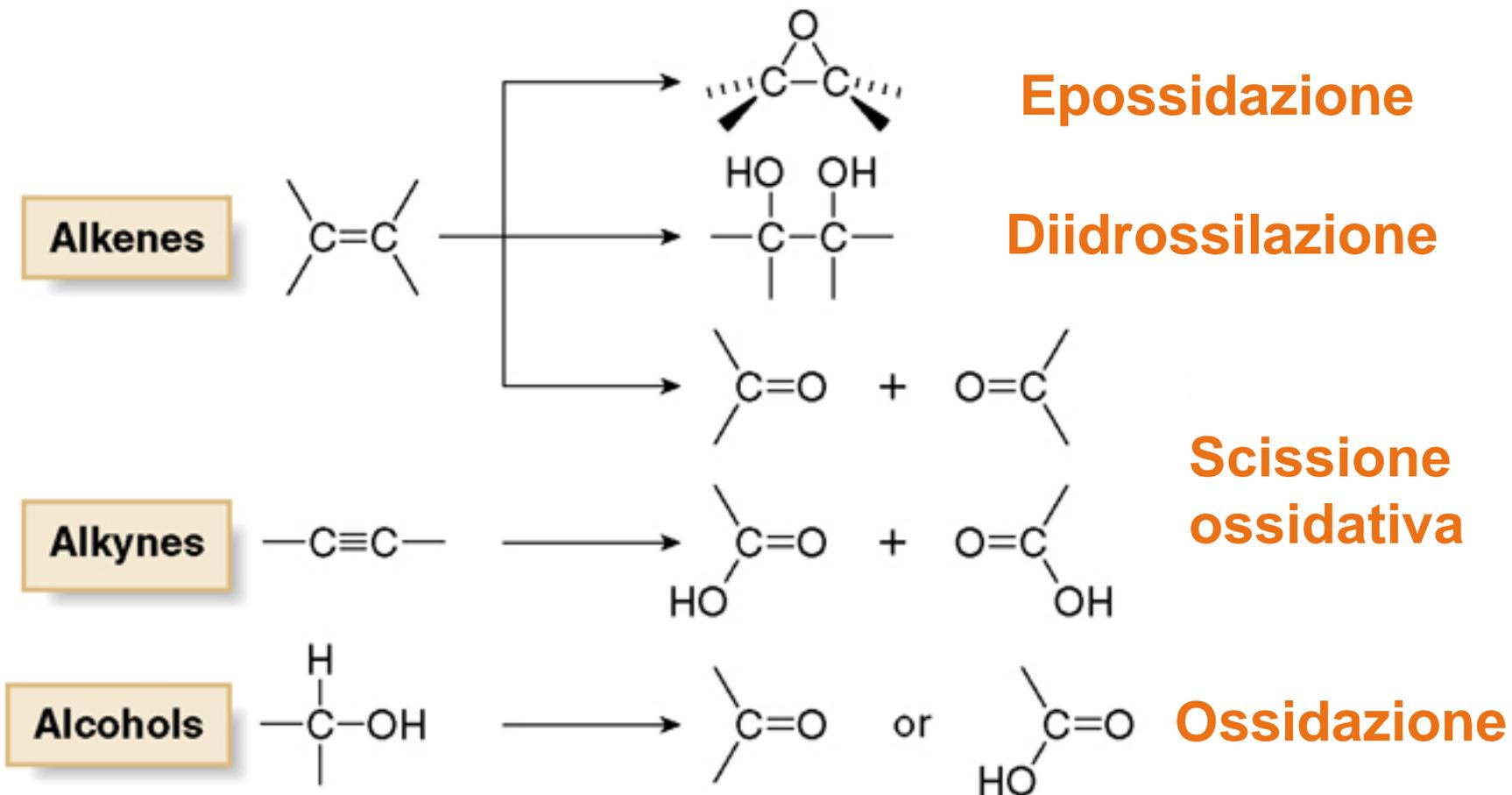
Comuni reagenti al  $\text{Cr}^{6+}$  includono  $\text{CrO}_3$  e dicromato di sodio o potassio ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  e  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Questi reagenti sono ossidanti energici che vengono usati in presenza di soluzioni acquose molto acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ). Il clorocromato di piridinio (PCC), solubile nei solventi organici alogenati, può essere usato anche in assenza di acidi forti ed è uno degli ossidanti al  $\text{Cr}^{6+}$  più selettivi.



**Il reagente più comune al  $\text{Mn}^{7+}$  è  $\text{KMnO}_4$  (permanganato di potassio), un ossidante energetico solubile in acqua.**

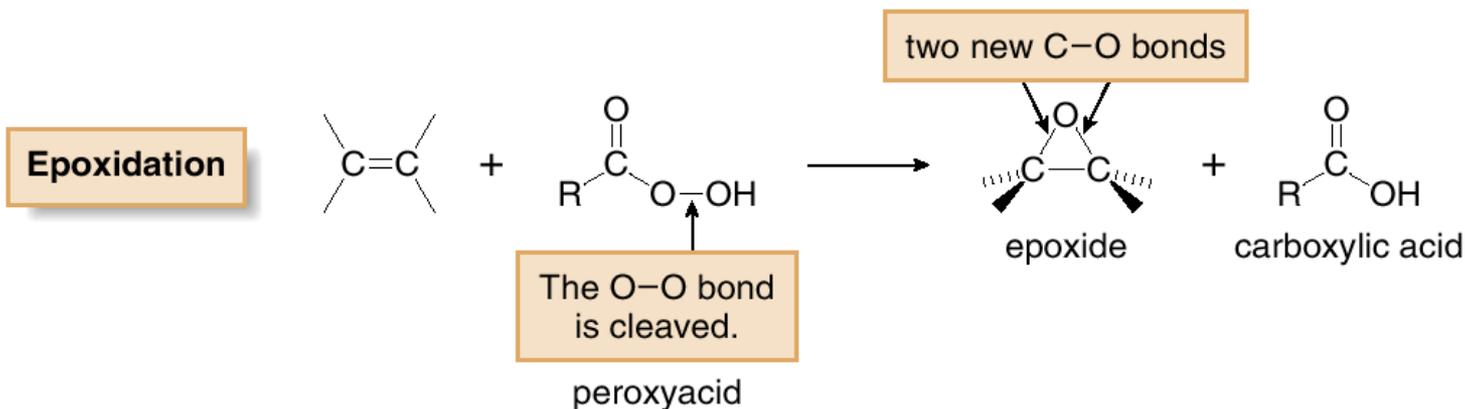
**Altri agenti ossidanti che contengono metalli comprendono  $\text{OsO}_4$  (tetrossido di osmio) e  $\text{Ag}_2\text{O}$  [ossido di argento (I)].**

# Ossidazione degli alcheni, degli alchini e degli alcoli

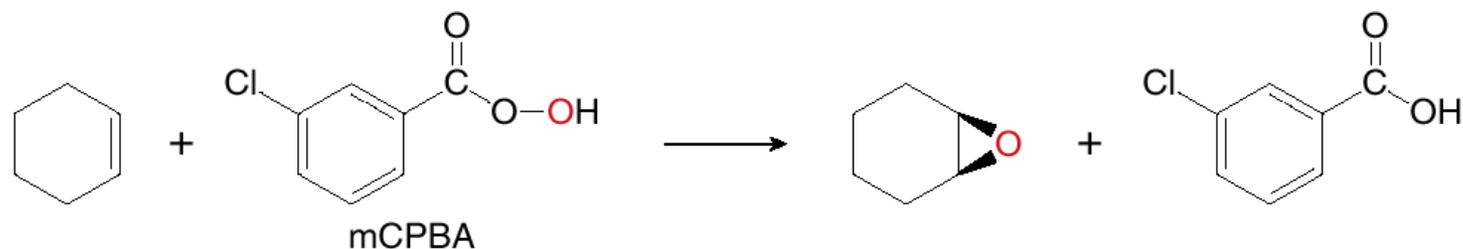
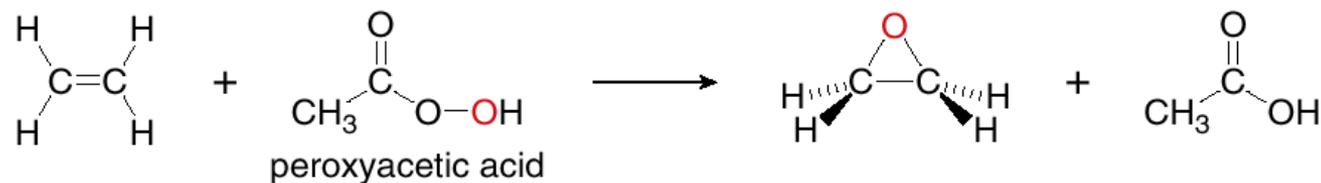


# Epossidazione

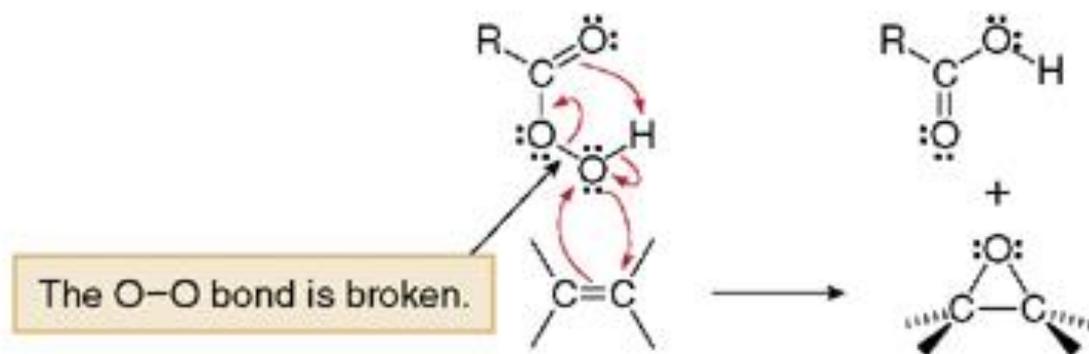
- L'**epossidazione** consiste nell'aggiunta di un solo atomo di ossigeno a un alchene per formare un epossido.
- L'eossidazione viene di solito realizzata con un peracido.



## Examples



**One step** All bonds are broken or formed in a single step.



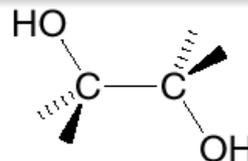
# Diidrossilazione

- **La diidrossilazione** è l'aggiunta di due gruppi ossidrilici a un doppio legame, con formazione di un 1,2-diolo o glicole.
- A seconda del tipo di reagente, i due nuovi gruppi OH possono essere aggiunti da parti opposte (aggiunta *anti*) o dalla stessa parte (aggiunta *syn*) del doppio legame.

## Dihydroxylation—General reaction



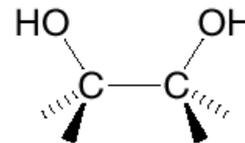
## Stereochemistry



**anti** addition product

2 OH's added on **opposite** sides of the C=C

or

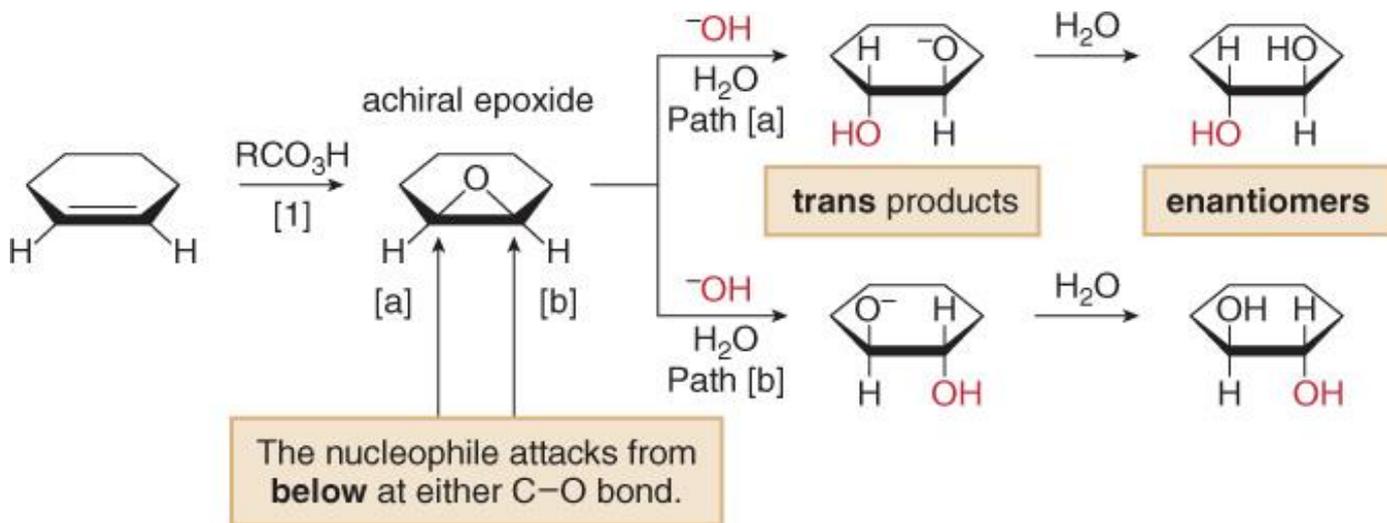
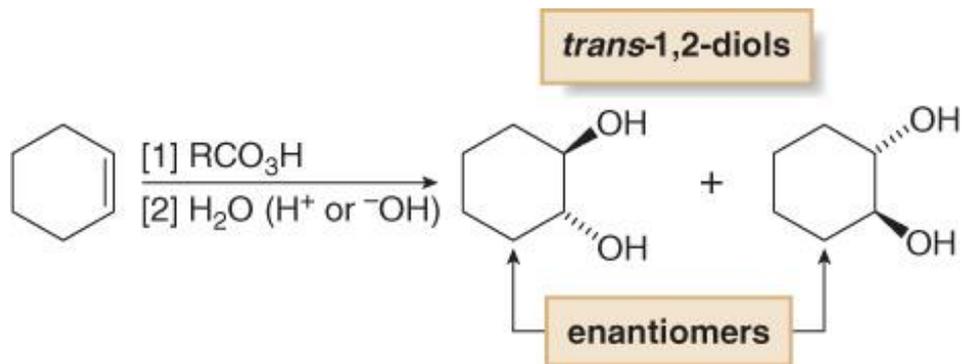


**syn** addition product

2 OH's added on the **same** side of the C=C

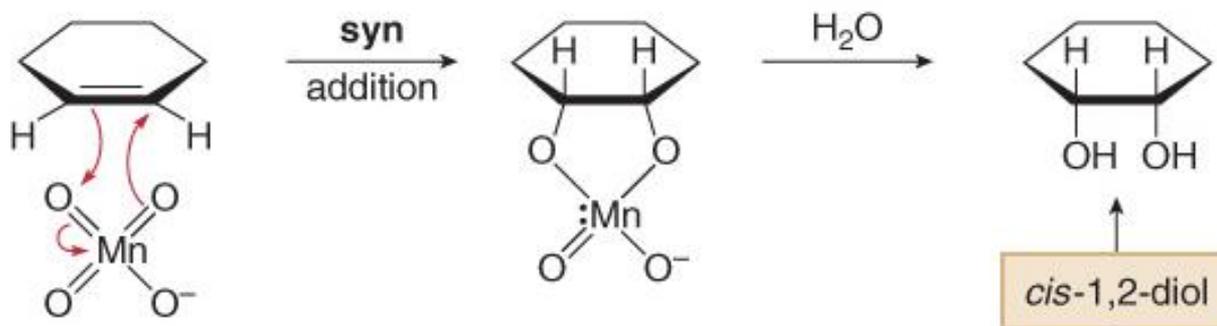
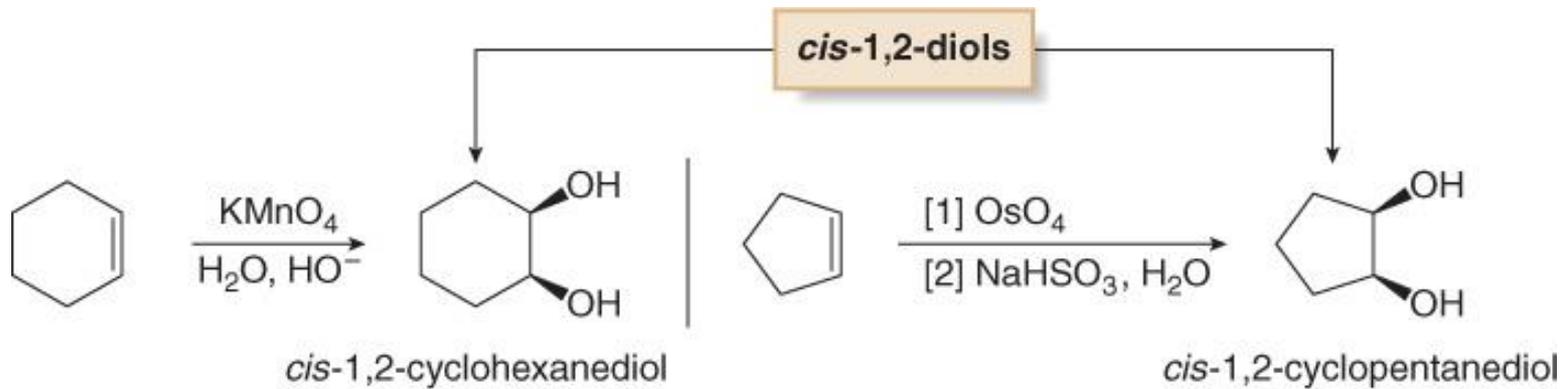
# Diidrossilazione anti

- La diidrossilazione anti procede in due stadi: (1) epossidazione, (2) apertura dell'anello con  $^-OH$  o  $H_3O^+$ .



# Diidrossilazione *syn*

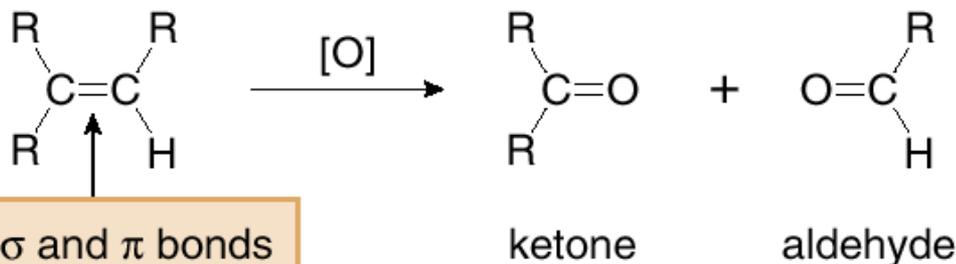
- La diidrossilazione *syn* si verifica quando un alchene è trattato con  $\text{KMnO}_4$  o con  $\text{OsO}_4$ .



# Scissione ossidativa degli alcheni

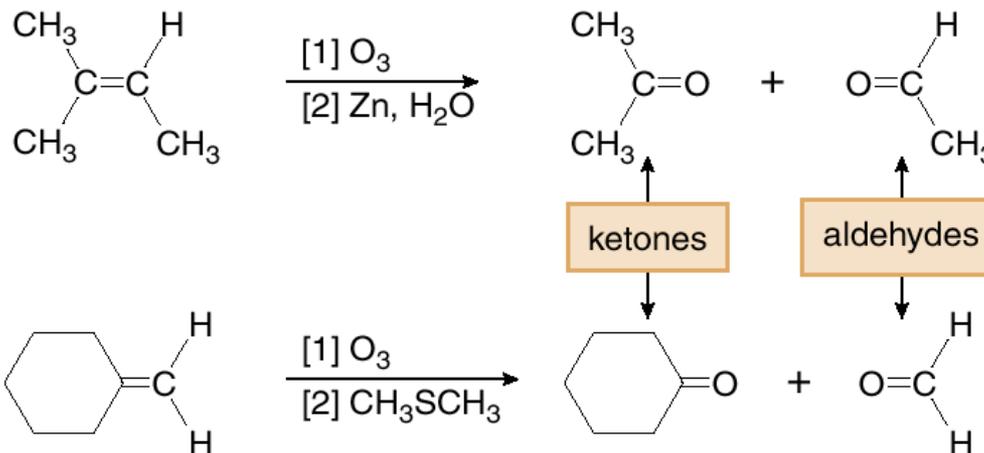
- La scissione ossidativa di un alchene comporta la rottura di entrambi i legami  $\sigma$  e  $\pi$  del doppio legame, con formazione di due gruppi carbonilici. La scissione con ozono ( $O_3$ ) è chiamata **ozonolisi**.

Oxidative cleavage



The  $\sigma$  and  $\pi$  bonds are broken.

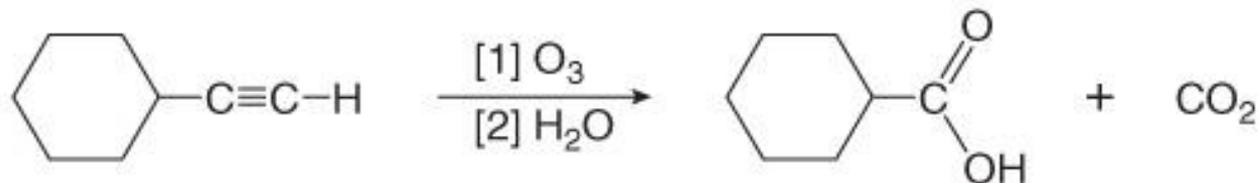
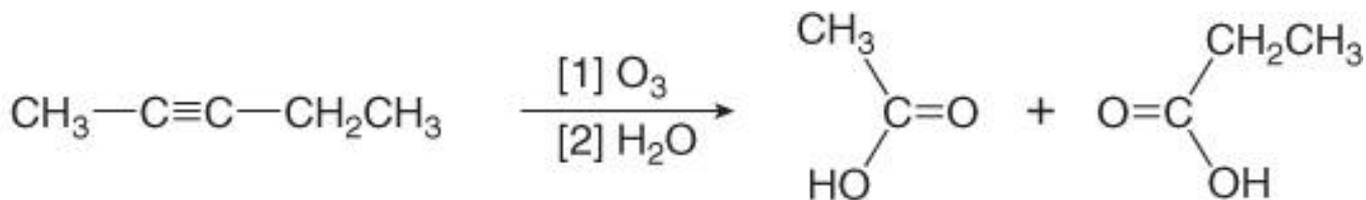
Examples



## Scissione ossidativa degli alchini

- Gli alchini subiscono la scissione ossidativa del legame  $\sigma$  e dei due legami  $\pi$ .
- Gli alchini interni sono ossidati ad acidi carbossilici (RCOOH).
- Gli alchini terminali danno luogo ad acidi carbossilici e  $\text{CO}_2$  dal legame C—H ibridato  $sp$ .

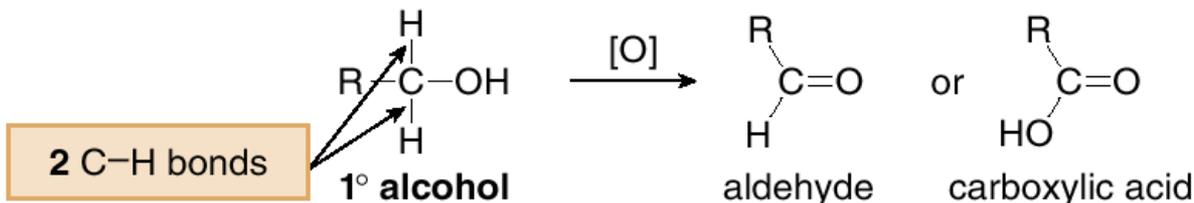
### Examples



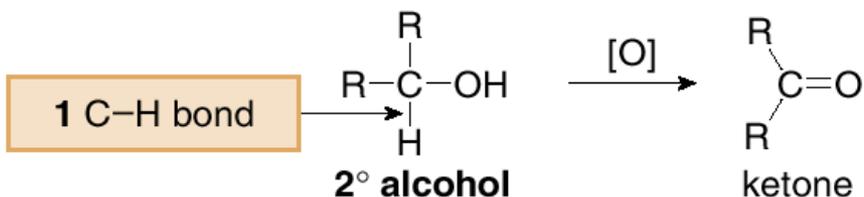
# Ossidazione degli alcoli

• **Gli alcoli sono ossidati a una varietà di composti carbonilici.**

- **1° Alcohols** are oxidized to either **aldehydes** or **carboxylic acids** by replacing either one or two C–H bonds by C–O bonds.



- **2° Alcohols** are oxidized to **ketones** by replacing the one C–H bond by a C–O bond.



- **3° Alcohols** have **no H atoms on the carbon with the OH group**, so they are not easily oxidized.

