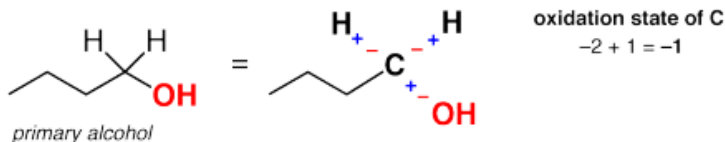
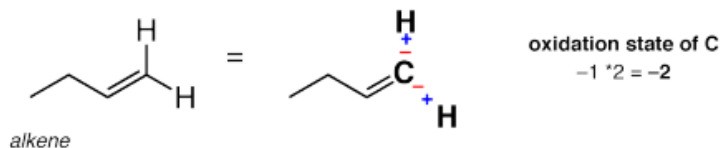
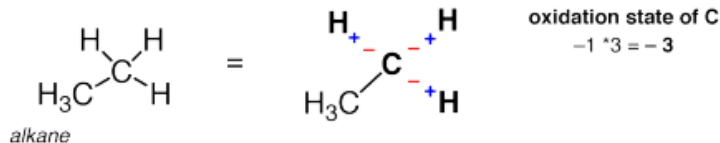
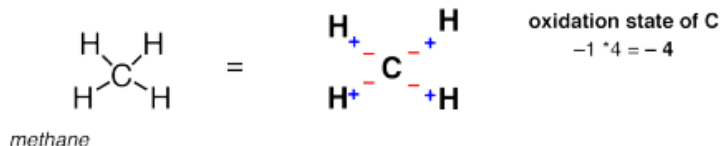


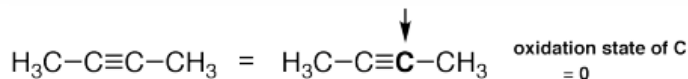
Lo stato di ossidazione del carbonio nei composti organici



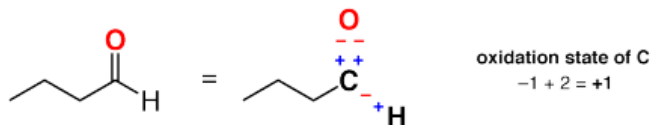
1) Lo stato di ossidazione di un carbonio in una molecola organica è definito in base alla differenza di elettronegatività con gli atomi ad esso legati
(**F** > **O** > **N, Cl** > **Br** > **C** > **H** > **B**)

- 2) Ogni legame tra C e un altro C non altera lo stato di ossidazione del carbonio
3) Ogni legame con H o atomi meno elettronegativi diminuisce lo stato di ossidazione (-1)
4) Ogni legame con atomi più elettronegativi aumenta lo stato di ossidazione (+1)

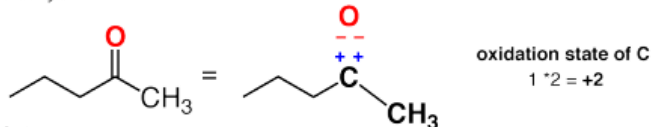
Lo stato di ossidazione del carbonio nei composti organici



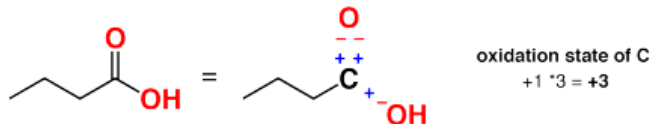
alkyne



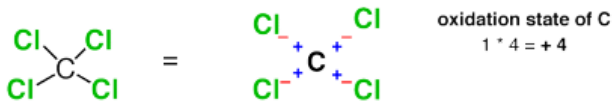
aldehyde



ketone



carboxylic acid

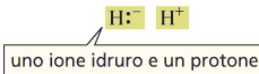
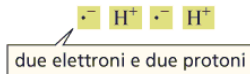
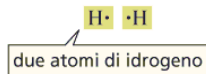


carbon tetrachloride

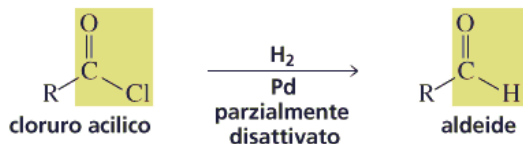
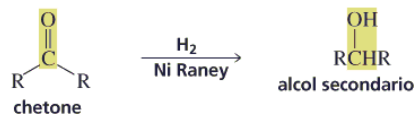
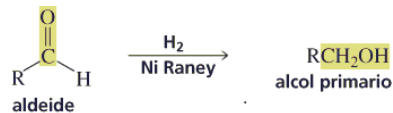
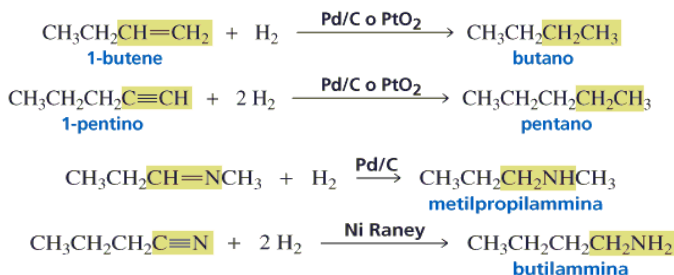
Reazioni di riduzione: 1) l'idrogenazione catalitica

La riduzione, intesa formalmente come addizione di idrogeno H_2 , può avvenire di fatto in tre maniere diverse

componenti di $H:H$



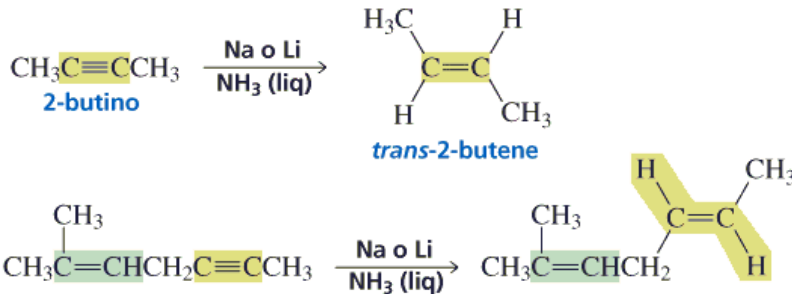
Le reazioni di idrogenazione catalitica comportano somma di atomi di idrogeno



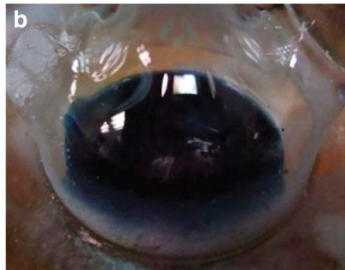
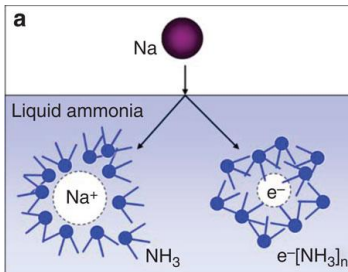
Riduzione di **Rosenmund**:
aldeidi da alogenuri acilici con
catalizzatori disattivati (Pd su BaSO_4)

Reazioni di riduzione: 2) dissoluzione metallica in ammoniaca liquida

La reazione comporta trasferimento sequenziale di elettroni e protoni.



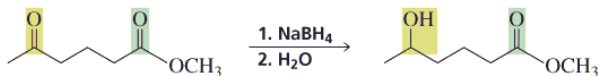
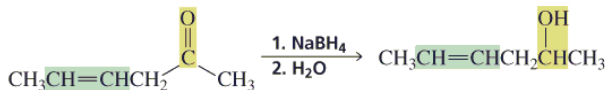
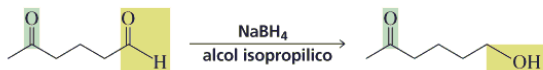
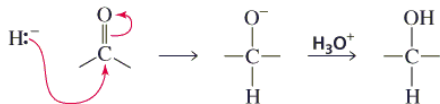
Da alchini si formano alcheni trans



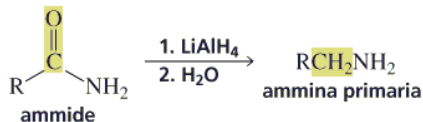
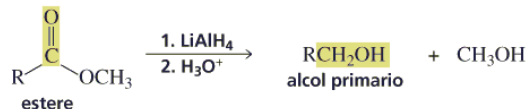
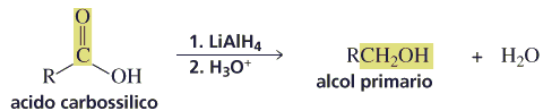
Il colore blu è dovuto agli elettroni solvatati

Reazioni di riduzione: 3) idruri metallici complessi

La reazione comporta trasferimento sequenziale di ioni idruro e protoni.



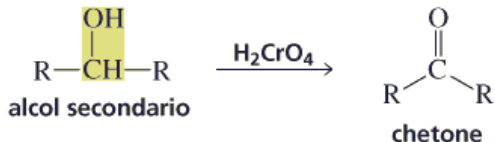
composti carbonilici \rightarrow alcoli;
ammidi \rightarrow ammine



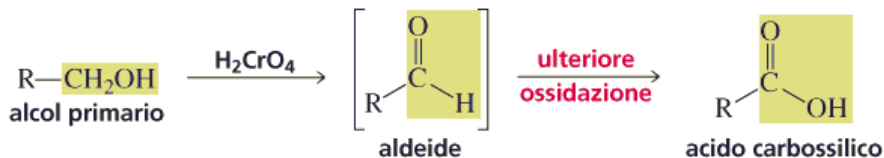
Il sodio boridruro riduce bene aldeidi e chetoni e si può usare in **acqua o alcol**. Utile per riduzioni **chemoselettive** di un gruppo in presenza di altri

Per ridurre derivati degli acidi carbossilici occorrono idruri complessi di litio e alluminio, molto più reattivi (**solventi aprotici**)

Ossidazione di alcoli

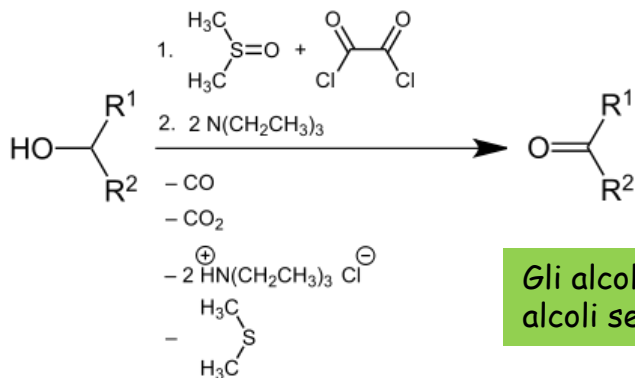


Gli alcoli si ossidano con acido cromico H_2CrO_4 (da anidride cromica o dicromato di sodio in acidi-reagente di Jones)

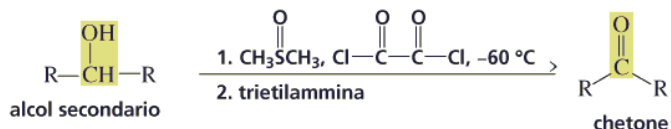
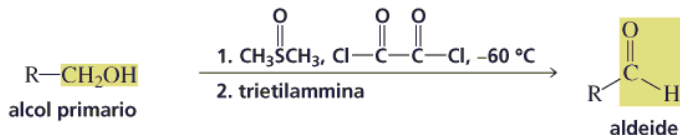


Gli alcoli primari con H_2CrO_4 si ossidano ad aldeidi e poi ad acidi. Per fermare la reazione si usano ossidanti blandi in ambiente **anidro** (le aldeidi si ossidano nella forma idrata). Es. anidride cromica in piridina (reagente di Sarett)

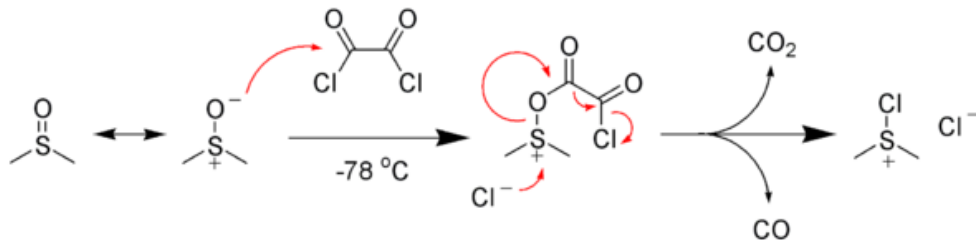
Ossidazione controllata di alcoli con dimetilsolfossido-cloruro di ossalile-trietilammina (ossidazione di Swern)



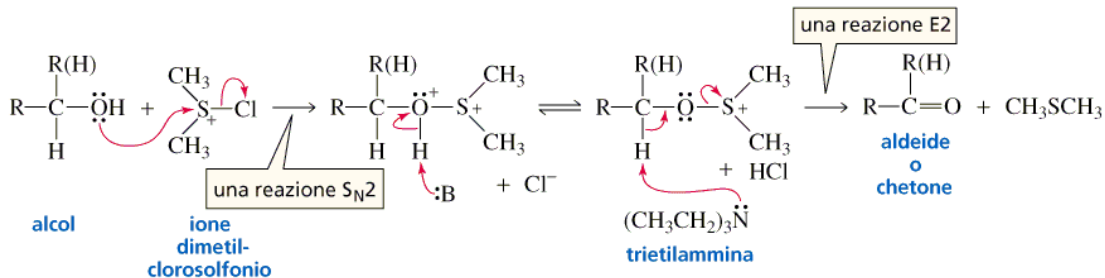
Gli alcoli primari si ossidano ad aldeidi, gli alcoli secondari a chetoni



Ossidazione di Swern: meccanismo



L'ossidante effettivo è il catione **dimetilclorosolfonio** prodotto dalla reazione del cloruro di ossalile con DMSO



Verifica

-Come si assegna lo stato di ossidazione formale di un carbonio in un composto organico ? Quali sono i tre tipi di reazioni di riduzione?

-Come si effettua la riduzione di Rosenmund e qual è lo scopo sintetico ?

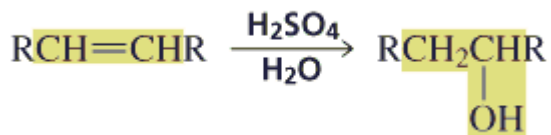
-Qual è la specie riducente effettiva nelle riduzioni con metalli in ammoniacca liquida ? Quali prodotti si ottengono dagli alchini ?

-Come procedono le riduzioni con idruri metallici complessi ? Quale idruro consente riduzioni chemoselettive ?

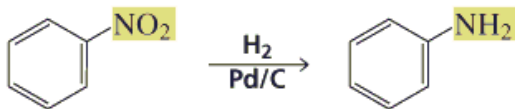
-Come si ossidano gli alcoli a carbonili ? Quali condizioni o reagenti consentono di arrestare l'ossidazione degli alcoli primari ad aldeidi ?

-Come si effettua l'ossidazione di Swern degli alcoli ? Qual è l'ossidante effettivo ?

Ossidazioni e riduzioni: alcuni casi particolari

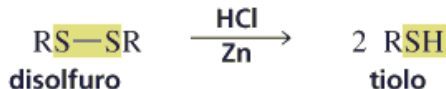


L'idratazione di un alchene è un processo che comporta la somma di ossigeno ad un carbonio e la somma di idrogeno all'altro, nel complesso non c'è né ossidazione né riduzione



nitrobenzene

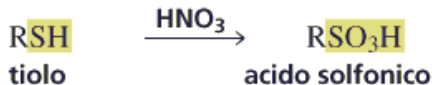
riduzione



disolfuro

tiolo

riduzione



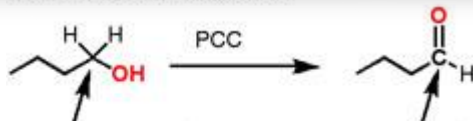
tiolo

acido solfonico

ossidazione

Lo stato di ossidazione del carbonio nei composti organici

Oxidations and reductions

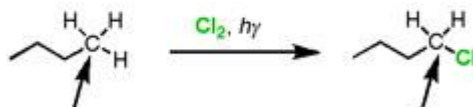


oxidation state of C: -1

oxidation state of C: $+1$

bond broken: C-H
bond formed: C-O

oxidation state of carbon has become more **positive** by 2
this is an oxidation!

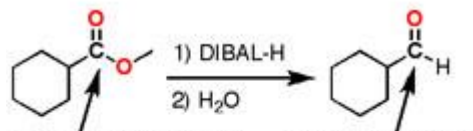


oxidation state of C: -3

oxidation state of C: -1

bond broken: C-H
bond formed: C-Cl

oxidation state of carbon has become more **positive** by 2
this is an oxidation!

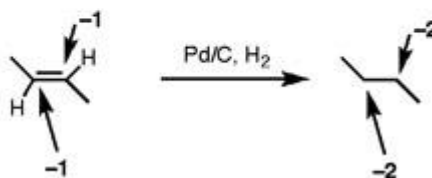


oxidation state of C: $+3$

oxidation state of C: $+1$

bond broken: C-O
bond formed: C-H

oxidation state of carbon has become more **negative** by 2
this is a reduction!



bond broken: C-C
bond formed: C-H (2)

oxidation state of carbons have **each** become more **negative** by 1
this is also a reduction!