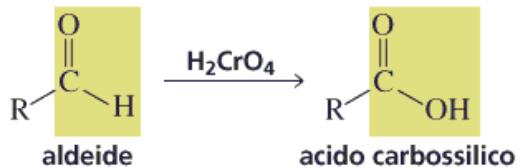
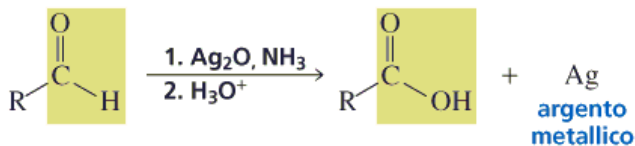


Ossidazione di aldeidi e chetoni- il reattivo di Tollens

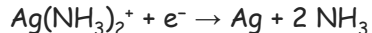


Le aldeidi si ossidano più facilmente degli alcoli primari e danno acidi carbossilici con acido cromico acquoso H_2CrO_4 (la reazione procede attraverso l'idrato dell'aldeide o gem-diolo)

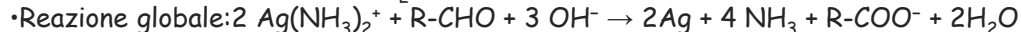


Ossido di argento in ammoniaca acquosa (reattivo di Tollens) converte aldeidi in acidi.

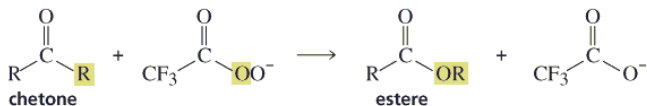
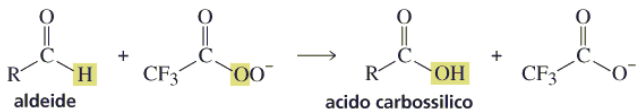
• Semireazione di riduzione:



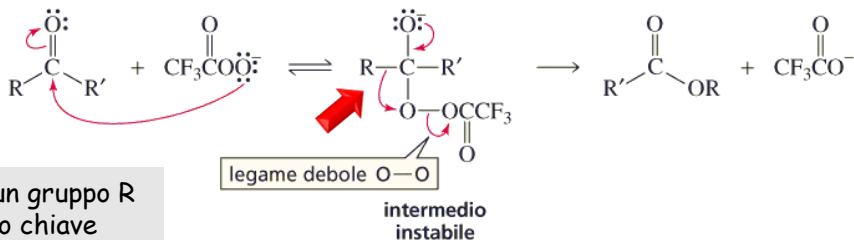
• Semireazione di ossidazione:



Ossidazione di aldeidi e chetoni con perossiacidi- l'ossidazione di Baeyer-Villiger

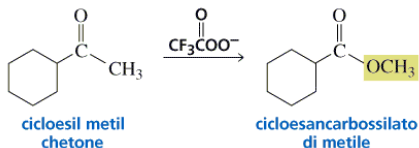


Le aldeidi si ossidano ad
acidi, i chetoni ad ESTERI

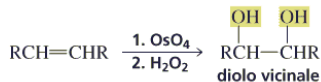


La MIGRAZIONE di un gruppo R
del chetone è lo stadio chiave

Ordine di migrazione **terz-alchile** >
sec-alchile/fenile > **primario** > **metile**

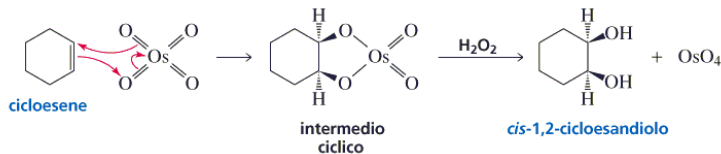


Ossidazione di alcheni ad 1,2-dioli (vicinali) con tetrossido di osmio/perossido di idrogeno. Scissione ossidativa dei dioli con acido periodico

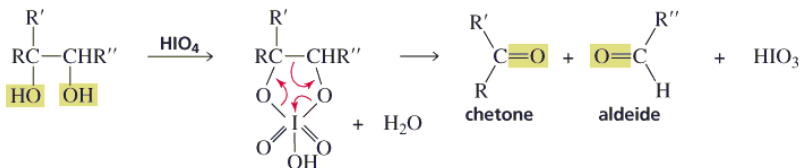


L'addizione è stereospecifica *cis*

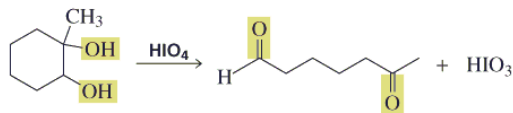
MECCANISMO DI FORMAZIONE DEI DIOLI *CIS*



Il perossido di idrogeno riossida l'osmio rigenerando il tetrossido (si usa in quantità catalitiche)



La reazione porta a scissione ossidativa del legame C-C



L'estere ciclico dell'acido periodico (I= +7) si forma per perdita di acqua e si libera acido iodico (I= +5)

La scissione ossidativa degli alcheni con ozono (O_3): generazione di composti carbonilici

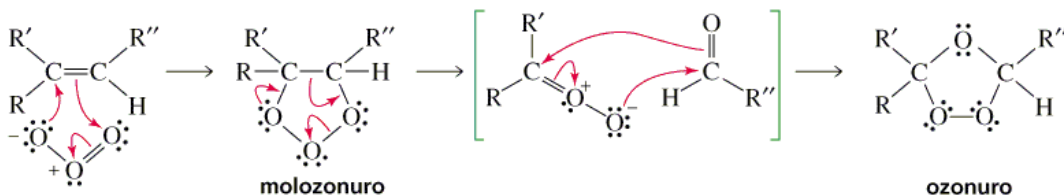


strutture di risonanza dell'ozono



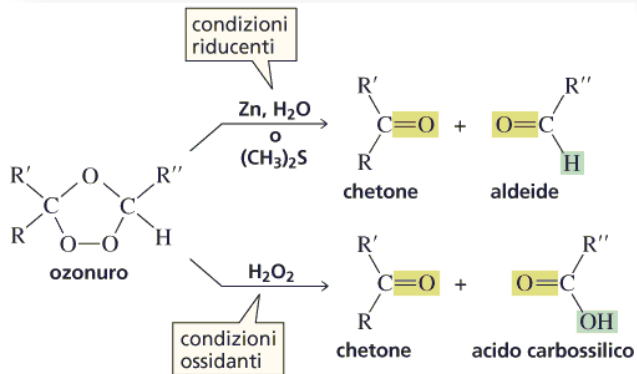
Si generano intermedi
detti molozonuri e ozonuri
che si decompongono per
dare i composti carbonilici

MECCANISMO DI FORMAZIONE DELL'OZONURO



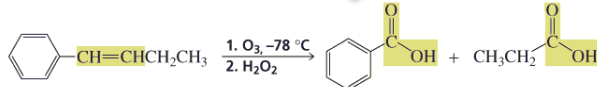
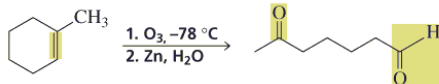
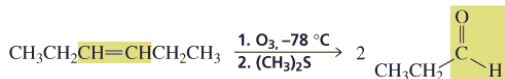
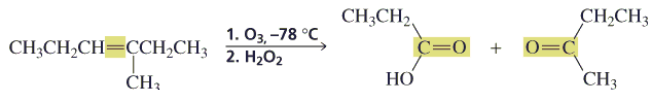
La reazione è una cicloaddizione concertata. Il molozonuro è instabile e riarrangia ad ozonuro

Gli ozonuri si decompongono in condizioni ossidative o riduttive.



Se il carbonio dell'alchene porta due sostituenti si genera un CHETONE.

Se il carbonio porta un idrogeno si genera un'ALDEIDE con agenti riducenti (Zn, dimetilsolfuro) e un ACIDO con ossidanti (perossido di idrogeno)



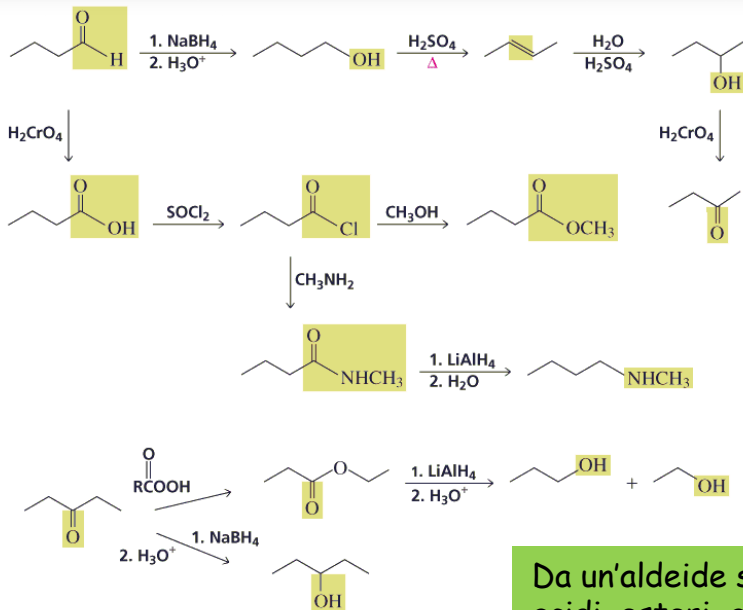
Gli anelli benzenici non sono degradati dall'ozono.



Verifica

- Che cosa è il reattivo di Tollens ? Quale reazione promuove ?
- Quali prodotti si formano per reazione di chetoni con peracidi (Baeyer -Villiger) ?
- Come si convertono gli alcheni in 1,2-dioli (vicinali) ? Come si scindono gli 1,2-dioli a composti carbonilici ?
- Quali composti si ottengono per ozonolisi degli alcheni ? Qual è il meccanismo della reazione ? Che differenza c'è tra molozonuri e ozonuri ? Quali prodotti si generano per decomposizione in condizioni riduttive e ossidative ?

Le reazioni di riduzione ed ossidazione in sintesi organica: interconversione di gruppi funzionali



Da un'aldeide si hanno alcheni, chetoni, acidi, esteri, ammidi, ammine.

Da un chetone si hanno alcoli ed esteri