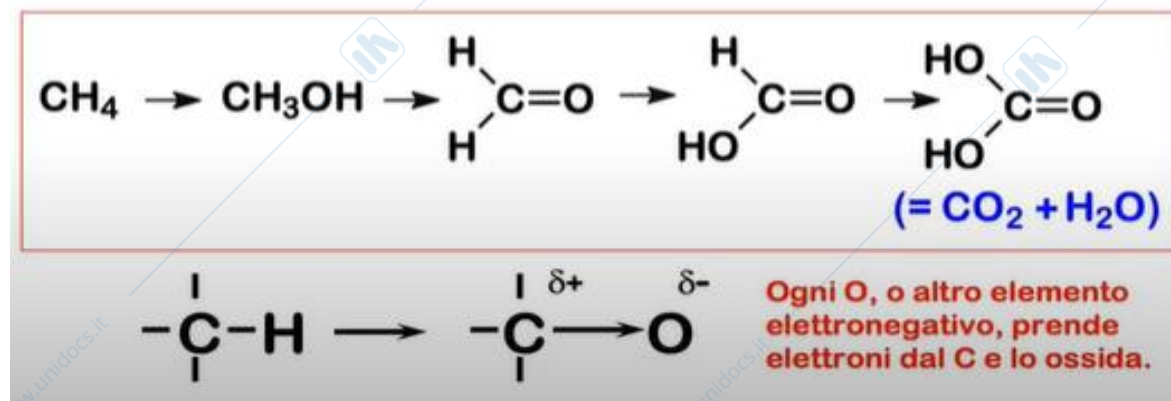


Reazione di ossidazione e riduzione degli alcheni:

Cos'è un'ossidazione?



Nel caso delle molecole organiche, una reazione di ossidazione può essere definita come un guadagno di atomi di ossigeno. L'ossidazione fa riferimento all'atomo di carbonio.

Per esempio (nel riquadro) vediamo il metano che subisce vari step di ossidazione trasformandosi in metanolo; il metanolo poi si può ulteriormente ossidare a metanale, questo ad acido carbossilico (cioè acido metanoico o acido formico) e come ultimo step ossidativo si ha la trasformazione in acido carbonico ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$).

Questa è la reazione che normalmente avviene con la combustione che, bruciando, si decompone in $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Il carbonio, nei vari step ossidativi, ha guadagnato atomi di ossigeno (oppure ha perso atomi di idrogeno).

Il cambiamento da legame C-H o C-O corrisponde ad una ossidazione per il carbonio perché il legame C-O è un legame con un elemento + elettronegativo del carbonio, cioè con un elemento che attrae elettroni dal carbonio.

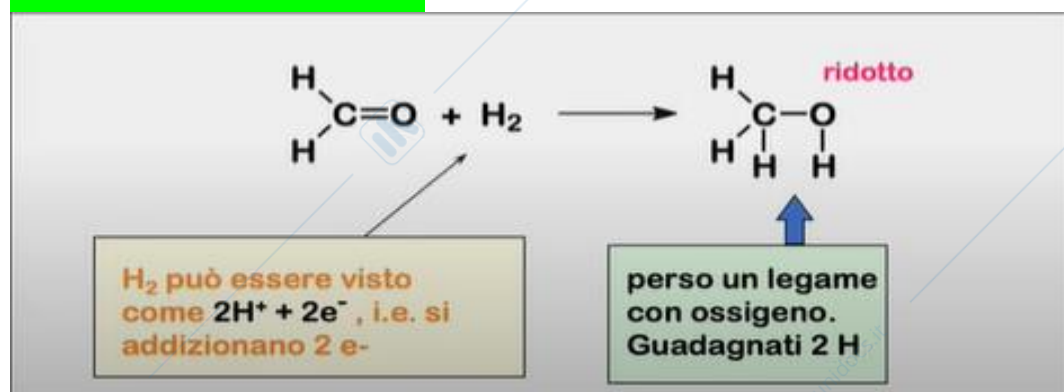
Infatti, sottraendo elettroni dal carbonio in pratica lo ossida.

Quindi, il passaggio da metano a metanolo è un'ossidazione perché c'è guadagno di ossigeno (cioè un legame $C-H \rightarrow C-O$) e lo step successivo da metanolo a metanale è una perdita di atomi di idrogeno, quello dopo è un guadagno di ossigeno e l'ultimo step è un guadagno di ossigeno.

Si arriva così ad **un'ossidazione completa**, il cui il carbonio ha due ossigeni in + e la perdita di atomi di idrogeno:



Cos'è una riduzione?



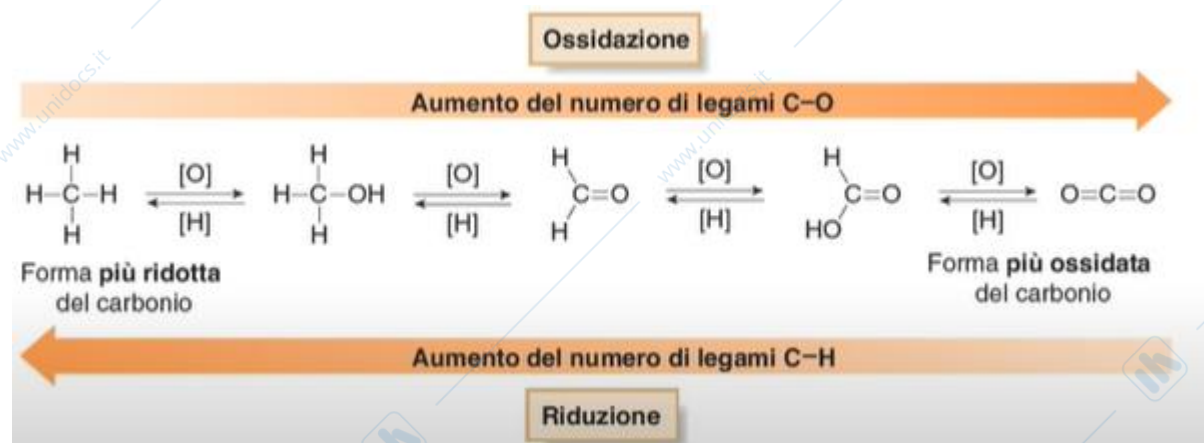
Una riduzione per un composto organico può essere vista come un guadagno di atomi di idrogeno o ancora la perdita di atomi di ossigeno.

Nel riquadro si vede un'aldeide (metanale) che si riduce con l'acquisto di idrogeno (può anche essere considerato come due protoni e due elettroni).

Quindi la riduzione da metanale a metanolo può essere vista come la perdita di un legame con l'ossigeno, con conseguente guadagno di due idrogeni (uno sul carbonio e l'altro sull'ossigeno).

Nelle reazioni di ossido-riduzione dei composti organici, possono essere visualizzate come variazione dei legami C-H e C-O.

L'ossidazione consiste in un aumento dei legami C-O, o in una diminuzione dei legami C-H; mentre, la riduzione consiste in una diminuzione dei legami C-O, o in un aumento del legame C-H.



Quindi, il composto organico come il metano viene ossidato quando subisce una sostituzione dei legami C-H con i legami C-O.

Viceversa la riduzione è un processo opposto all'ossidazione e quindi possiamo osservare che un composto viene ridotto quando i legami C-O vengono sostituiti dai legami C-H.

L'ossidazione e la riduzione possono anche essere indicati con i simboli O (ossidazione) e H (riduzione) indicati dentro la parentesi quadra.

A volte, la reazione di ossidazione o di riduzione coinvolge due atomi di carbonio e, in questo caso, va presa in considerazione la variazione netta dei legami C-H.

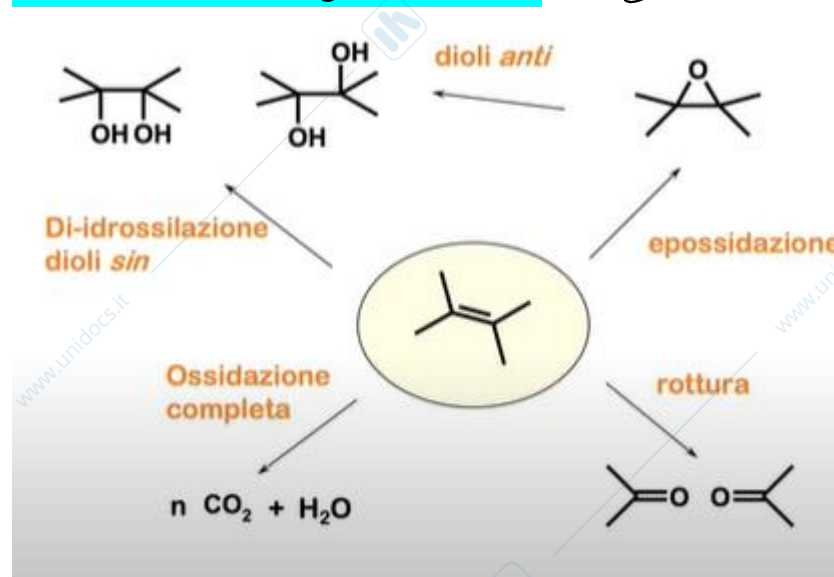
Per un alchene, oltre all'aumento o alla diminuzione del legame C-O, abbiamo detto che l'ossidazione e la riduzione

vengono definite in base alla perdita e al guadagno di legami C-H. quindi, se andiamo a valutare gli idrocarburi insaturi (leg, semplice), questi possono essere considerati degli idrocarburi in uno stato più ossidato, rispetto agli idrocarburi saturi.

Questo vuol dire che la trasformazione di un alchino ad un alchene e da alchene ad alcano, sono esempi di riduzione, perché in ciascun processo sono addizionati due nuovi legami C-H al prodotto di partenza.

VICEVERSA, la trasformazione da un alcano ad un alchene e da un alchene ad un alchino, possono essere classificati come ossidazioni, perché consistono in una diminuzione di legami C-H.

Ossidazione degli alcheni: (8:39)



In questa slide vediamo come è possibile ossidare un alchene:

→ al centro si vede una molecola di un alchene generico che può essere ossidato in maniera completa a $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; oppure può essere ossidato (c'è un guadagno di legami C-H) nella formazione di un ciclo a tre termini in cui un atomo è

formato da un ossigeno → epossido (attraverso una reazione che prende il nome di epossidazione).

Un altro step che può essere considerato ossidativo è la reazione di DI -idrossilazione → si passa da alcheni a alcoli con due gruppi ossidrili (OH) legati ai due carboni adiacenti (cioè su i due carboni che erano legati con il doppio legame). Quello che si forma è un diolo che possono essere:

- dioli *sin*, cioè con i due gruppi OH dalla stessa parte;
- dioli *anti*, cioè con i due OH nella parte opposta della molecola.

La reazione che si ha per ottenere i due tioli *trans* avviene a partire dagli epossidi.

L'ultima possibilità è che avvenga l'ossidazione con scissione del doppio legame C-C che vengono sostituiti da due doppi legami C-O .

Epossidazione: uso di peracidi.

Vediamo quali sono i reagenti necessari per effettuare la reazione di ossidazione.

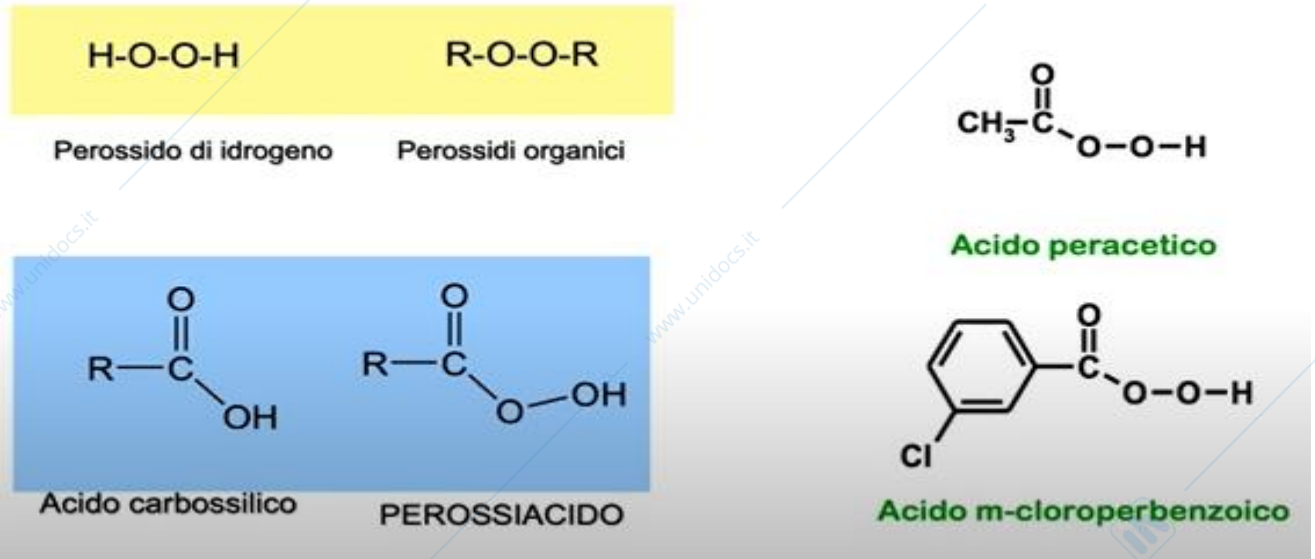
I reagenti sono i **perossiacidi** (anche detti peracidi).

I perossiacidi sono strutturalmente simili agli acidi carbossilici, ma possiedono un atomo di ossigeno aggiuntivo e sono agenti fortemente ossidanti, cioè in grado di fornire quell'atomo di ossigeno aggiuntivo all'alchene.

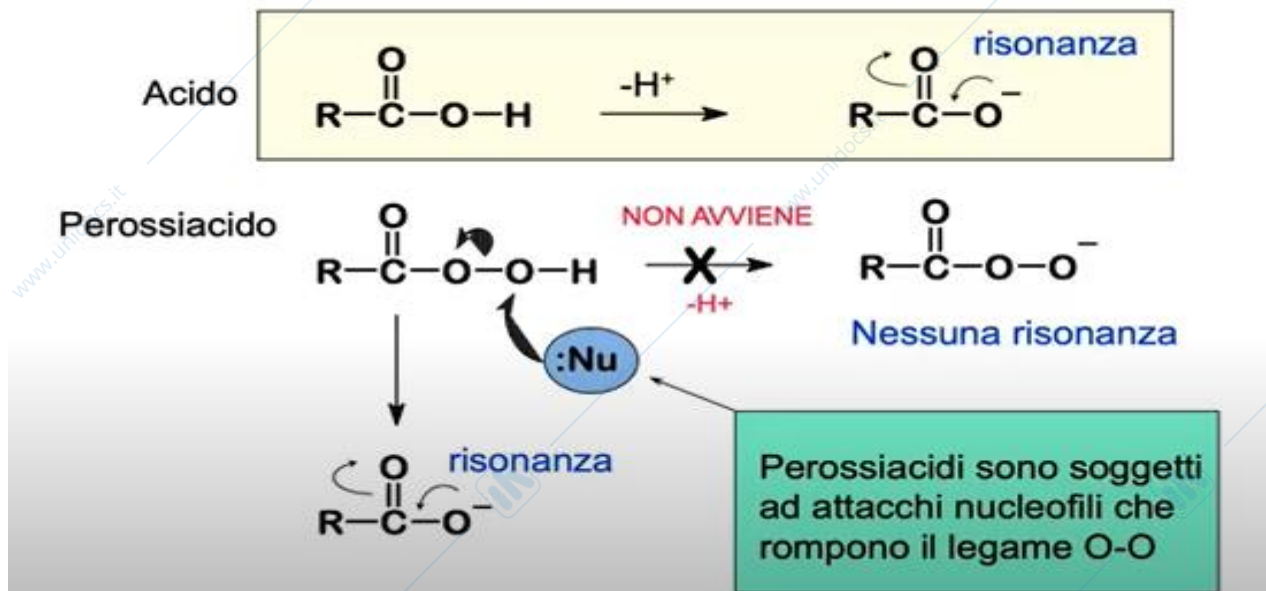
È da notare l'analogia tra i perossidi organici e il perossido di idrogeno, hanno entrambi i legami O-O .

Nel perossido di idrogeno i due atomi di ossigeno sono ancora legati a due atomi di idrogeno, nei perossidi organici i due atomi di ossigeno sono legati ad atomi di carbonio.

Per quanto riguarda i periossiacidi, l'analogia è con gli acidi carbossilici: quindi hanno lo stesso scheletro dell'acido carbossilico, ma invece di avere un gruppo OH hanno un gruppo -OOH, quindi hanno il legame O-O che è un legame debole.



I perossiacidi non sono realmente acidi!



I perossiacidi non hanno in realtà le stesse caratteristiche degli acidi carbossilici.

Un acido carbossilico è per definizione acido e può cedere un protone; quando cede il protone, l'acido dà origine alla sua base coniugata che è stabilizzata per risonanza.

Il perossiacido può eventualmente perdere il protone, ma la base coniugata che ne deriva non è stabilizzata per risonanza (non solo non è stabilizzata, ma è particolarmente instabile proprio perché è presente quel legame O-O; di conseguenza, la reazione acida sui perossiacidi non avviene, quello che in realtà avviene è l'attacco da parte di un nucleofilo su un atomo di ossigeno del perossiacido (quello + esterno). Perché se il nucleofilo forma un legame con quell'ossigeno, a spese del doppietto del nucleofilo, si rompe il legame O-O in maniera eterolitica, cioè gli elettroni del legame O-O rimangono sull'ossigeno dell'acido carbossilico, generando un anione carbossilato molto stabile, in quanto stabilizzato per risonanza. Quindi il perossiacido è facilmente attaccabile dai nucleofili.

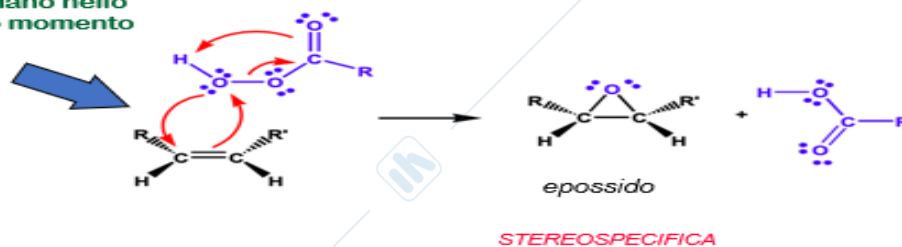
Eossidazione con un perossiacido → reazione concertata. Gli alcheni sono nucleofili, quindi è possibile una reazione tra l'alchene con il suo doppio legame π greco (che è una fonte di elettroni), cioè il nucleofilo, e il perossiacido. Questa reazione prende il nome di eossidazione: consiste nell'addizione di un solo atomo di ossigeno ad un alchene per formare un ciclo a tre atomi che si chiama eossido. La reazione avviene in maniera concertata, cioè i legami si formano e si rompono allo stesso tempo. Il legame π greco debole dell'alchene viene rotto (da notare la freccia che dal doppio legame va all'ossigeno in alto) e si formano due nuovi legami sigma C-O (il primo C-O con

l'ossigeno in alto e l'altro O-O con l'ossigeno sempre in alto, ma a partire dal doppietto elettronico dell'ossigeno che è evidenziato con la freccia blu). In questo modo si rompe anche il legame O-O (perché nel momento in cui si forma il legame tra l'ossigeno più esterno e l'atomo di carbonio, si rompe il legame C-O) e gli elettroni del legame C-O rimangono sullo ione carbossilato (la freccia punta dal legame O-O verso il carbonio); allo stesso tempo, lo ione carbossilato può deprotonare l'eossido (essendo una base) e quindi quello che si forma come prodotti di reazione sono l'eossido e l'acido carbossilico che deriva dal periossiacido. La reazione è una reazione concertata di un atomo di ossigeno con il periossiacido con legame greco.

Tutti i legami si rompono e si formano in un unico stadio:

- I legami C-O derivano da un solo atomo di ossigeno con la coppia elettronica del peracido;
- L'altro legame deriva dal legame p GRECO.

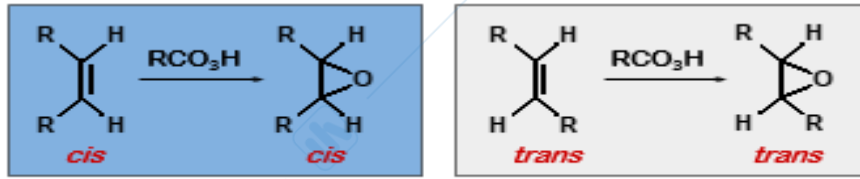
Ambedue i legami
Si formano nello
Stesso momento



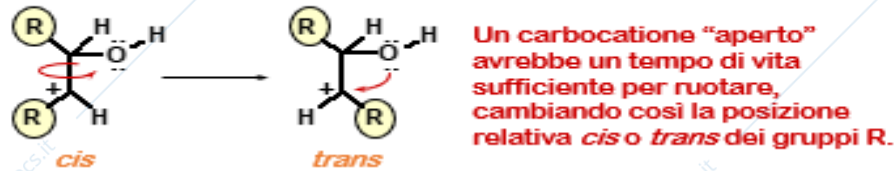
La reazione di eossidazione è stereospecifica:

stereospecifica vuol dire che se io parto da un alchene che è uno stereoisomero cis, otterrò un prodotto che è un eossido

ugualmente *cis*; viceversa, se io parto dallo stereoisomero **TRANS**, otterrò un epossido *trans*.



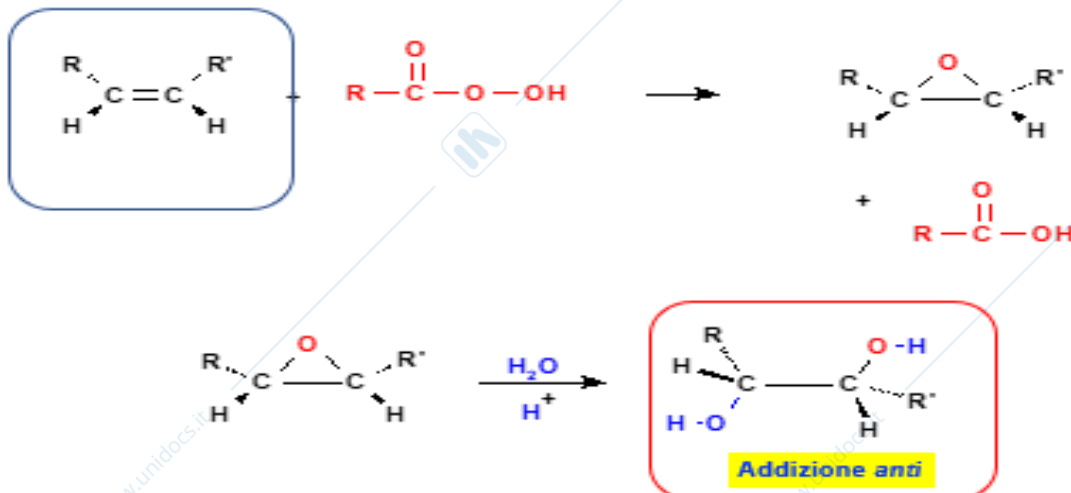
La stereospecificità conferma che la reazione è concertata.



La stereospecificità della reazione mi conferma che la reazione è concertata, cioè che la rottura e la formazione dei legami con l'ossigeno dell'eossido avviene contemporaneamente.

Se così non fosse, si passerebbe attraverso un intermedio carbocationico, il quale, essendo aperto, avrebbe il tempo sufficiente per ruotare attorno al legame semplice C-C cambiando in questo modo la posizione relativa dei gruppi R (radicali). Ma questo non accade, perciò si ha la prova che la reazione avviene in un unico stadio.

Formazione di un Diolo Trans:



Lo step successivo può essere quello di aprire l'anello epossidico per formare un diolo trans.

Il primo step (indicato in alto) consiste nella conversione dell'alchene in epossido per azione di un perossiacido.

Il secondo step è l'apertura dell'eossido in condizioni acide (sulla freccia c'è scritto H_2O e H^+) → quindi si ha un'apertura dall'anello epossidico e un ossigeno (indicato in rosso) viene a trovarsi legato ad un atomo di carbonio, mentre l'altro (indicato in blu) che deriva dall'acqua, viene a trovarsi legato sull'altro atomo di carbonio.

All'apertura di questo anello si è addizionata l'acqua: si parla di un'addizione anti come quella vista nello ione bromonio a ponte → se l'ossigeno (primo rosso dell'eossido) si trova in alto, l'altro ossigeno sarà orientato in basso, perché la parte in alto della molecola è già occupata.

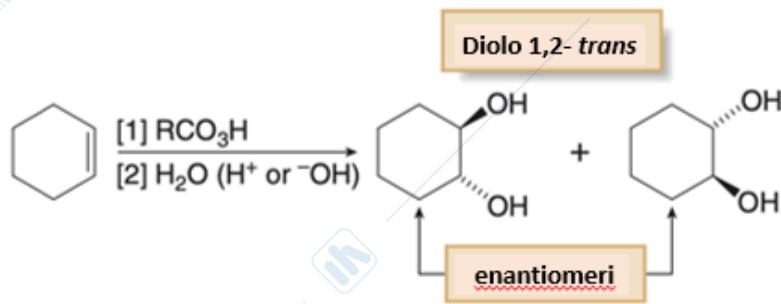
Di conseguenza, l'addizione viene definita anti, i due idrogeni si trovano nella parte opposta della molecola.

Vediamo che tutta la reazione nel complesso può essere definita una reazione di addizione: si sono addizionati i due gruppi OH sui due atomi di carbonio inizialmente impegnato nel doppio legame posizionandosi in parti opposte rispetto al doppio legame.

La di-idrossilazione anti: procede in due stadi:

- 1) Stadio di epossidazione;
- 2) Apertura dell'anello.

Il fatto che i due gruppi -OH vengano introdotte in due posizioni opposte l'uno rispetto all'altro è ben visibile quando partiamo dai cicloalcheni.



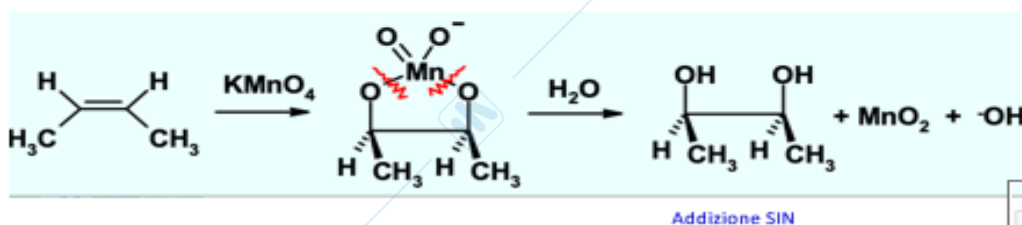
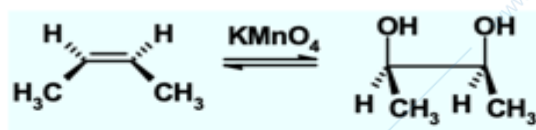
Qui vediamo il cicloesene: questo viene trattato prima con un periossiacido generico (RCO_3H) e successivamente con acqua, in presenza di un catalizzatore acido.

Nella slide si vede che la stessa reazione può essere fatta anche con un catalizzatore basico.

L'importante è che avvenga la reazione insieme ad un catalizzatore, in quanto se immerso un eossido in acqua non avviene nulla senza la presenza del catalizzatore (cioè non si apre).

L'eossido si apre e i due gruppi $-\text{OH}$ si trovano nelle parti opposte. Quello che si ottiene è un 1,2-ciclo-esan-diolo trans. Quello che otteniamo è una coppia di enantiomeri.

Ossidazione degli alcheni \rightarrow di-idrossidrilazione sin:



È una reazione attraverso la quale vengono inseriti due ossidrili $-\text{OH}$ sull'alchene attraverso una reazione di addizione, ma questa volta i due ossidrili vengono

introdotti dalla stessa parte. Si parla quindi di addizione sin. Quello che vediamo in alto è un alchene e un 2-butene. L'alchene viene trattato con un ossidante che è il permanganato di potassio, il prodotto che si ottiene è un prodotto che ha due nuovi legami C-H (quindi un prodotto di ossidazione).

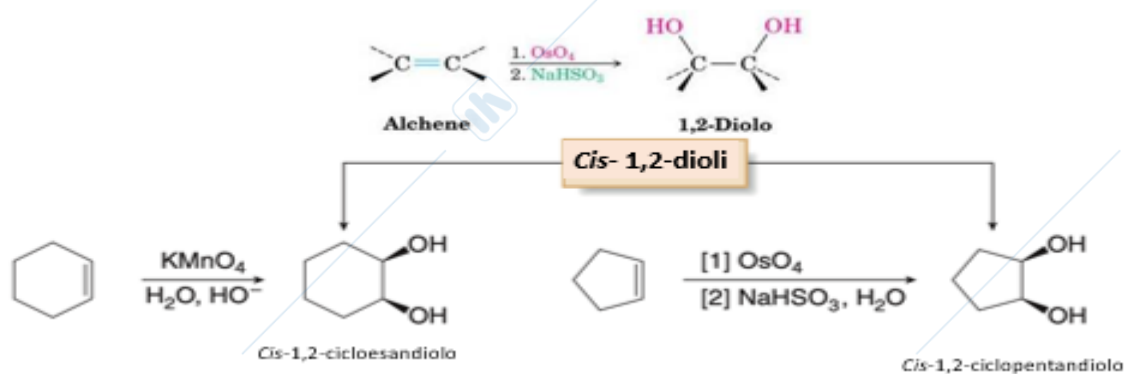
Il manganato si addiziona al doppio legame attraverso gli ossigeni e genera un ciclo a cinque. Con l'aggiunta di acqua poi, questo ciclo a cinque si rompe e si apre e quindi i due ossigeni (che necessariamente dovevano trovarsi legati alla stessa parte) si trovano legati come gruppi -OH sui carboni che inizialmente formavano il doppio legame.

Entrambi i reagenti addizionano i due atomi di ossigeno dalla stessa faccia del doppio legame, cioè in -sin, formando un intermedio ciclico.

Il manganese si è ridotto e troveremo tra i prodotti l'ossido di manganese.

Se viene utilizzato come ossidante il tetrossido di osmio, il quale si addiziona anche lui al doppio legame attraverso i due atomi di ossigeno con un'addizione sin formando un intermedio ciclico.

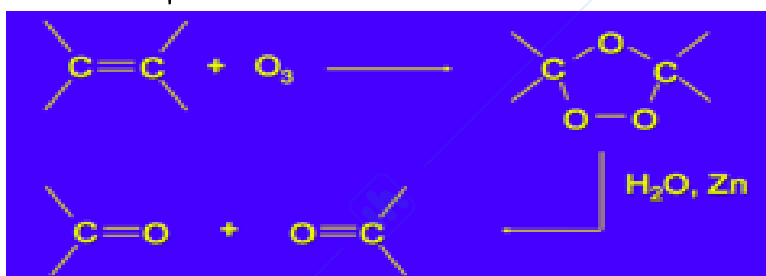
L'idrolisi dell'intermedio rompe i legami metallo ossigeno formando il **cis-1,2-diolo**.



Qui abbiamo un cicloesene che reagisce con il permanganato, seguito poi da uno step di idrolisi del ciclo che si era formato, porta alla formazione del cis-1.2-diolo. Mentre il ciclopentene trattato con tetrossido di osmio e poi con acqua e un solfito, si ottiene il cis-1.2-ciclopentandiolo.

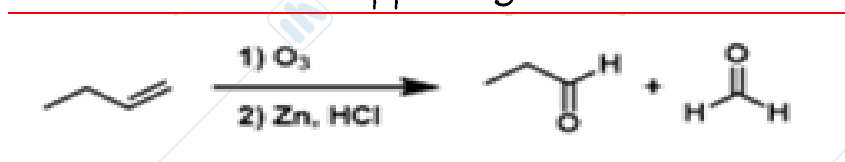
Ossidazione degli alcheni: ozonolisi.

È una reazione di ossidazione degli alcheni che comporta la scissione (la rottura) del legame C-C tra i due carboni ibridati sp^2 , per generare 2 molecole + piccole che, al posto del doppio legame C-C, hanno un doppio legame C=O, quindi due composti carbonilici.



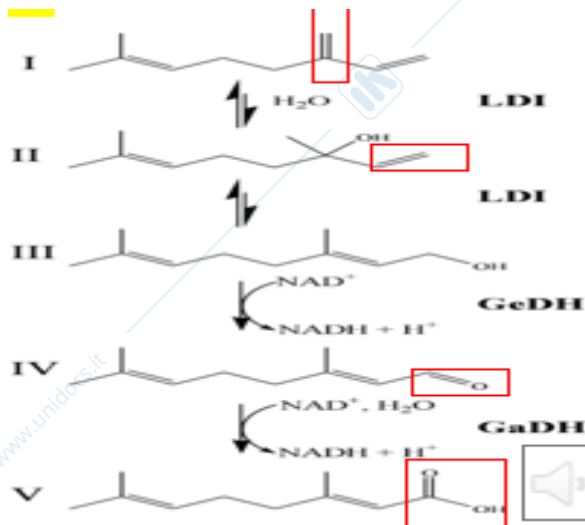
L'ozono è il miglior reagente per scindere il doppio legame, infatti si addiziona agli alcheni per dare un prodotto ciclico che prende il nome di ozonuro.

L'ozonuro è instabile e viene trattato con acqua in presenza di zinco metallico (riducente) e si idrolizza fornendo i due composti carbonilici (il propanale e il metanale) che derivano dalla rottura del doppio legame $C=C$.



L'ossidazione biologica:

Anche nei sistemi biologici avvengono le reazioni di ossidazione:

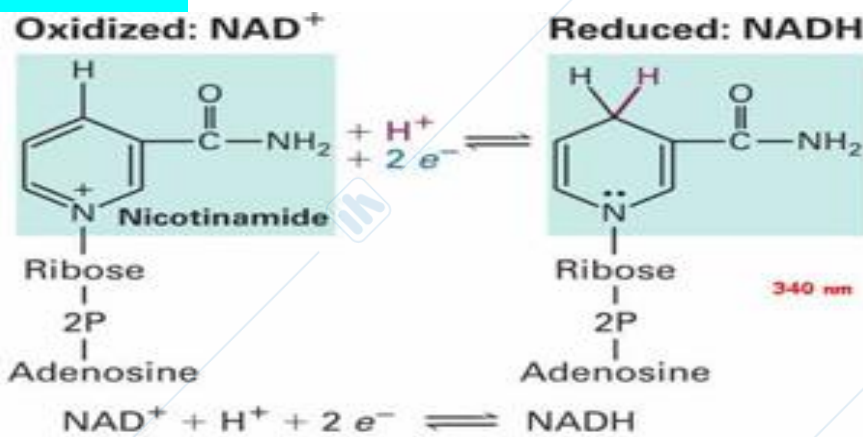


Quello che si vede è un percorso di ossidazione del mircene (cioè di un composto sintetizzato da diverse piante molto conosciuto nell'industria profumiera, in quanto utilizzato per la preparazione dei profumi).

Questo percorso in particolare è un percorso enzimatico perché le reazioni organiche che avvengono a livello dei sistemi biologici sono catalizzate dagli enzimi, ed un processo di degradazione che avviene a carico dei batteri. In evidenza (con rosso) si trovano le parti della molecola che ci interessano nel percorso di ossidazione.

Il 1° step avviene sul primo doppio legame indicato dal riquadro e consiste nell'addizione elettrofila di acqua nell'alchene. I passaggi successivi da 3 a 4, da 4 a 5, sono degli step di ossidazione in cui il gruppo OH è ossidato prima a carbonile di un'aldeide (ad opera del NAD^+) e poi da aldeide ad acido carbossilico.

IL NAD⁺:



Il NAD⁺ è un coenzima che agisce da trasportatore durante le reazioni redox. Il NAD esiste in due forme chimicamente distinte che sono:

- Il NAD⁺, che è la forma ossidata;
- NADH, che è la forma ridotta.

NAD sta per **nicotinammide-adenina-dinucleotide**.

Non è l'unico agente ossidante che si può trovare in ambiente biologico, ma esiste anche il FAD (**flavina-adenina-dinucleotide**).

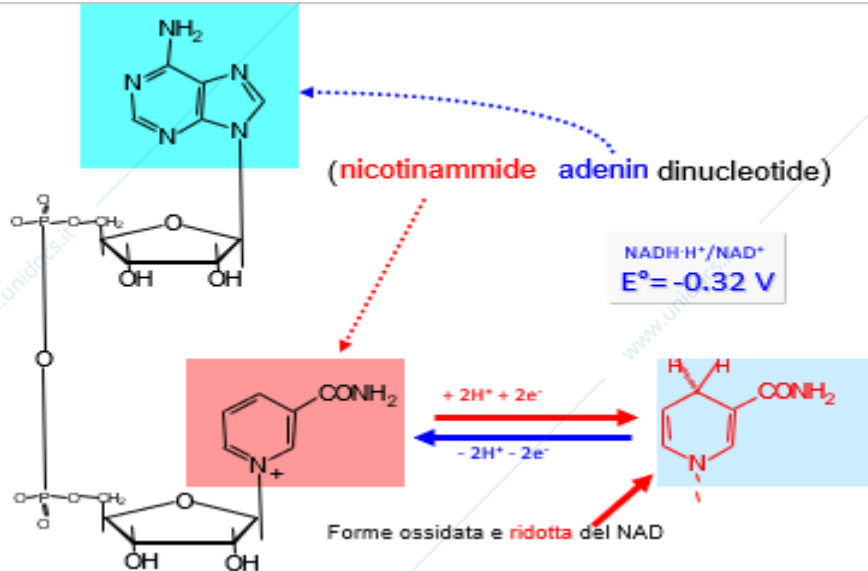
Sono dei dinucleotidi, cioè delle molecole formate dalla fusione a livello dei gruppi fosfato di due unità più piccole rappresentate da nucleosidi-monofosfato.

Uno dei due nucleosidi è sempre l'adenosina, l'altro è quello variabile (o il NAD o il FAD) → nel NAD ha la niacina (o nicotinammide), mentre nel FAD è presente la flavina.

Quello che dobbiamo notare è il fatto che la niacina o la flavina, sono le strutture che sono in grado di accettare o di cedere elettroni in modo da formare il NAD ridotto oppure il FAD ridotto.

La niacina ossidata, viene poi ridotta nei processi della glicolisi e della carbossilazione ossidativa, ciclo di krebs, e nella beta ossidazione.

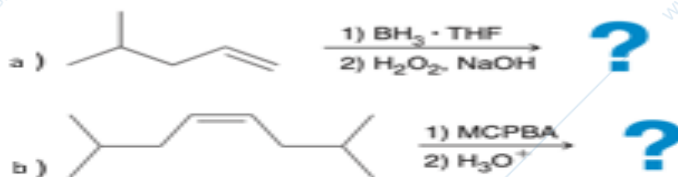
La flavina viene ossidata soltanto nel ciclo di krebs e nella beta-ossidazione.



A subire le reazioni redox (le 2 frecce rosse e la blu) è la parte della nicotinamide.

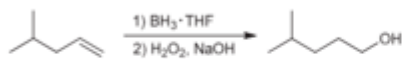
ESERCIZI:

Prevedere il/i prodotto/i principale/i per ciascuna delle seguenti reazioni:

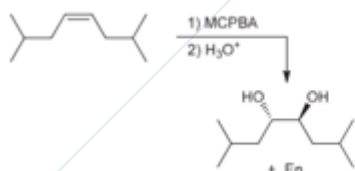


MCPBA : acronimo derivante dall'inglese meta-Chloroperoxybenzoic acid

1. Quali sono i due gruppi che vengono aggiunti al doppio legame?
2. qual è l'andamento regiochimico della reazione (secondo Markovnikov o anti-Markovnikov?)
3. qual è l'andamento stereochimico della reazione (aggiunzione sin o anti)?

SOLUZIONI:

Reazione di idroboração –ossidazione il cui risultato netto è una idratazione (aggiunzione di acqua) con regiochimica anti-Markovnicov



Processo di idrossilazione anti. Formazione di un eossido e successiva apertura dell'eossido il cui risultato netto è l'aggiunzione di due gruppi OH al doppio legame . In questo caso si formano 2 centri chirali quindi prevedi una coppia di enantiomeri