

Ossidazioni e Riduzioni

Reazioni di ossido-riduzione

- Sono reazioni nelle quali si ha trasferimento di elettroni da una specie chimica ad un'altra.
- Varia il n° di ossidazione delle specie coinvolte:
 - la specie che acquista elettroni *si riduce*, è un *ossidante*: $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$
 - la specie che perde elettroni *si ossida*, è un *riducente*: $Red \rightleftharpoons Ox + ne^-$
 - La forma ossidata (Ox) e ridotta (Red) di ciascuna specie costituiscono una coppia redox

Reazioni di ossido-riduzione

- Il potere ossidante o riducente viene espresso con una grandezza fisica chiamata potenziale redox, indicato con E e misurato in volt (V).
- Quando $[Ox] = [Red]$ il potenziale di una coppia redox è detto potenziale standard (normale), E^0 (t 298 K, p 100 kPa, conc 1 M, cioè 25°C e 1 atm).
- In condizioni non standard si usa per il potenziale l'equazione di Nernst. (A 25 °C $RT/F = 0.05916$)

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

R = cost. universale dei gas
 F = cost. di Faraday
 n = numero di elettroni trasferiti nella semireazione

- Usata per determinare l'effetto delle variazioni di concentrazione sul potenziale di una singola semicella

Potenziali standard di riduzione

Agenti
ossidanti
fortissimi

Semireazione di riduzione	E^0 (V)	Semireazione di riduzione	E^0 (V)
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2,87	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0,00
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0,13
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,52	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0,14
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1,50	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0,25
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0,28
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{Se}(\text{g})$	-0,40
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,28	$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23	$2\text{H}^+ (10^{-7}\text{M}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	-0,41
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,06	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0,44
$\text{AuCl}_4^- + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s}) + 4\text{Cl}^-$	+1,00	$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{S}^{2-}$	-0,69
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{Te}(\text{g})$	-0,72
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ (10^{-7}\text{M}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+0,82	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0,74
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0,80	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0,76
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0,79	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2(\text{g})$	-0,83
$\text{Hg}_2^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}(\text{l})$	+0,78	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1,18
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	+0,78	$\text{Al}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1,66
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2,37
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2,71
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0,53	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2,87
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,52	$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sr}(\text{s})$	-2,89
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,34	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2,90
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,17	$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cs}(\text{s})$	-2,92
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,15	$\text{K}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$	-2,92
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15	$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Rb}(\text{s})$	-2,92
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	+0,14	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3,00

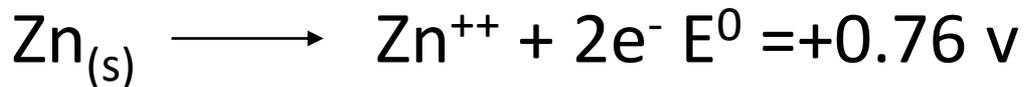


Agenti
riducenti
fortissimi

Avviene la riduzione che ha E^0 più positivo

Potenziali standard di riduzione

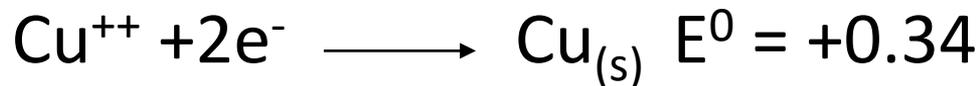
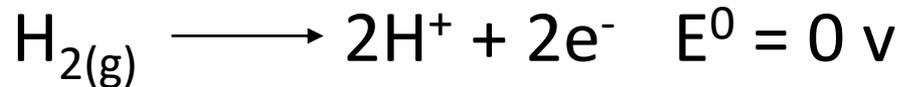
- Avviene la semireazione di riduzione dello ione idrogeno:



con le semireazioni di riduzione

con E^0 negativo che avvengono come ossidazioni.

- Mentre con le semireazioni di riduzione con E^0 positivo:



Potenziale e concentrazione

- Il potenziale di ossidoriduzione di una coppia redox varia:

- con la concentrazione degli ioni $E = E^0 + \frac{0.05916}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$
- al variare del pH: ciò accade se nella reazione intervengono ioni H^+ o ioni OH^-

Termodinamica e cinetica

- Le reazioni redox possono avvenire se esiste una differenza di potenziale fra le due semicoppie, ma la velocità può essere troppo bassa.
- In generale, le reazioni che avvengono solo con scambio di elettroni sono più veloci di quelle in cui devono rompersi legami.

Potenziale redox del terreno

- Questo parametro è correlato alla disponibilità di ossigeno e, quindi, al grado di aerazione del suolo.
- La capacità delle specie chimiche di partecipare a reazioni redox dipende dallo stato di ossidazione-riduzione dell'ambiente.
 - limiti estremi:
 - completa sommersione (assenza d'aria) riduzione dello ione idrogeno (H^+/H_2 , $E^0 = 0 \text{ V}$)
 - completa aerazione (assenza d'acqua) riduzione dell'ossigeno molecolare ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $E^0 = 1.23 \text{ V}$).

Reazioni redox importanti per l'ambiente

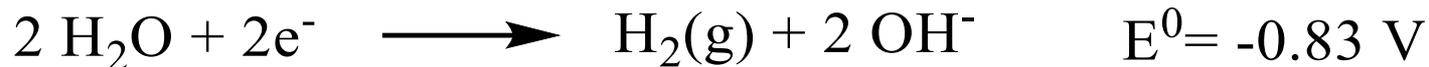
Semireazione	E_0 (V)
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.23
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O$	+1.23
$NO_3^-(aq) + 2H^+ + e^- \rightarrow NO_2(g) + H_2O$	+0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$	+0.70
$Cu^+(aq) + e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.52
$SO_2(aq) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow S(s) + 2H_2O$	+0.50
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.34
$CO_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow C(s) + 4H_2O$	+0.21
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O(l) + SO_2(aq)$	+0.17
$HSO_4^-(aq) + 3H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O(l) + SO_2(aq)$	+0.1
$S(s) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2S(g)$	+0.14
$C(s) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow CH_4(g)$	+0.13
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0,00

Potenziale redox nelle acque

- Il potenziale redox delle acque (E) dipende dalla [O₂]
- E è la differenza di potenziale in mV tra un campione di acqua e l'elettrodo a idrogeno
- A pH = 7 il limite più alto è di 800 mV, sopra questo valore l'acqua si ossida a O₂



- A pH = 7 il limite inferiore è -400 mV, a voltaggi più bassi l'acqua è ridotta a idrogeno gassoso



Potenziale redox nelle acqua

- L'acqua naturale in equilibrio con l'aria ha un E di circa 750 mV
- Nelle acque con alti valori di E molte reazioni di ossidazione biotica e abiotica diventano termodinamicamente probabili
- A basse concentrazioni di O₂ o valori di E, diventano più probabili i processi riduttivi

Misurare E in natura

- Si inserisce un elettrodo di Pt nell'ambiente e si misura la carica in confronto con un elettrodo standard a idrogeno. $2\text{H}^+ + 2 e^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$
- Potenziale di ossidoriduzione può essere correlato allo sviluppo di H_2 , rilevato misurandone la concentrazione in termini di pressione parziale ($[\text{H}_2]$).

$$rH = \log \frac{1}{[\text{H}_2]}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

equazione di Nernst

$$E = 0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2]}$$

$$rH = 33,8 \cdot E + 2 \cdot pH$$

Misurare E in natura

- Il grado rH è inoltre legato al pH e al potenziale di ossidoriduzione

$$rH = 33,8 \cdot E + 2 \cdot pH \qquad rH = \log \frac{1}{[H_2]}$$

- scala rH : 0 – 42
 - $rH = 0$: $[H_2] = 1$, $[O_2] = 0$: ambiente riducente $E = -0.40$ V
 - $rH = 42$: $[H_2] = 10^{-42}$, $[O_2] = 1$: ambiente ossidante $E = +0.8$ V
 - $[H_2] = [O_2]$: $rH = 27.7 \rightarrow E = 0.40$ V (a pH 7)
- rH misurati = 6.56 – 34.28: -0.22 – $(+0.60$ V)
- $rH < 27.7$ ambiente riducente; $rH > 27.7$ ambiente ossidante

Attività di elettroni

- In soluzione non esistono elettroni liberi, ma è utile definire una quantità chiamata *attività elettronica* a_e :

$$pE = -\log a_e \quad (\text{analogo al pH})$$

- pE indica la tendenza di una soluzione a donare o accettare un elettrone
 - pE alto: la soluzione ha una grande tendenza ad accettare e^- , è ossidante, ci sono pochi elettroni disponibili, le sostanze disciolte sono ossidanti
 - pE basso: la soluzione ha una grande tendenza a donare e^- , è riducente, ci sono elettroni disponibili dalle sostanze sciolte in acqua.

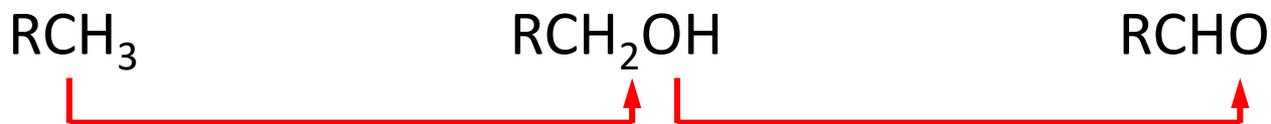
Reazioni redox

- Riassumendo, la chimica acido-base (caratterizzata dal pH) e la chimica redox (caratterizzata dai potenziali redox o dai valori di pE) sono le pietre miliari che determinano le condizioni ambientali nei comparti contenenti acqua.
- Tuttavia nell'ambiente, in una reazione redox di un determinato composto spesso non si sa quali specie fungono da riducenti quali da ossidanti.

Ossidazioni

Ossidazione

- Perdita di elettroni
- Agenti ossidanti che acquistano elettroni sono per definizione elettrofili.
- In chimica organica l'ossidazione è:
 - acquisizione di ossigeno oppure
 - conversione ad un grado più alto di stato di ossidazione



acquisizione di O da un
formale donatore di O

deidrogenazione: aumento di
stato di ossidazione del C

Ossidazioni

- Quasi tutte le ossidazioni sono cinetiche del 2° ordine:

$$-\frac{dA}{dt} = k[Ox][A]$$

- Ma in acqua poco si sa delle k e delle concentrazioni dell'ossidante.
- Le fonti di ossidanti sono molto variabili a seconda del comparto ambientale.

Ossidanti

Reactive Oxygen Species (ROS)

1. Ossigeno molecolare $\cdot\text{O}-\text{O}\cdot$
2. Ione Superossido $\cdot\text{O}_2^-$
3. Ossigeno di singoletto $^1\text{O}_2$
4. Ozono O_3
5. Acqua ossigenata H_2O_2
6. Radicale ossidrile $\cdot\text{OH}$
7. Radicali perossi $\text{ROO}\cdot$
8. Ossidi di metalli M_xO_y

1. Ossigeno Molecolare

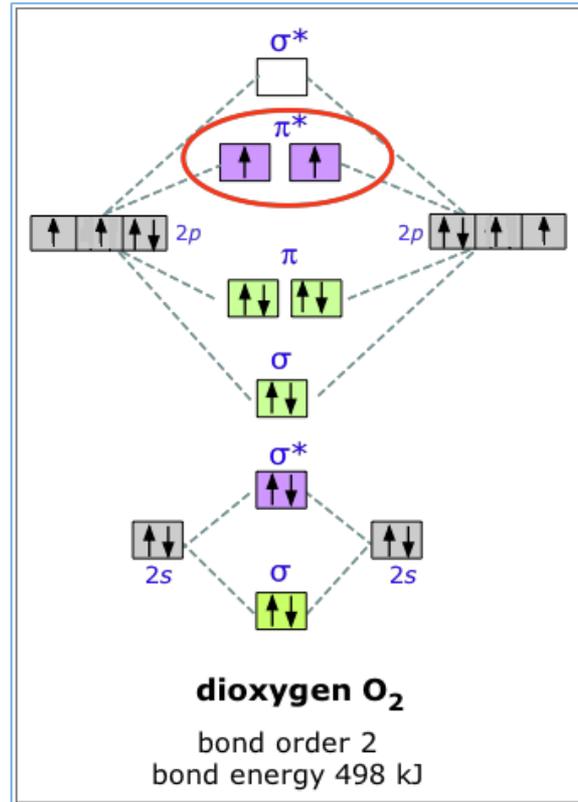
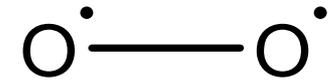
Ossigeno molecolare

- In aria:
 - Bassa troposfera: conc. 21%
 - Sopra i 20 km, l'assorbimento di energia ($\lambda < 240$ nm) provoca dissociazione omolitica.
 - $O_2 \rightarrow 2O$
 - $O + O_2 \rightarrow O_3$
 - Ad altezze minori, O reagisce con H_2O , NH_3 , SO_x , NO_x , composti organici.

Ossigeno molecolare

- In acqua:
 - La solubilità di O_2 in acqua varia con t all'aumentare della temperatura:
 - 0°C : 14.4 ppm
 - 25°C : 8.3 ppm
 - La solubilità di O_2 in acqua diminuisce all'aumentare di
 - concentrazione di sali (nel mare si riduce del 30%).
 - presenza di microorganismi

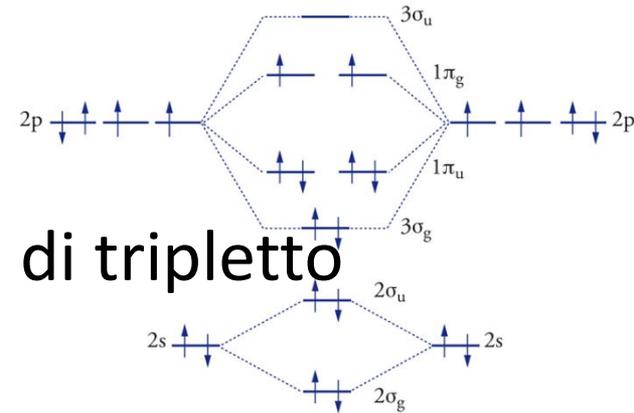
Ossigeno molecolare



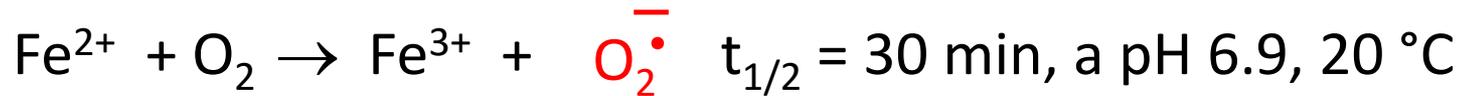
Stato di tripletto = il momento angolare di spin può assumere 3 valori -1, 0, +1

O₂ nello stato fondamentale ha due elettroni con spin paralleli (stato di tripletto) avendo 1 elettrone localizzato su ognuno dei due atomi di ossigeno è una specie biradicalica. Esiste una barriera di spin quantomeccanica per l'interazione di O₂ e la maggior parte di molecole organiche che non hanno elettroni spaiati. Solo i radicali liberi reagiscono rapidamente con O₂ a basse temperature. Tuttavia O₂ è il principale iniziatore per le ossidazioni dei processi di combustione ad alte temperature.

Ossigeno molecolare



- O_2 è una specie biradicalica in stato di tripletto (elettroni a spin parallelo): 3O_2
- Agendo da ossidante con specie inorganiche l' O_2 si riduce a radical anione superossido



- La riduzione completa di O_2 ad H_2O avviene attraverso stadi monoelettronici:



Stato di tripletto = il momento angolare di spin può assumere 3 valori -1, 0 +1

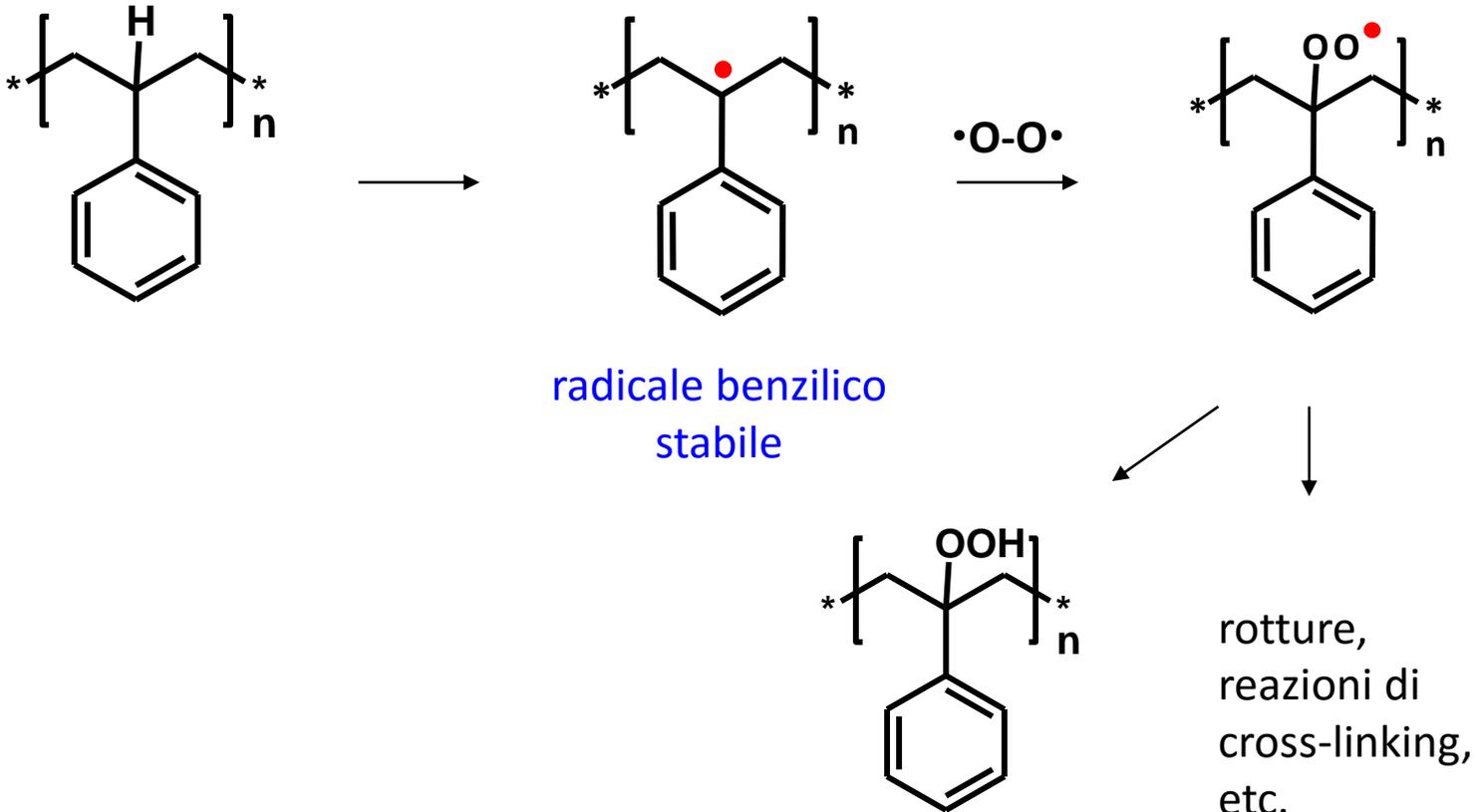
Autoossidazione:

degradazione ossidativa di materiali esposti all'aria

- Con composti organici R-H, O₂ reagisce per via radicalica a più stadi:
 - 1) Inizio: formazione di radicali da una molecola AB ad opera di agenti chimici o fisici: $A-B \rightarrow A\cdot$
 - 2) Propagazione:
 - $A\cdot + O_2 \rightarrow AOO\cdot$ radicale perossido
 - $AOO\cdot + R-H \rightarrow AOOH + R\cdot$ radicale *stadio lento*
 - $R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$
 - $ROO\cdot + R-H \rightarrow R\cdot + ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$
idroperossido
 - etc. etc.
 - 3) Terminazione: $2 ROO\cdot \rightarrow$ prodotti
o intrappolamento

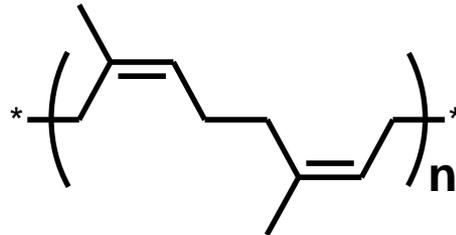
Autoossidazione dei Polimeri

- Esempio: polistirene (il più ossidabile)



Polimeri con doppi legami

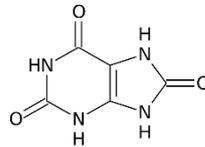
- Gomma naturale



- Facile formazione di radicali allilici.
- Facile attacco di ozono al doppio legame → composti carbonilici
- Per proteggerla si usano antiossidanti o scavenger di radicali come carbone nero (particolato carbonioso), o la vulcanizzazione.

Antiossidanti

- BHT, Butylated Hydroxy Toluene (2,6-diterbutil-4-metilfenolo)
- Vit E
- Vit C
- Flavonoidi
- Fenoli
- Acido urico
- Alcaloidi
- Composti solforati ridotti
- Carotenoidi
- Ossidi e Sali di Pb
-



Sostanze che si ossidano facilmente e che catturano i radicali liberi

2. Ione Superossido

Superossido

- La riduzione di O_2 molecolare a ione superossido $\cdot O_2^-$ si verifica
 - in sistemi contenenti Fe(II) o Cu(II)
 - in materiali umici
 - in materiali biologici
- Nell'atmosfera, la cattura di H porta al radicale $\cdot OOH$, *idroperossido*, che è il suo acido coniugato (pK_a 4.8)
 - La concentrazione di $\cdot OOH$ nell'atmosfera è stimata di 1 su $10^{10} - 10^{11}$.

Superossido

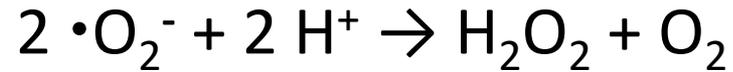
- Nell'acqua di mare la concentrazione di $\cdot\text{O}_2^-$ è stimata essere di 10^{-8} M perché il radical ione è stabilizzato da cationi bivalenti ($t_{1/2}$ 2-9 min).
- Idroperossido e superossido possono reagire insieme:



- L' H_2O_2 che si forma produce una specie fortemente ossidante, $\cdot\text{OH}$ (radicale idrossilico)
- In acqua dolce la reazione è abbastanza veloce da competere con altre reazioni.

Superossido

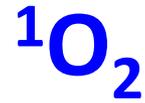
- Per difendersi dal superossido, la natura ha sviluppato enzimi, le *superossido dismutasi* che proteggono la cellula dai danni degli agenti ossidanti.



3. Ossigeno di singoletto



- È una forma eccitata non biradicale con i 2 elettroni appaiati che formano un legame π . Si produce da:
 - ${}^3\text{O}_2$ e rad UV
 - $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl} + {}^1\text{O}_2$
- Ha $t_{1/2}$ variabili:
 - In acqua 4 μs .
 - In solventi organici 700 μs .
 - In fase vapore parecchi sec.
- È un importante ossidante per le molecole organiche e si ritiene importante nella disattivazione dei pesticidi sui terreni.

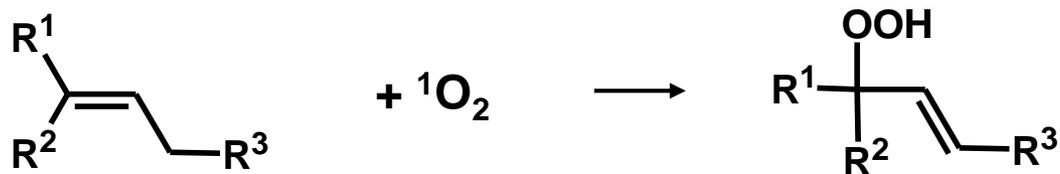


- Vista la bassa quantità (non più di 4×10^{-14} M nelle acque naturali) e la rapida disattivazione in acqua, il suo ruolo come agente ossidante è limitato alle specie più reattive
- Può essere più importante in ambienti idrofobici (microstrati di superficie, film di petrolio) dove il suo tempo di semivita è più lungo
- Solo poche classi di composti organici reagiscono rapidamente per formare nuove sostanze chimiche (alcheni o dieni)

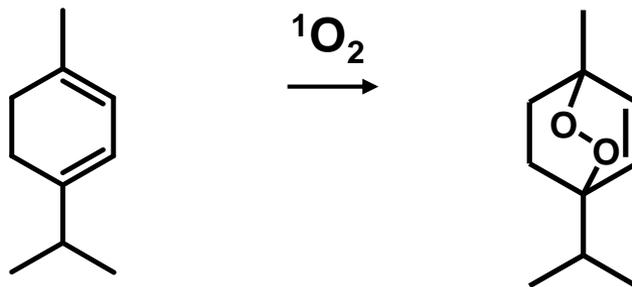
Reazioni di $^1\text{O}_2$ con composti organici

Olefine

- I doppi legami più sostituiti sono i più reattivi e si formano *idroperossidi*.



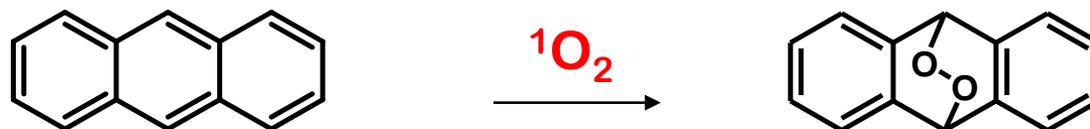
- Ascaridolo, perossido naturale, si pensa derivi dall' α -terpinene per addizione biologica di $^1\text{O}_2$.



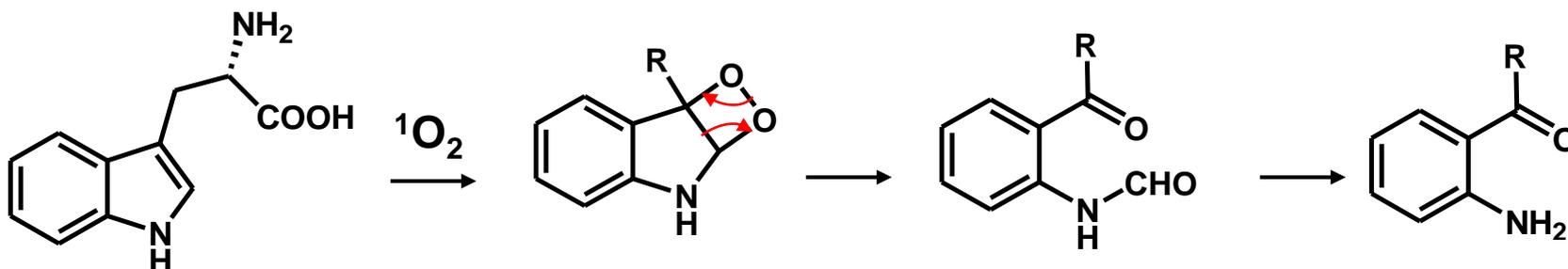
Reazioni di $^1\text{O}_2$ con composti organici

Aromatici

- PAH: antracene forma un endoperossido:



- Il triptofano è molto sensibile a $^1\text{O}_2$.
 - Si ha un'addizione di Diels-Alder [2+2] seguita da apertura d'anello.

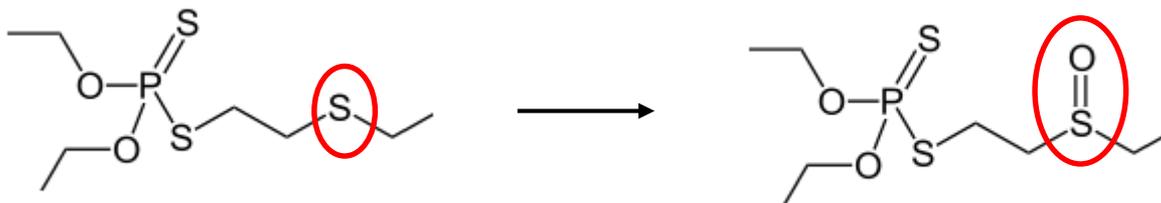


Ammide dell'ac. formico

Reazioni di $^1\text{O}_2$ con composti organici

Composti solforati

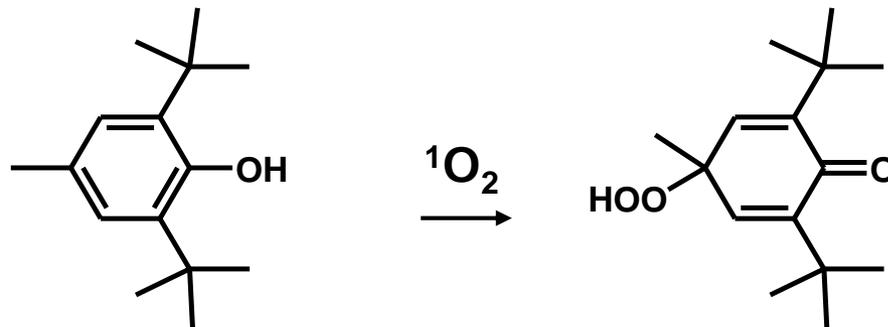
- Subiscono rapida ossidazione a solfossidi e disolfuri.
 - Es. il pesticida disulfoton in presenza di materiale umico acquatico si ossida a solfossido.



Reazioni di $^1\text{O}_2$ con composti organici

Composti ossigenati

- Soprattutto i fenoli ricchi di e^- danno cicloesadienone idroperossidi.
 - Es. BHT: Diels-Alder seguita da riarrangiamento.



Butylated Hydroxy Toluene

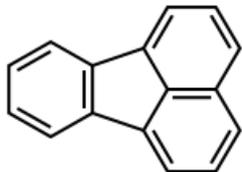
4. Ozono

Ozono

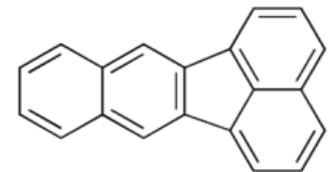
- Si forma nella stratosfera per fotolisi dell'ossigeno molecolare ($\lambda < 240 \text{ nm}$) seguita da collisioni di un atomo di ossigeno con una molecola di O_2
- Assorbe a $\lambda_{\text{max}} = 255 \text{ nm}$
- Tutti i potenziali danni della radiazione UV tra 200 e 300 nm sono eliminati prima che raggiungano la superficie terrestre

Ozono

- Nell'atmosfera, O_3 si distrugge reagendo con specie inorganiche e organiche.
 - HSO_3^- o $\cdot O_2^-$ (nelle goccioline di acqua delle nubi)
 - Olefine danno aldeidi e acidi carbossilici.
- Sulle superfici reagisce con PAH adsorbiti
 - Ad es. su cellulosa, benzoantracene e benzo[a]pirene hanno $t_{1/2}$ 0 – 4 min, mentre pirene, benzo[e]pirene e benzofluoranteni hanno $t_{1/2}$ 7 – 53 min.
 - Su altre superfici i tempi sono diversi.



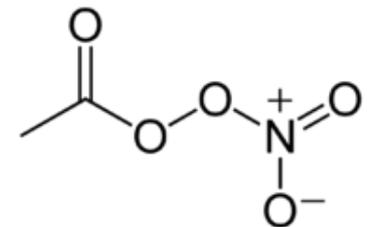
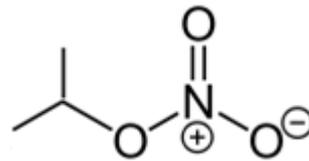
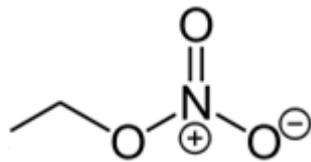
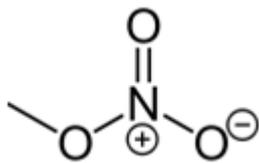
fluorantene



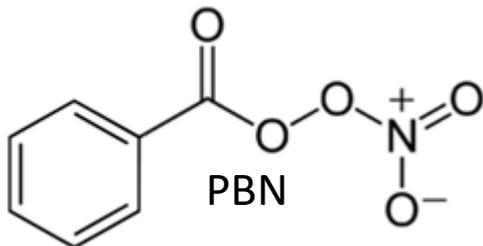
benzo[k]fluorantene

Ozono

- La combinazione di ossidi di azoto, HC alifatici e luce UV porta alla formazione di molti inquinanti (smog fotochimico)
 - Es. n-butano forma formaldeide, acetaldeide, metil etil chetone, metil, etil e isopropil nitrato, perossiacetil nitrato (PAN), perossibenzoil nitrato (PBN). Queste ultime sono irritanti per le vie respiratorie



PAN



PBN

Ozono

- L'ozono reagisce con $\cdot\text{NO}_2$ per dare il *radicale nitrato*, importante nella chimica atmosferica notturna.



- Esso reagisce con alcani, alcheni, fenoli e altri aromatici, aldeidi, composti dello zolfo.



I radicali sono a loro volta reattivi.

5. Acqua ossigenata

Acqua ossigenata

- Si forma
 - nelle acque naturali per fotolisi dell'acqua
 - in troposfera per dismutazione di $\cdot\text{OOH}$
 - Nell'atmosfera è un importante ossidante per SO_2
 - In acqua, in assenza di luce e di ioni metallici, è un ossidante debole.

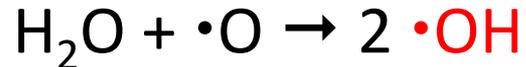
6. Radicale $\cdot\text{OH}$

Formazione di $\cdot\text{OH}$

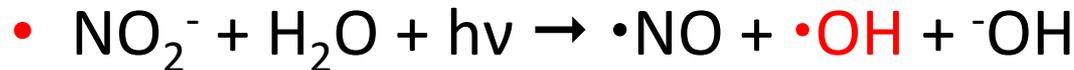
- Nella troposfera: fotolisi di ozono
 - $\text{O}_3 + h\nu (<310 \text{ nm}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} 2 \cdot\text{OH}$
- Fotolisi di acquocomplessi:
 - $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH}$
- Reazione di $\cdot\text{NO}$ con $\text{HOO}\cdot$:
 - $\text{HOO}\cdot + \cdot\text{NO} \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{NO}_2$
- Fotolisi di vapore d'acqua e di H_2O_2
 - $\text{H}_2\text{O} + h\nu (<125 \text{ nm}) \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{H}$
 - $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu (<300 \text{ nm}) \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$

Formazione di $\cdot\text{OH}$

- Reazione di acqua con O atomico (da O_3):



- Fotolisi di anioni nitrito e nitrato:



- Reazione del superossido con ozono:



- Reazione del superossido con H_2O_2



Radicale ossidrile

- Da misure dirette e indirette si ritiene che la concentrazione di $\bullet\text{OH}$ nell'atmosfera sia di 10^6 molecole/cm³ e nelle acque sorgive sia di 10^{-15} – 10^{-16} M.
- $\bullet\text{OH}$ è un agente ossidante straordinariamente potente e non selettivo.

Reazioni di $\cdot\text{OH}$ con composti organici

Due sono i meccanismi principali:

- 1) estrazione di e^- o H atomico
- 2) addizione ai doppi legami

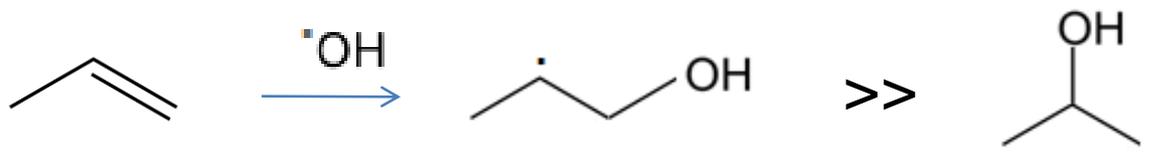
Metano

- Il metano è il meno reattivo degli HC, i ramificati sono più reattivi perché formano radicali più stabili.
- In troposfera reazioni a catena:
 1. $\text{CH}_4 + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (astrazione di $\text{H}\cdot$)
 2. $\cdot\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-O-O}\cdot$
 3. $\text{CH}_3\text{-O-O}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-O-OH} + \text{R}\cdot$ oppure
 4. $\text{CH}_3\text{-O-O}\cdot + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{NO}_2$
 5. $\text{CH}_3\text{-O-OH} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{HO}\cdot$
 6. $\text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HOO}\cdot$
 7. $\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}\cdot \rightarrow \cdot\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$
 8. $\cdot\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HOO}\cdot$
 9. $\text{CO} + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}\cdot$

Tempo di permanenza del metano nell'atmosfera: 4 anni

Olefine

- Reagiscono rapidamente con $\cdot\text{OH}$ (addizione ai doppi legami)

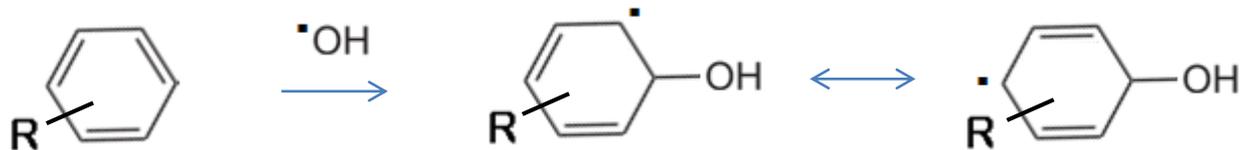


- Si forma preferibilmente il radicale più stabile.
- L'olefina più reattiva è il mircene.

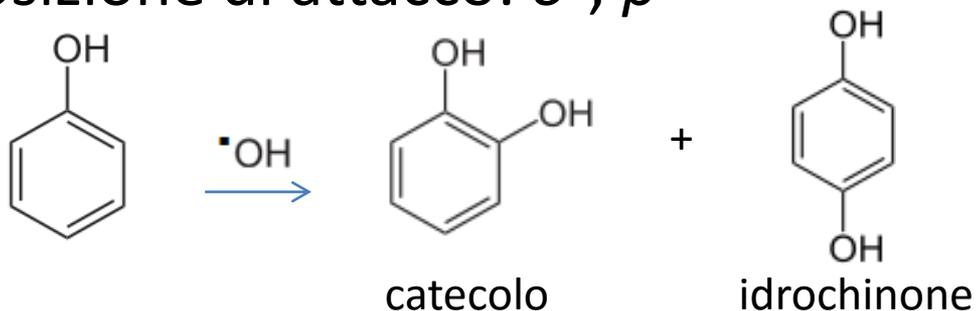


Aromatici

- Due meccanismi:
 - addizione (predomina)
 - estrazione di un H



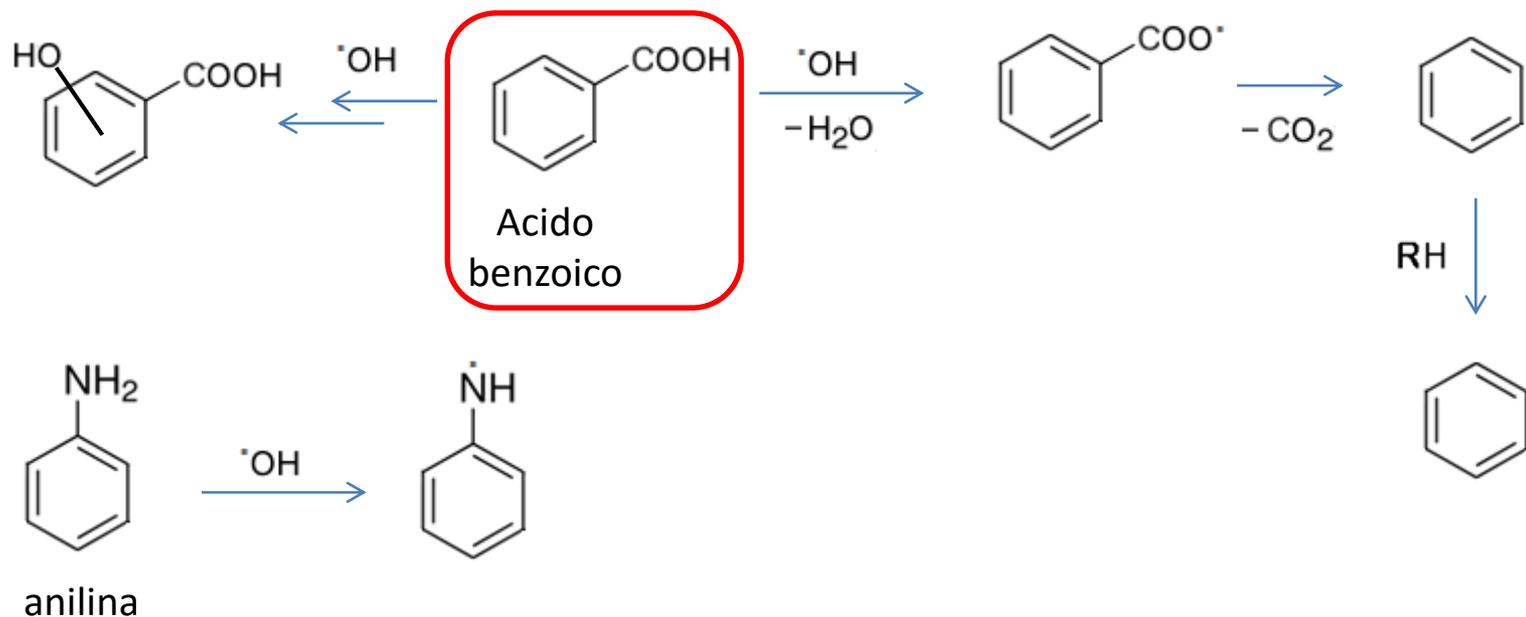
- Posizione di attacco: *o*-, *p*-



- Gli alogenofenoli aggiungono $\cdot\text{OH}$ e rilasciano $\text{X}\cdot$

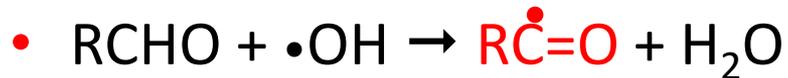
Aromatici

- OH reagisce con gli acidi benzoici sia per addizione che estrazione di un H, le aniline preferibilmente per estrazione di H.

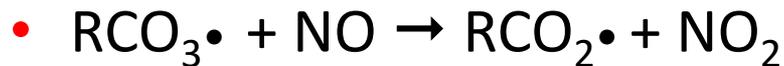


Aldeidi

- Le aldeidi sono ossidate a radicale **acile**:



- Esso può reagire in vari modi: con ossigeno, con ossidi di azoto



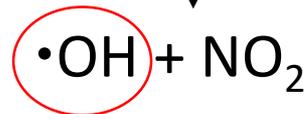
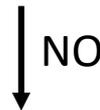
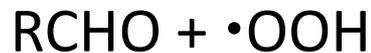
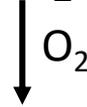
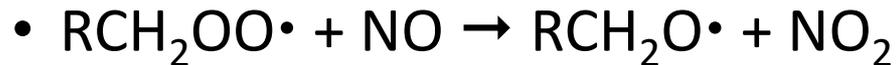
Le aldeidi possono essere protette dall'ox:



7. Radicali perossidi

Radicali perossidi

- La loro concentrazione nell'atmosfera sembra essere dell'ordine delle ppb (0.05 – 0.3) ed è maggiore quando l'irraggiamento UV è maggiore.
- I radicali $\text{RCH}_2\text{OO}\cdot$ sono scavengers di NO:



Radicali alcossi e fenossi

Radicali alcossi

- Nella degradazione degli alchilperossidi si formano i tetrossidi e poi gli **alcossidi**:



- Essi reagiscono in molti modi:

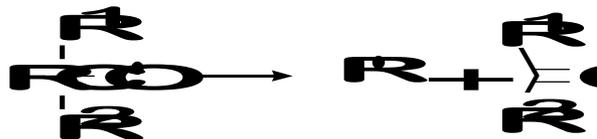
1. Con O_2 a dare aldeidi (formaldeide!):



2. Con NO e NO_2 per dare alchil nitriti e alchil nitrati RONO e RONO_2

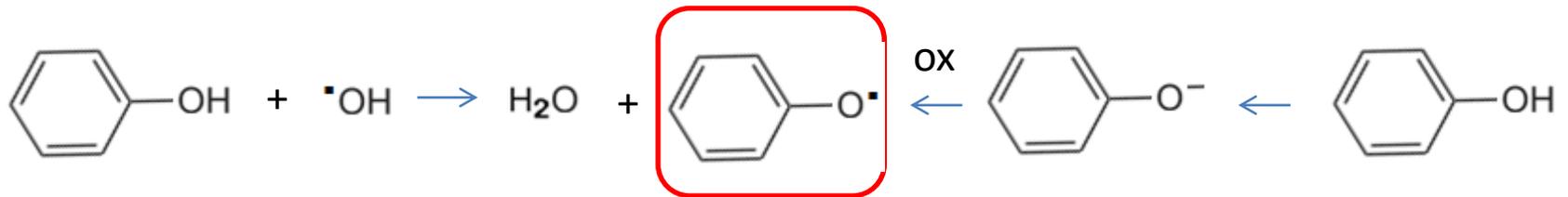
3. Estraendo un H dalla propria catena

4. Degradandosi a dare radicali alchilici:

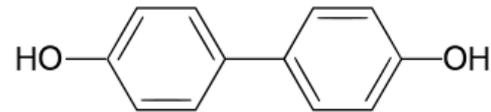
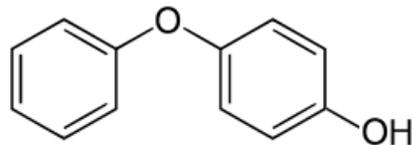


Radicali fenossi

- Formazione:



- Essi facilmente dimerizzano (accoppiamento ossidativo di fenoli):



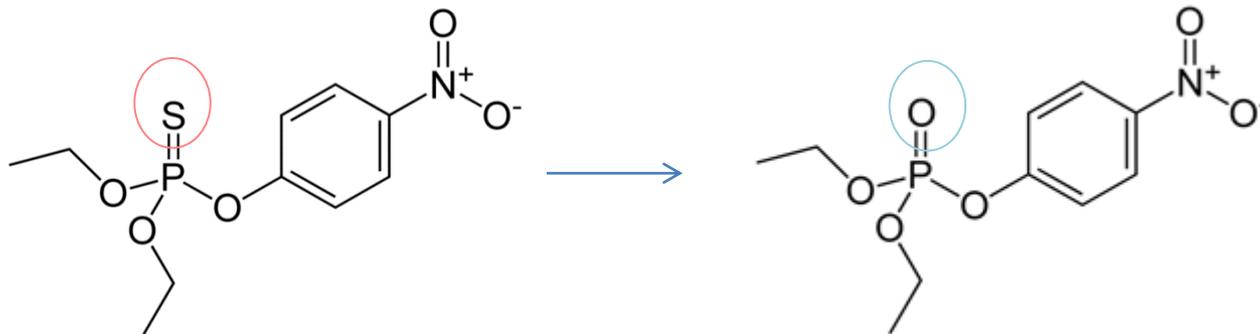
8. Superfici solide

Superfici solide

- Gli ossidanti sono ossidi di metalli, le reazioni sono in fase eterogenea, e dipendono dall'adsorbimento del substrato sulla superficie.
- Anche i meccanismi sono molteplici.

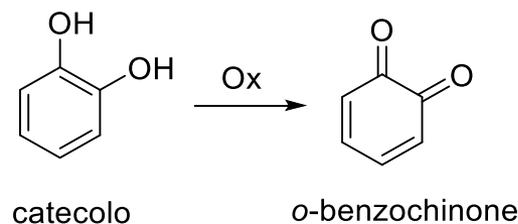
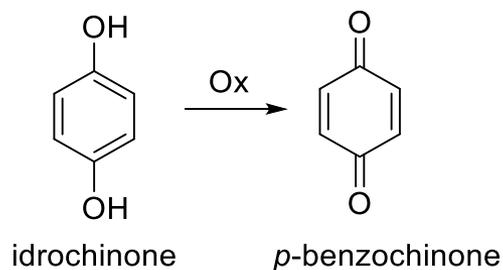
Argille

- Argille e alluminosilicati catalizzano le ossidazioni degli aromatici sostituiti (e *non* quelle degli alifatici) via ioni metallici.
 - Es. parathion si ossida a paraoxon



Ossidi di ferro e manganese

- In condizioni aerobiche a pH ordinario il Fe^{3+} è ossidante di materiali umici e di polifenoli a specie polimeriche.
- MnO_2 catalizza l'ossidazione dei fenoli, soprattutto attivati.



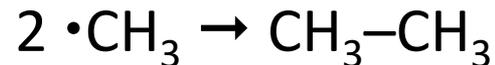
Ossidazioni termiche

Combustione e incenerimento

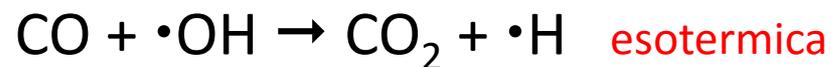
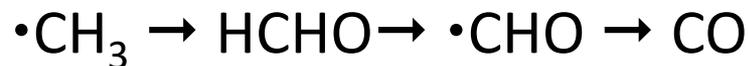
- Prodotti molteplici e meccanismi incerti.
- Esempio metano:



- $\cdot\text{CH}_3$ può dare etano



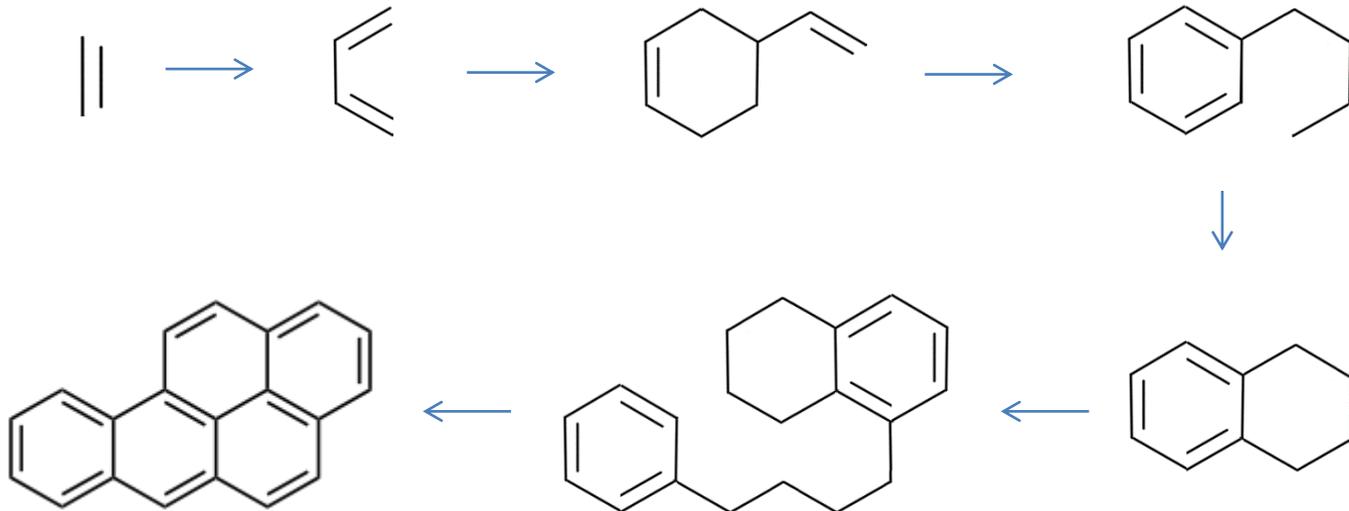
- $\cdot\text{CH}_3$ può ossidarsi fino a CO_2



PAH

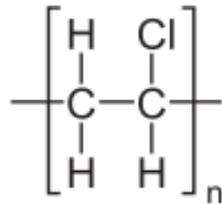
I PAH sono prodotti in TUTTI i processi di combustione a causa della ricombinazione chimica degli intermedi radicalici organici prodotti dal «cracking» delle molecole organiche più grandi.

Il centro della fiamma ha una atmosfera riducente e i piccoli frammenti insaturi C2-C4 si combinano in reazioni radicaliche a catena con altri frammenti idrocarburici prima che gli intermedi radicalici siano intercettati dall'ossigeno

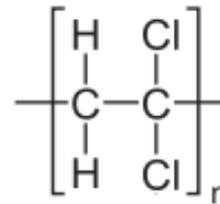


Benzodiossine e furani clorurati

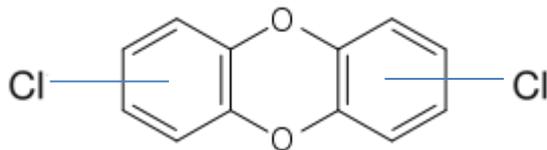
- In un combustibile la presenza di composti clorurati porta alla formazione di HCl, acidi clorurati, composti organocloro.



Polivinilcloruro

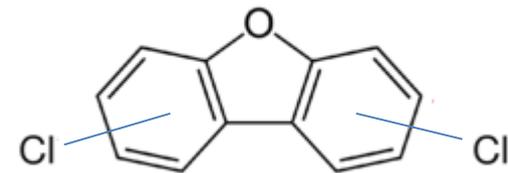


Poli(vinilidene cloruro)



PCDD

Dibenzodiossine clorurate



PCDF

Dibenzofurani clorurati

Sembrano formarsi anche nella combustione di composti organici non clorurati in presenza di sorgenti di cloro inorganico (FeCl_3)

Riduzioni

Riduzioni

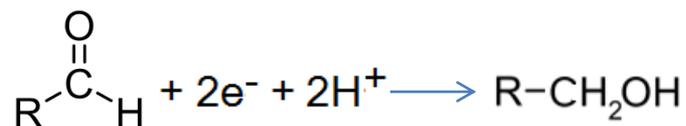
- Riduzione è acquisto di elettroni.
 - Si ha trasferimento di e^- da un donatore (riducente) a un accettore (ossidante).
 - L'ossidante è l'inquinante.
- Riduzione e ossidazione si riconoscono da altre reazioni perché è avvenuta una variazione nello stato di ossidazione degli atomi coinvolti.

Trasformazioni riduttive

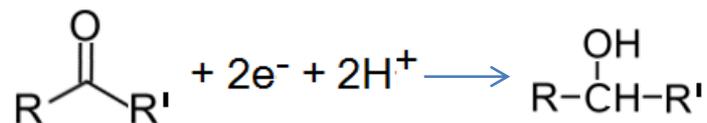
- Vi sono gruppi funzionali che nell'ambiente *non* vengono ridotti anche se in laboratorio la reazione è facile.
- Vi sono gruppi funzionali che nell'ambiente vengono ridotti.
 - Le reazioni di trasformazione vengono catalogate secondo il gruppo funzionale che viene ridotto.

Trasformazioni riduttive che **non** avvengono nel comparto ambientale naturale

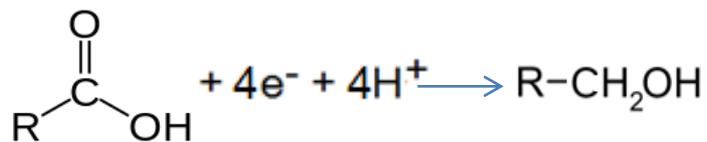
1. Da aldeide a alcool



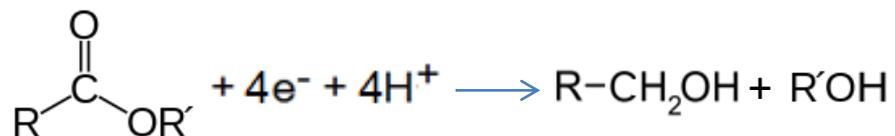
2. Da chetone ad alcool



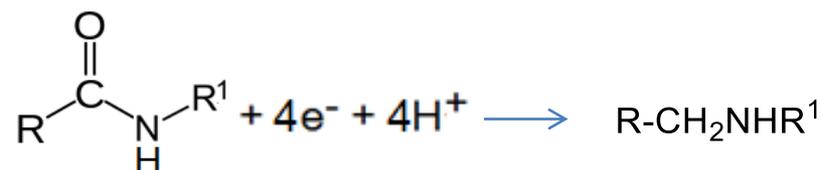
3. Da acido ad alcool



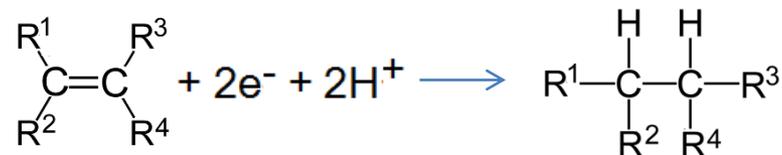
4. Da estere ad alcool



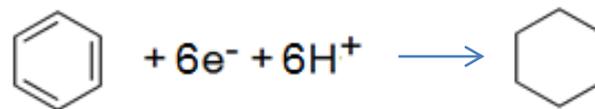
5. Da ammidie ad ammina



6. Da alchene ad alcano



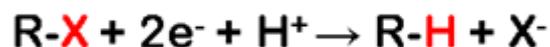
7. Da HC aromatici a HC alifatici



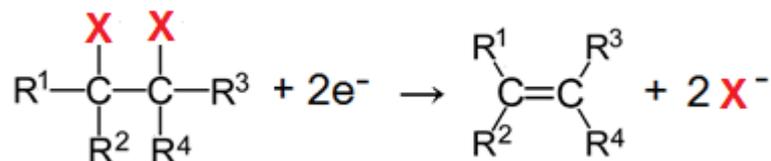
Trasformazioni riduttive note in ambienti naturalmente riducenti

1. Dealogenazione riduttiva

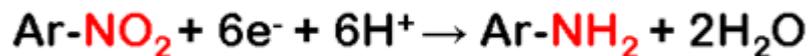
a. Idrogenolisi



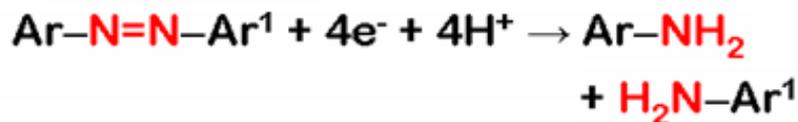
b. Dealogenazione vicinale



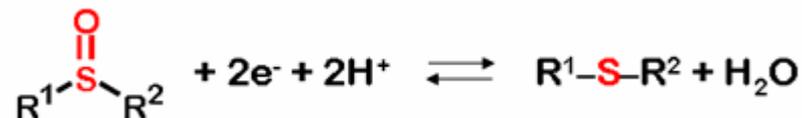
2. Riduzione di nitroaromatici



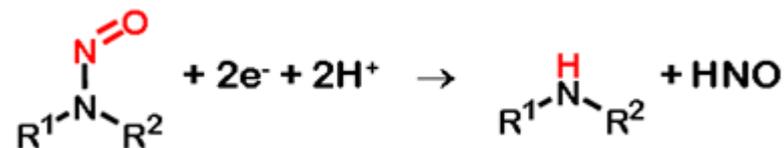
3. Riduzione di azocomposti aromatici



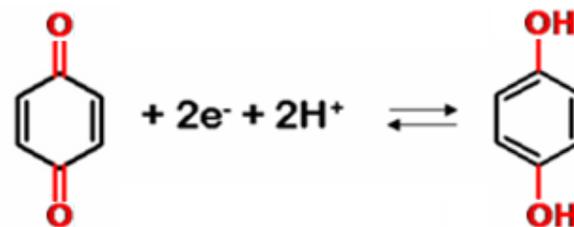
4. Riduzione di solfossidi



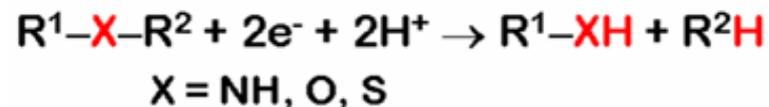
5. Riduzione di N-nitrosoammine



6. Riduzione di chinoni



7. Dealchilazione riduttiva

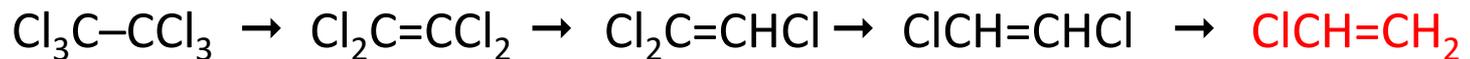


Riducenti e ossidanti

- Sono spesso noti i gruppi funzionali che si riducono ma non il meccanismo di riduzione.
 - Conseguenza: non si può predire la velocità di riduzione né come variano le velocità in relazione ai comparti.
- Riducenti naturali, fonti di elettroni: coprono un range complesso, da minerali di S a metalli ridotti a materiale organico, a popolazioni microbiche.

1) Dealogenazione riduttiva

- Composti alogenati *alifatici* e *aromatici* subiscono nell'ambiente una dealogenazione riduttiva ad opera di moltissimi riducenti.
- *Non* è una detossificazione.
 - Si formano molecole che possono essere più pericolose.



Dealogenazione vicinale

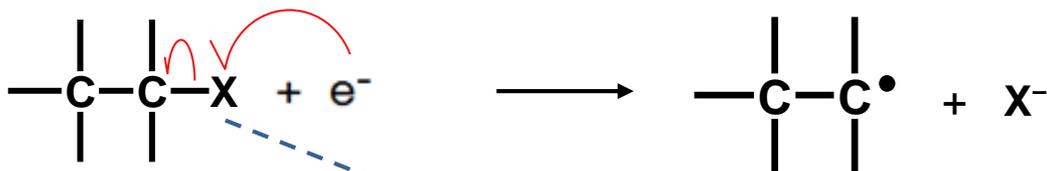
idrogenolisi

vinil cloruro
cancerogeno

Alogenuri alifatici

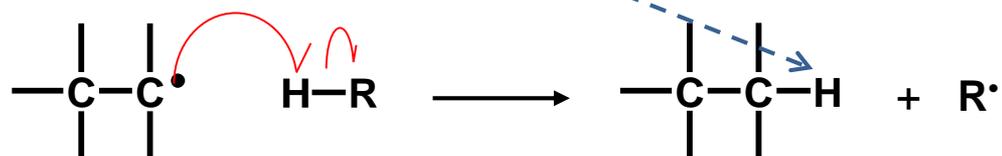
Dealogenazione riduttiva: meccanismi

1. Trasferimento e^- che porta a un radicale.

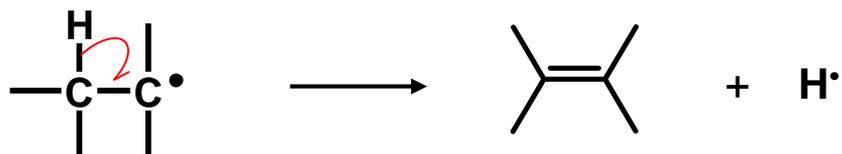


2. Il radicale può:

- a. Estrarre un H da un donatore (**idrogenolisi**)

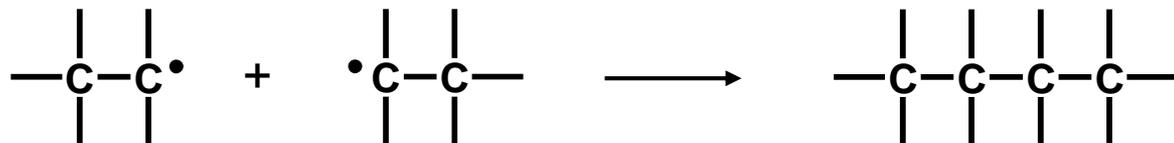


- b. Estrarre un H da un C adiacente (**deidroalogenazione**)



Alogenuri alifatici

c. Dimerizzare (poco probabile)



d. Perdere un alogeno adiacente (dealogenazione)

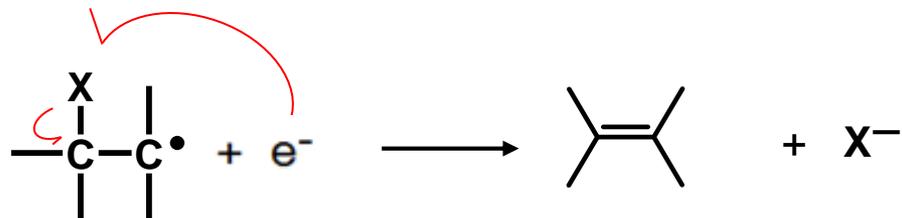


Table 3.3. Relative Rates for the Vicinal Dehalogenation of Halogenated Ethanes in a Reducing Sediment-Water Slurry^{a,b}

Compound	k_{obs} (min^{-1})	$t_{1/2}$	Bond Dissociation Energy (C-X; kcal/mol)
<u>Hexachloroethane</u>	1.9×10^{-2}	36 min	72
<u>1,2-Diiodoethane</u>	2.9×10^{-2}	24 min	< 47
<u>1,2-Dibromoethane</u>	2.1×10^{-4}	55 h	69.8
<u>1,1,2,2-Tetrachloroethane</u>	7.3×10^{-5}	6.6 d	74.3
<u>1,2-Dichloroethane</u>	$< 1.4 \times 10^{-5}$	735 d	77.9

^aEh of the sediment-water slurry was -140 mV; pH = 6.5; sediment-to-water ratio = 0.075.

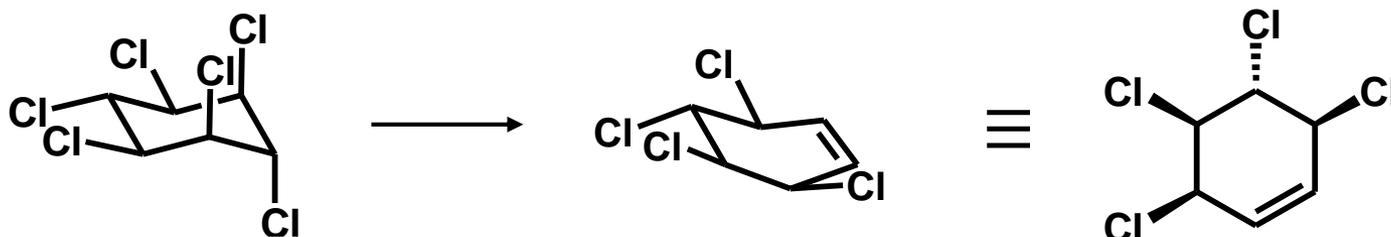
^bData taken from Jafvert and Wolfe (1987).



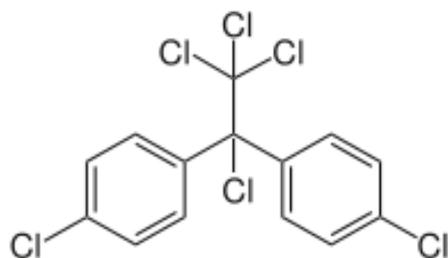
Esacloroetano: $t_{1/2}$ idrolisi: 1.8×10^9 anni

Inquinanti che danno dealogenazione riduttiva

- γ -BHC lindano, nelle risaie e nei fanghi anaerobici
Erroneamente indicato come benzene hexachloride (BHC)

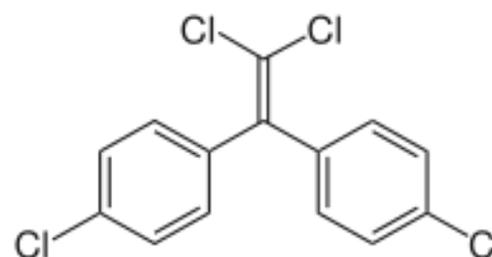


- DTE



DTE

1,1-*bis*-(4-chlorophenyl)-
1,2,2,2-tetrachloroethane
Alfa-cloro-DDT

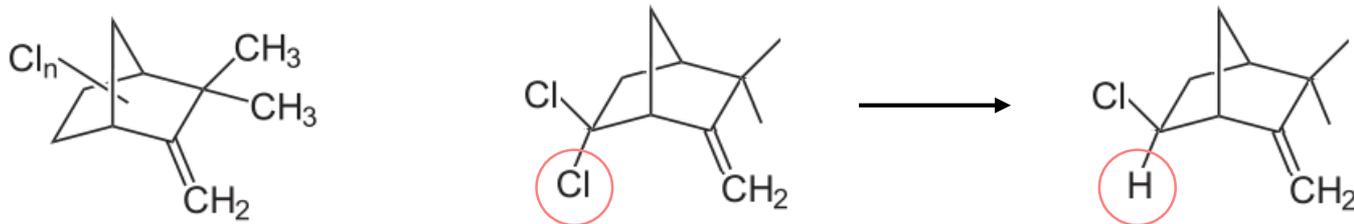


DDE

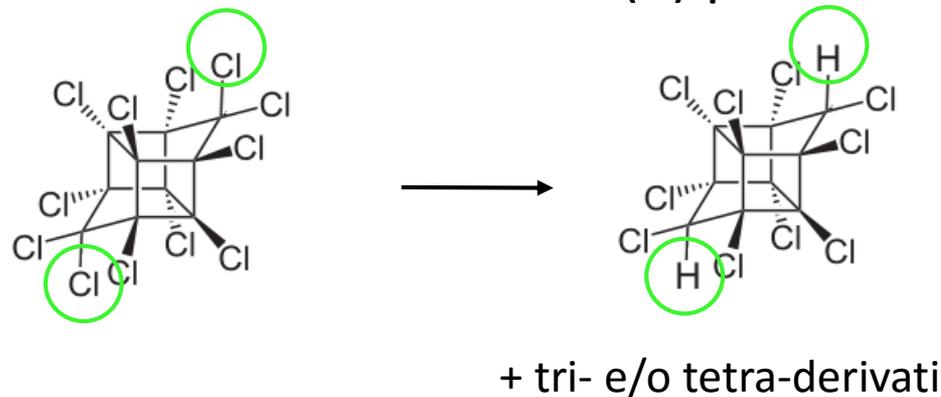
1,1-(*p,p'*-diclorodibenzo)-
2,2-dicloroetene

Inquinanti che danno idrogenolisi

- Toxafene: miscela di composti tra i quali canfeni policlorurati



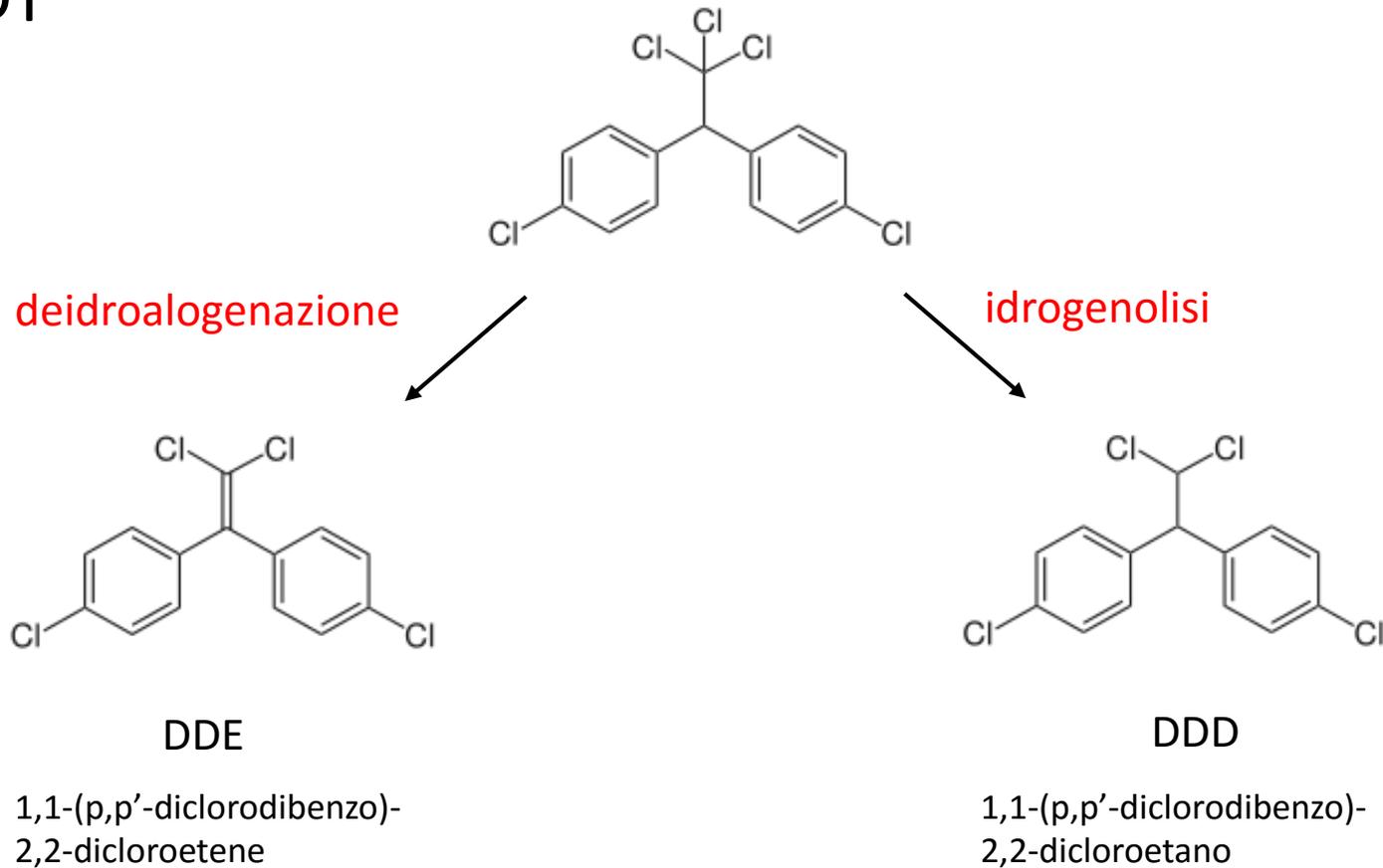
- Mirex (in un sistema contenente Fe(II) porfirinico)



- I composti sono molto persistenti in ambiente aerobico

Declorurazione riduttiva [Fe(II)]

- DDT

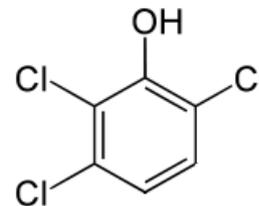
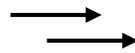
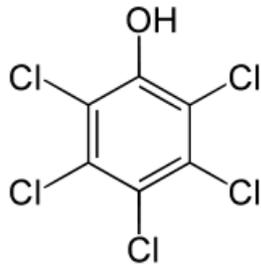


Alogenuri aromatici

- La riduzione degli aromatici ha luogo
 1. via idrogenolisi (X sostituito da H)
 2. La dealogenazione riduttiva è lenta rispetto agli alifatici e sembra richiedere la presenza di microorganismi.
 - Sono noti tuttavia casi di dealogenazione riduttiva abiotica.

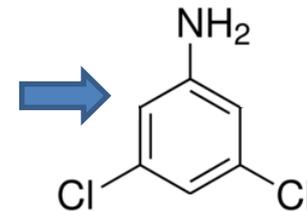
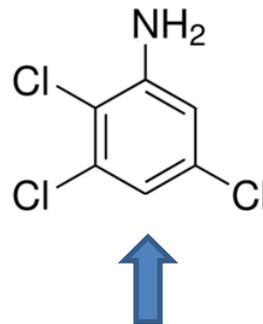
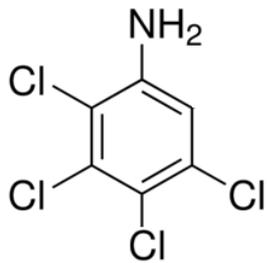
Fenoli e aniline

- La dealogenazione riduttiva di fenoli e aniline in fanghi di sedimenti è *regioselettiva*.



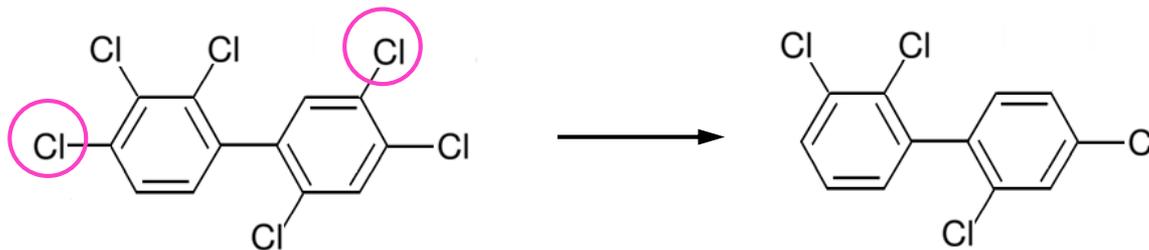
nelle risaie

Pentaclorofenolo
Pesticida / disinfettante



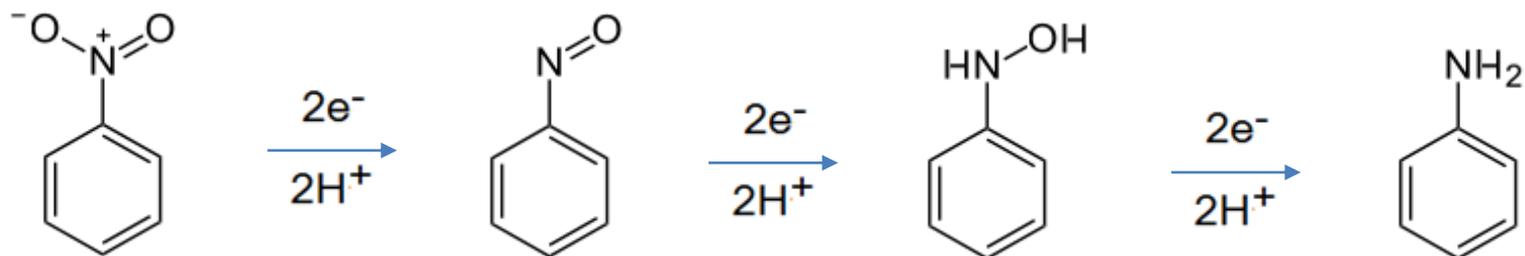
Bifenili policlorurati

- La dechlorurazione riduttiva dei PCB avviene in sedimenti anaerobici di laghi e fiumi in presenza di microorganismi.
- La velocità aumenta all'aumentare del numero di atomi di cloro.
- Avviene preferibilmente alle posizioni *m*- e *p*-.



2) Riduzione di Nitroaromatici

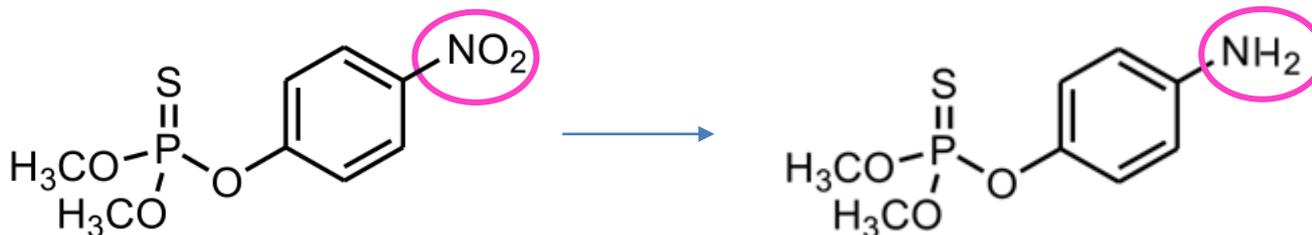
- Presenti in agrochemicals, coloranti tessili, munizioni, intermedi per coloranti, etc.
- In condizioni anaerobiche sono ridotti ad ammine aromatiche, attraverso intermedi reattivi, con $t_{1/2}$ da minuti a ore.



- Le riduzioni sono mediate da solfuri, coppie redox chinone-idrochinone, C organico disciolto, etc.

Nitroaromatici

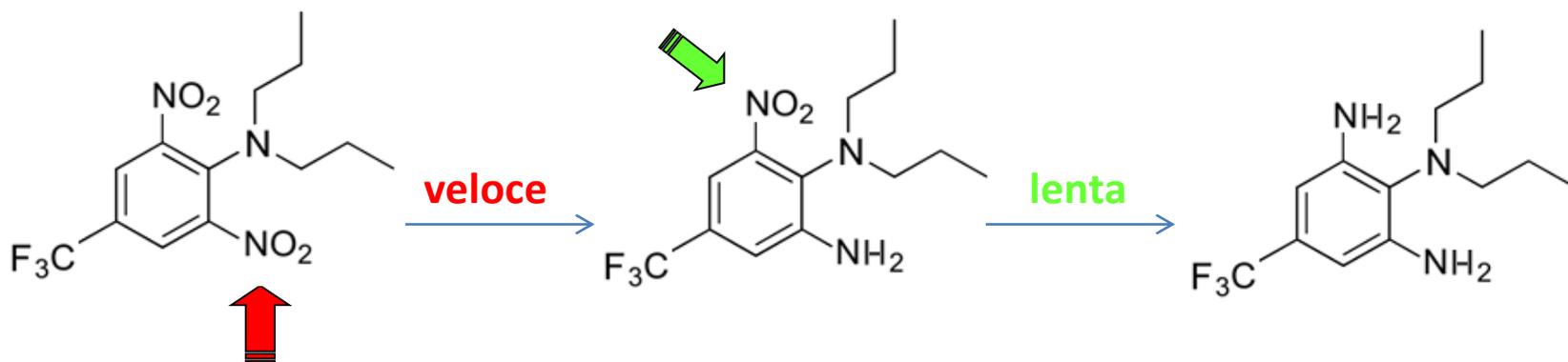
- Es. Metil parathion



- Notare che i tempi sono notevolmente minori delle idrolisi ($t_{1/2}$ idrolisi 67 giorni a pH 7)

Polinitroaromatici

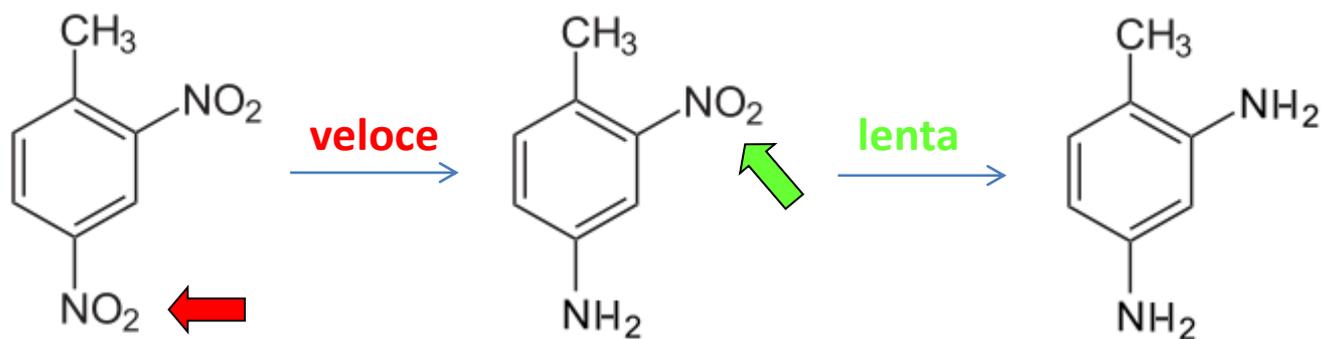
- Contengono gruppi NO_2 uguali:
 - Es. trifuralina (erbicida)



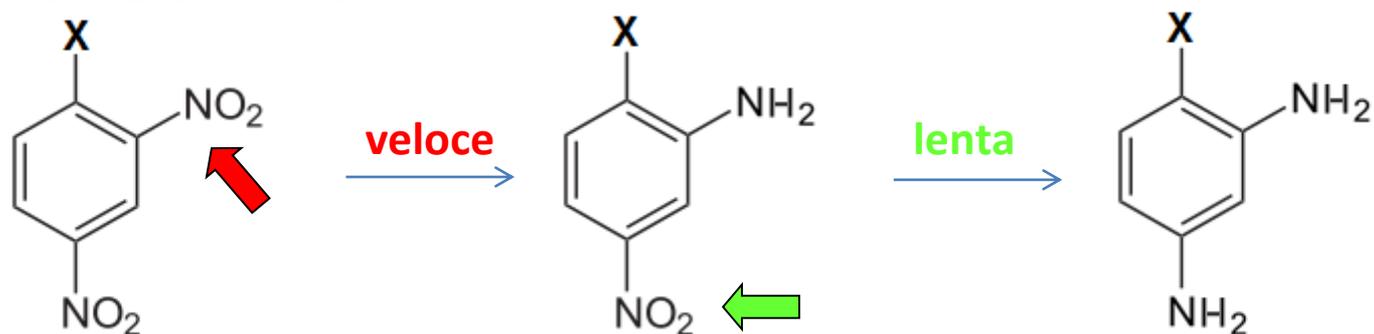
- La presenza di due NO_2 elettron-attrattori facilita l'acquisizione di elettroni, ossia la riduzione.

Polinitroaromatici

- Contengono gruppi NO_2 diversi: *regioselettività*
 - 2,4-DNT e 2,4,6-TNT



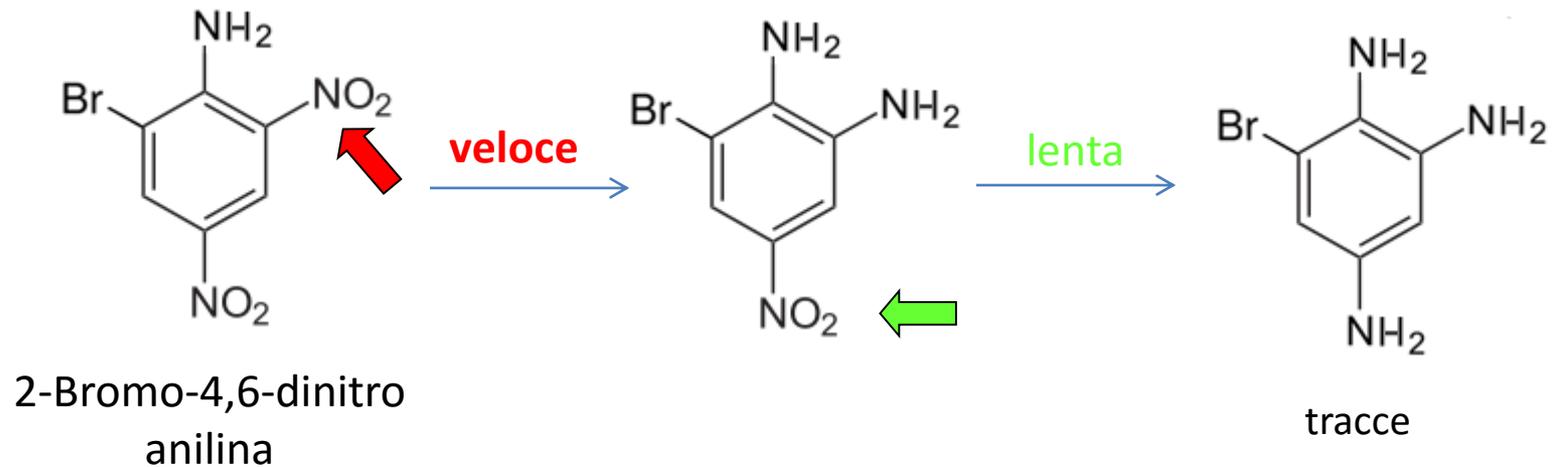
- Fenoli e aniline



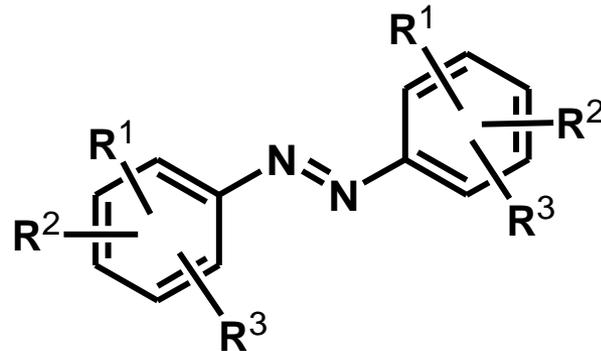
X = OH, NH₂

Polinitroaromatici

- BDNA intermedio per la sintesi di coloranti per tessuti



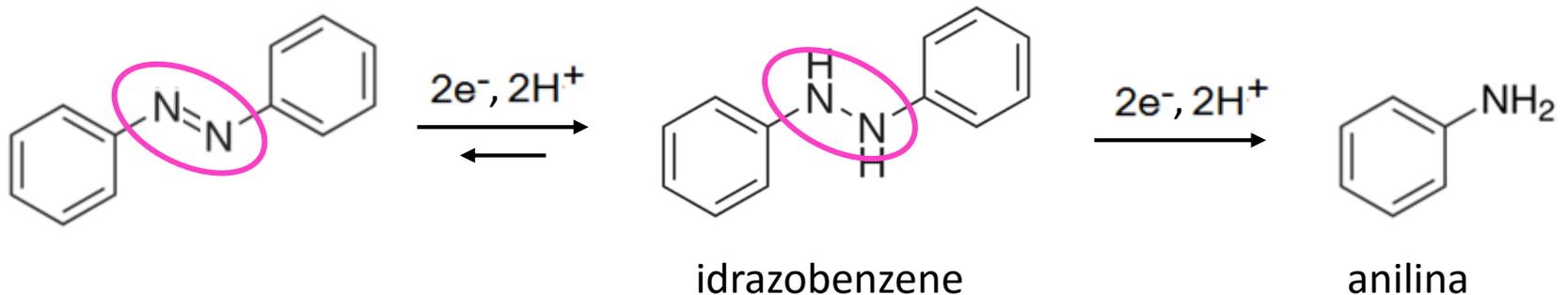
3) Riduzione di azocomposti aromatici



- Costituiscono circa il 50% del mercato dei coloranti tessili.
- La rottura riduttiva del legame N=N genera ammine aromatiche.
- $t_{1/2}$ va da minuti a giorni.

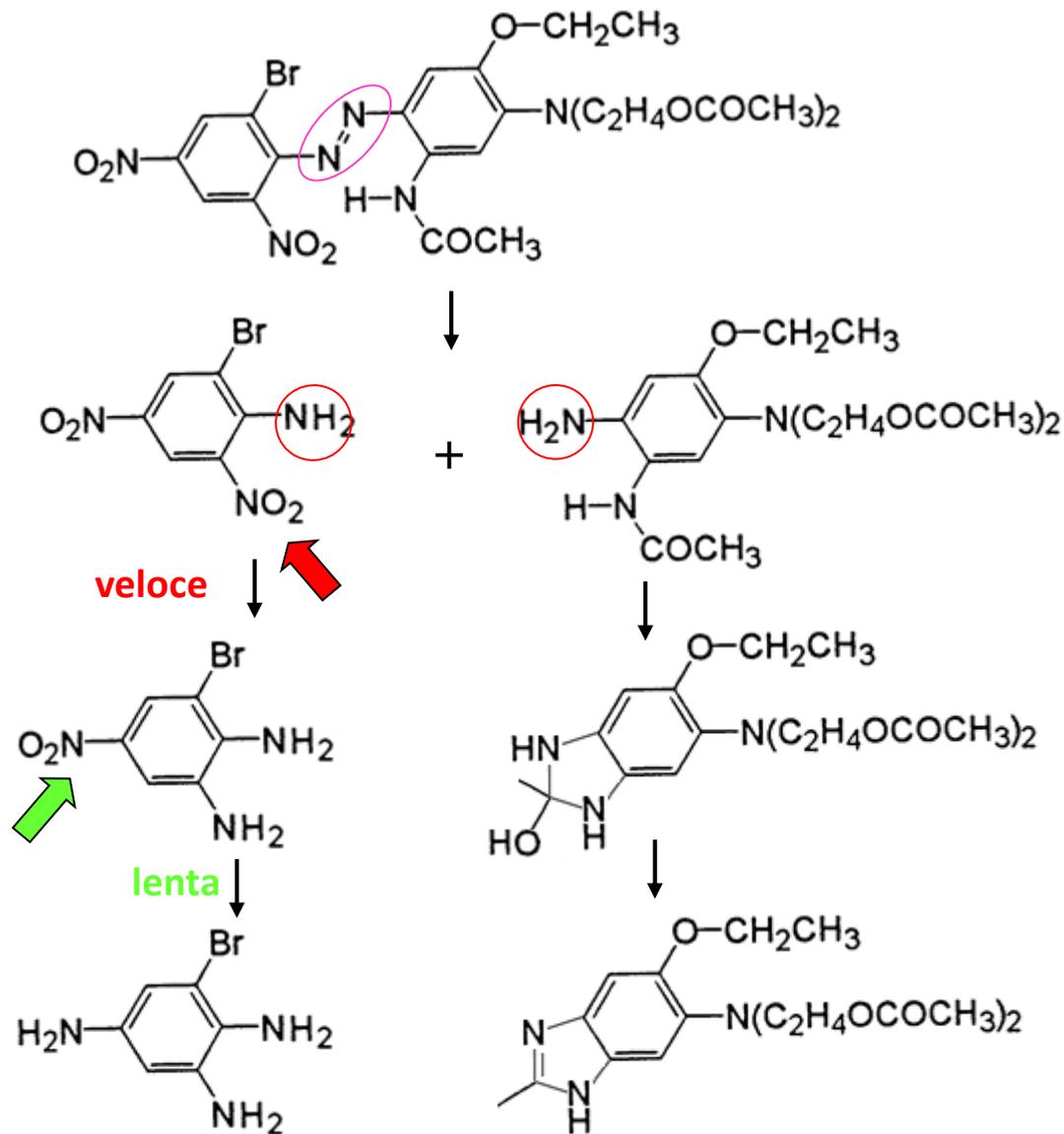
Azocomposti aromatici

- La riduzione dell'azobenzene avviene *solo* nei sedimenti, dove vi sono riducenti.
 - anche nei sedimenti acquosi sterili: concorrenza di riducenti abiotici?



Riduzione di azocomposti *insolubili* in acqua

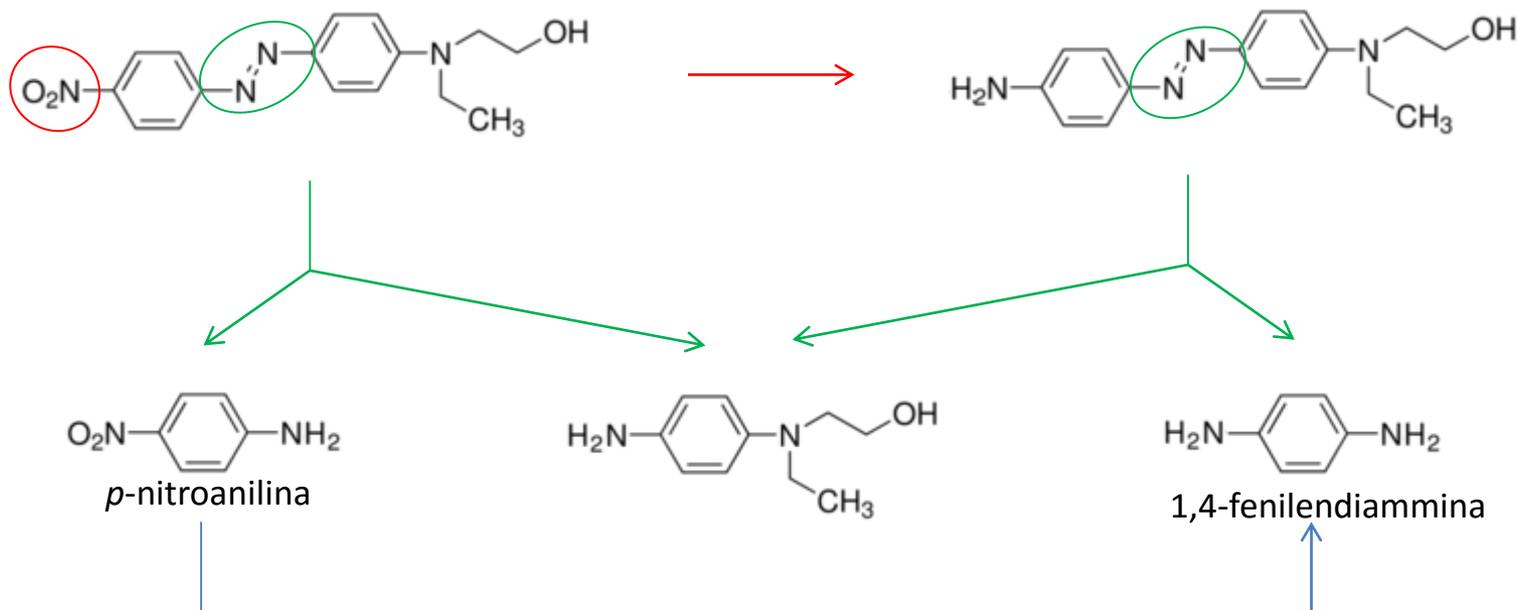
- Disperse Blu 79 si riduce in fanghi anossici con $t_{1/2}$ da 1 h a 5 h.



Tutti i prodotti sono solubili in acqua

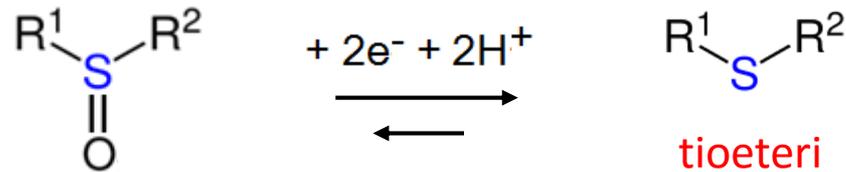
Riduzione di azocomposti aromatici

- La riduzione del nitro gruppo può avvenire prima di quella dell'aza gruppo
 - Es. Colorante Disperse Red 1



4) Riduzione di Solfossidi

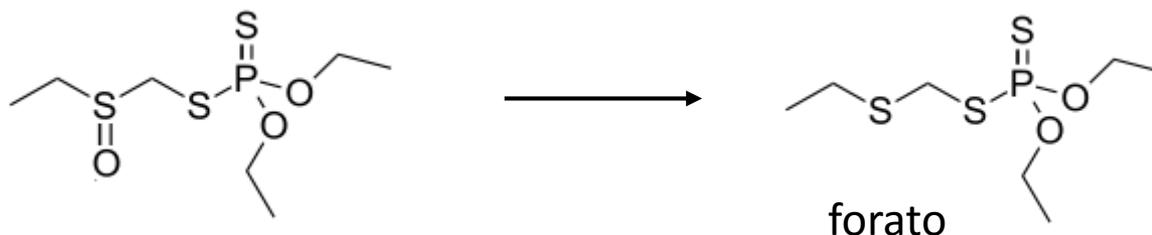
- In terreni anaerobici, acquitrinosi, acque profonde si ha riduzione sia abiotica che biotica:



- In ambiente aerobico la reazione può essere reversibile.

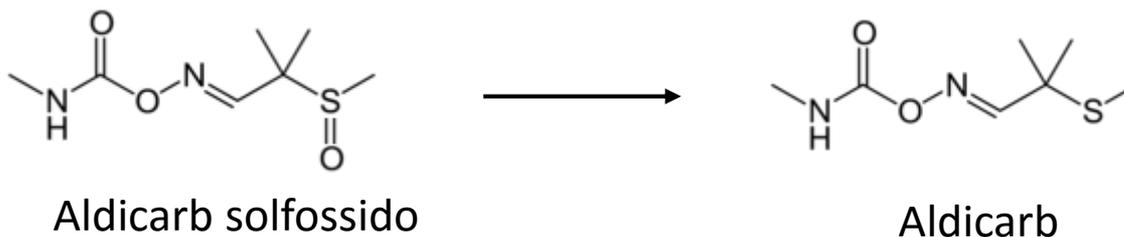
Riduzione di Solfossidi

- Es. Insetticida forato solfossido



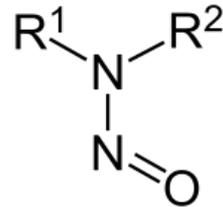
$t_{1/2}$ 2 - 41 gg

- Es. Aldicarb solfossido, metabolita di aldicarb isolato in suoli aerobici, viene ridotto nelle acque profonde.



- La riduzione è più veloce dell'idrolisi.
- L'idrolisi di Aldicarb solfossido è più veloce di Aldicarb

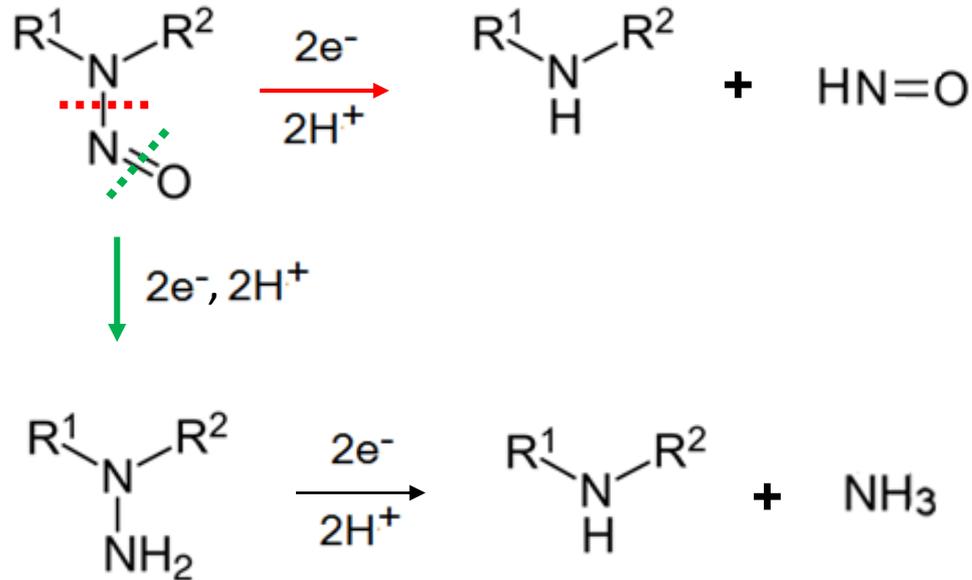
5) Riduzione di N-nitrosammine



- Mutagene e cancerogene.
- Si formano nei cibi trattati con nitriti e nitrati e nei suoli trattati con agrochemicals e fertilizzanti azotati.
- Alcune sono utili industrialmente.
 - Es. N-nitrosodifenilammina è un ritardante la vulcanizzazione della gomma.

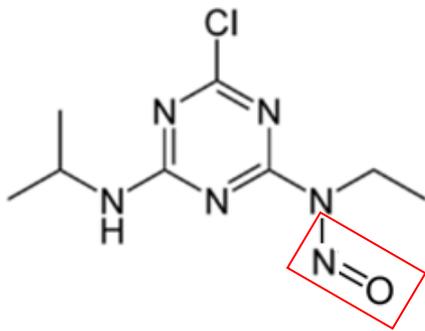
Riduzione di N-nitrosammine

- La riduzione può avvenire per rottura del legame N–N o del legame N–O.



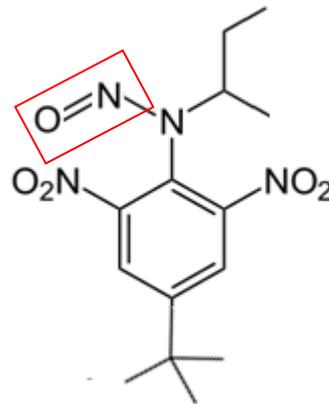
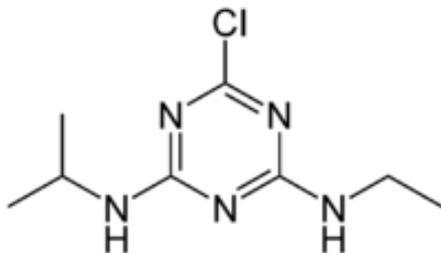
Riduzione di N-nitrosammine

- Esempi di erbicidi nitrosati studiati in sistemi ambientali:

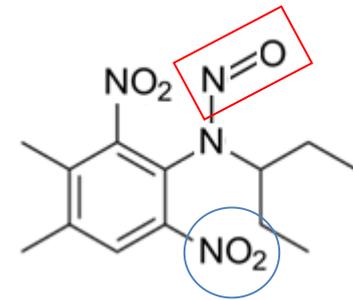


N-nitrosoatrazina

Veloce nei suoli ↓



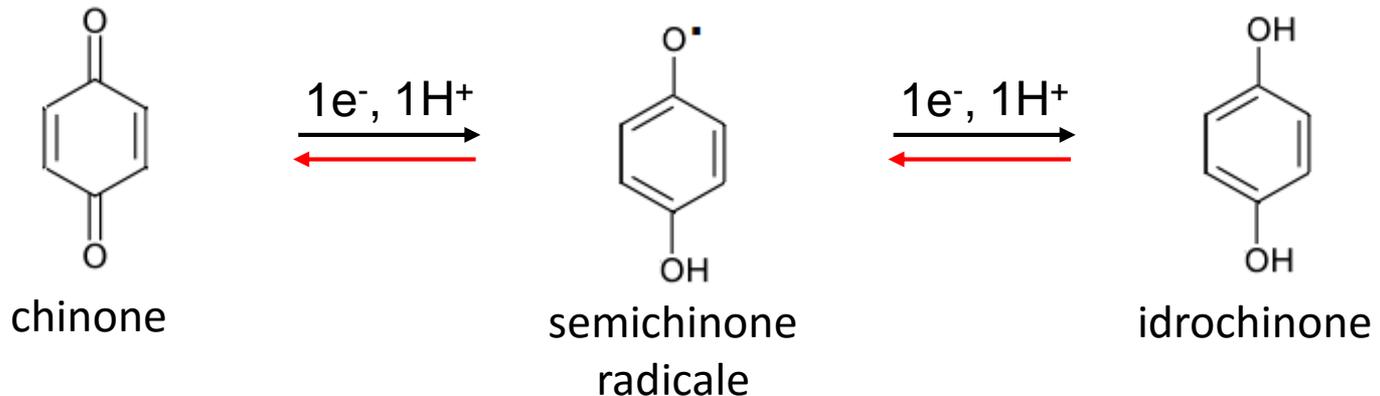
N-nitrosobutralina
persistente nei suoli



N-nitrosopendimetalina

Il nitroso gruppo
permane, ma si riduce
il nitrogruppo

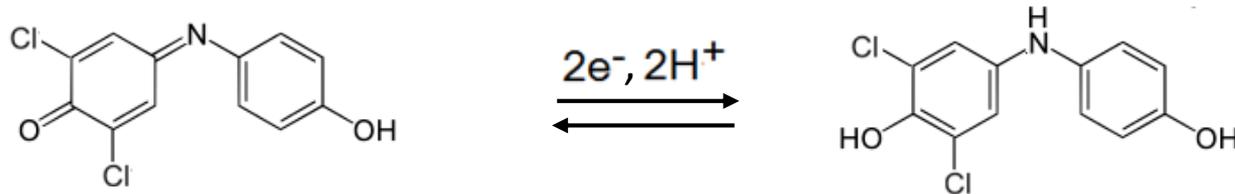
6) Riduzione di Chinoni



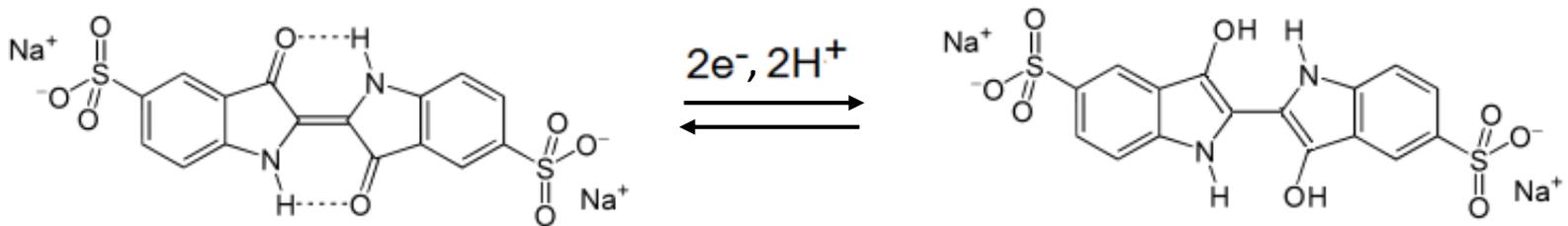
- Sono mediatori di elettroni nella riduzione di altri inquinanti.
 - Vi sono strutture chinoniche nella materia organica naturale.

Riduzione di Chinoni

- Gli indofenoli subiscono rapida riduzione ($t_{1/2}$ min) in sedimenti anossici.



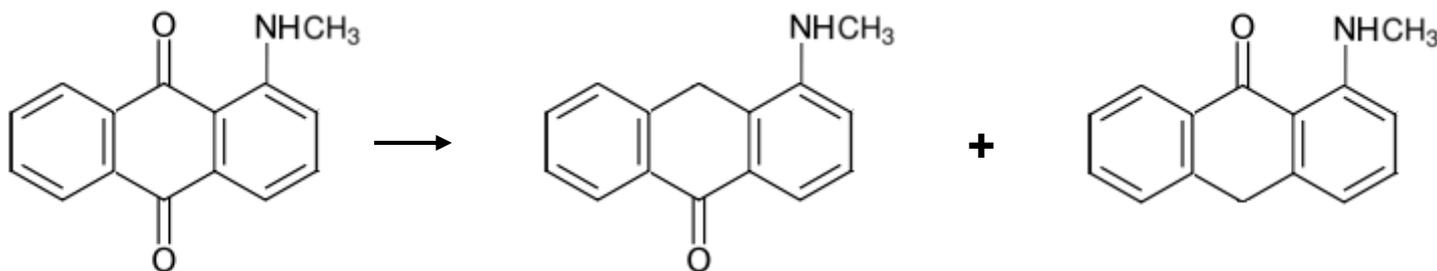
- Invece gli indaco solfonati sono molto più stabili ($t_{1/2}$ 1 o più gg).



Riduzione di Chinoni

- Es. Coloranti antrachinonici

- Disperse Red 9

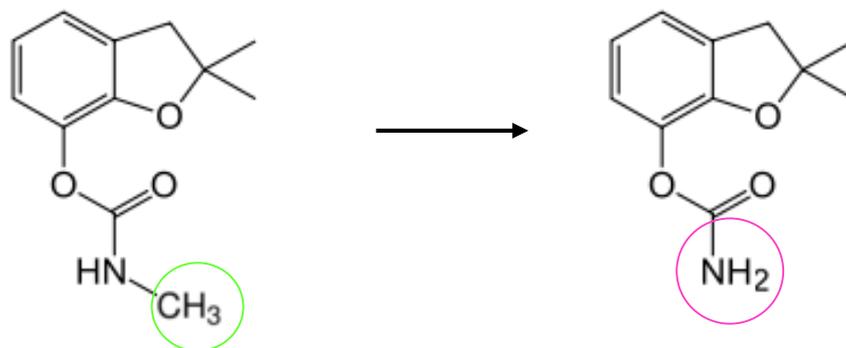


$t_{1/2}$ 1 – 10 giorni

antroni

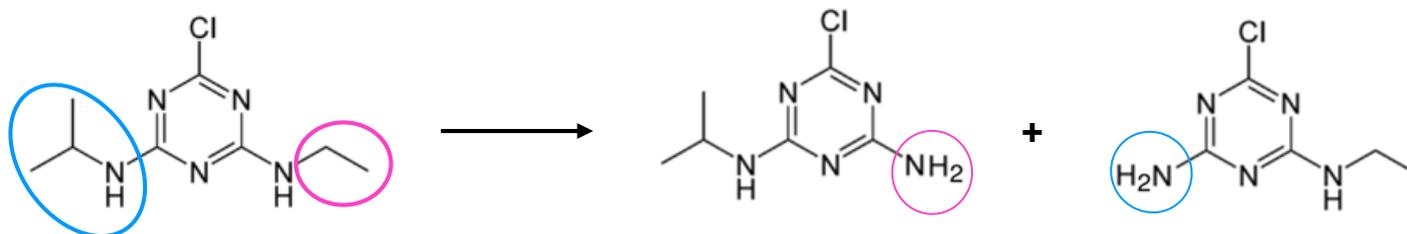
7) Dealchilazione riduttiva

- È la sostituzione di R con H su un eteroatomo (N o O).
- È una reazione comune che sembra avvenire ad opera di microorganismi (non si verifica in ambienti sterili).
 - Es. dealchilazione carbofurano



Dealchilazione riduttiva

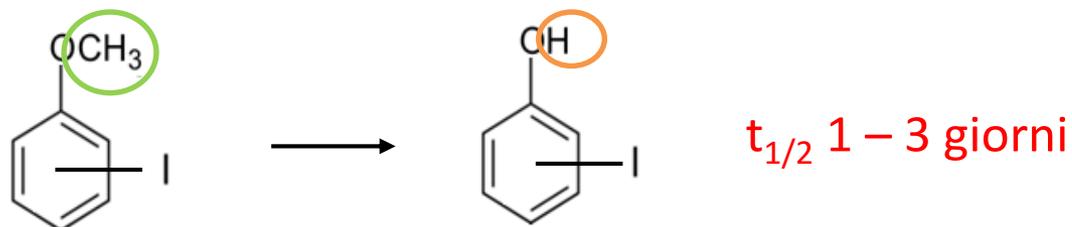
- Dealchilazione dell'atrazina



- Dealchilazione del methoxychlor



- Dealchilazione di iodoanisoli



$t_{1/2}$ 1 – 3 giorni