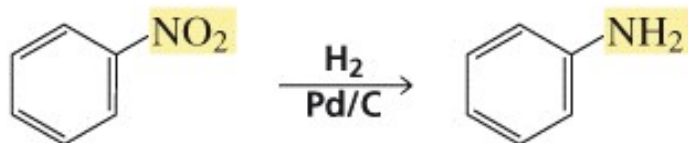
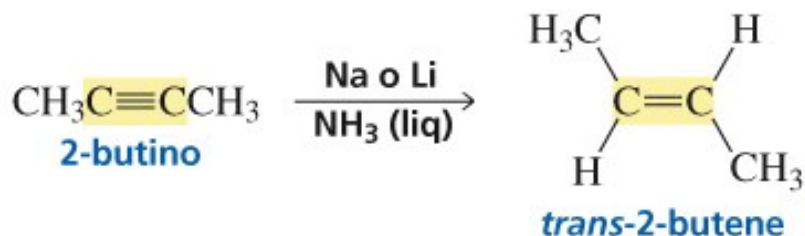
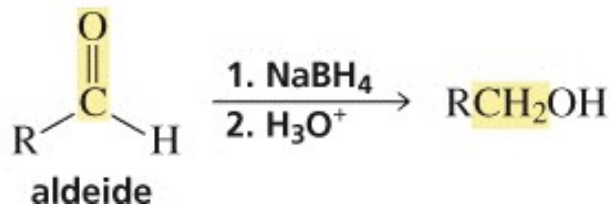
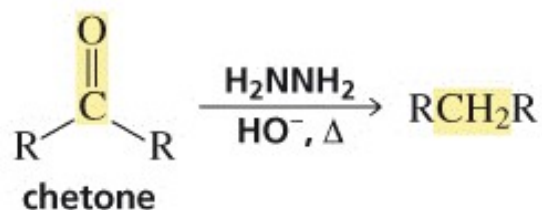
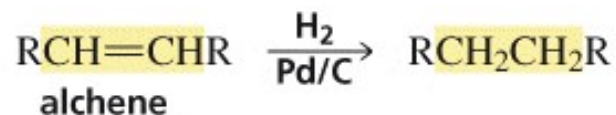
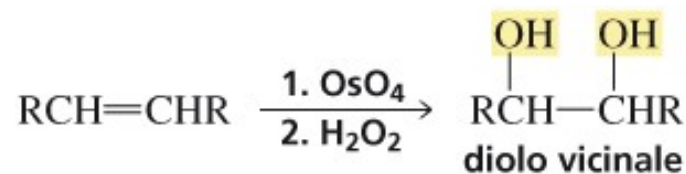
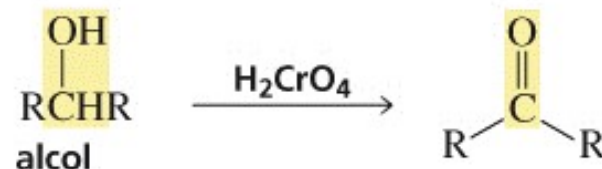
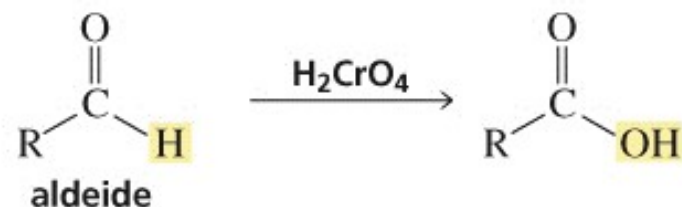
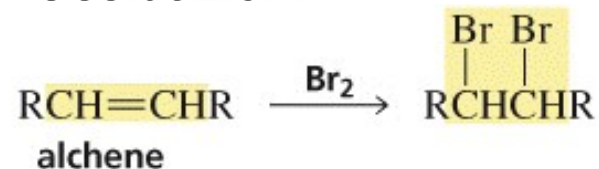


Reazioni di ossidazione e riduzione

Riduzioni



Ossidazioni



Reazioni di ossidazione e riduzione

Riduzione

a) Su C

- aumentano legami C-H
- o diminuiscono legami C-O, C-N, C-X (X=alogeno)

b) Su N o S

- aumentano legami N-H o S-H

In generale può essere vista come un'addizione di H_2 , anche a legami σ .

Ossidazione

a) Su C

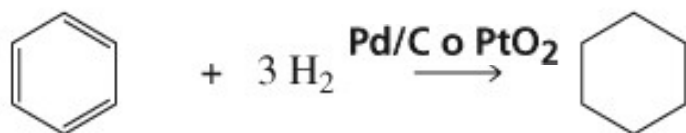
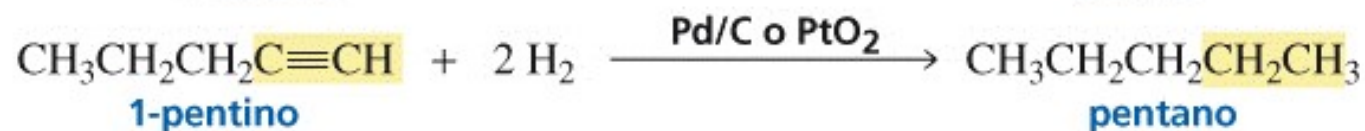
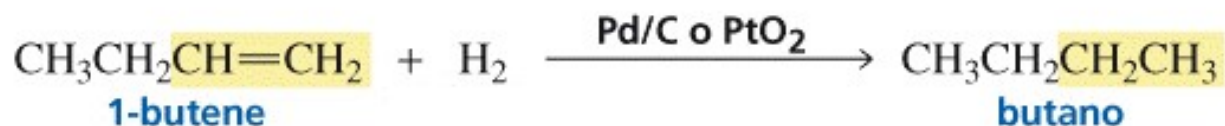
- diminuiscono legami C-H
- o aumentano legami C-O, C-N, C-X (X=alogeno)

b) Su N o S

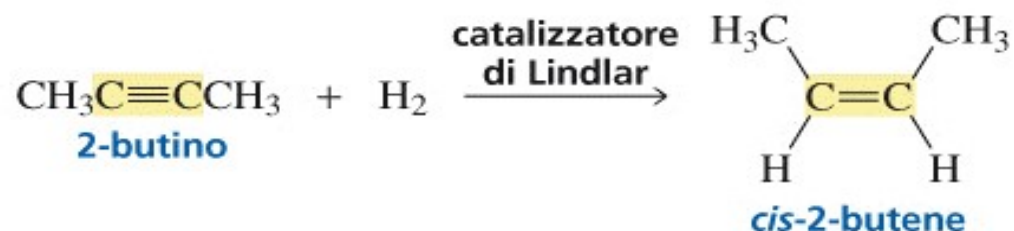
- diminuiscono legami N-H o S-H
- aumentano legami S-O o N-O

In generale può essere vista come una sostituzione di legami X-H con X-O, seguita a volte da eliminazione di acqua.

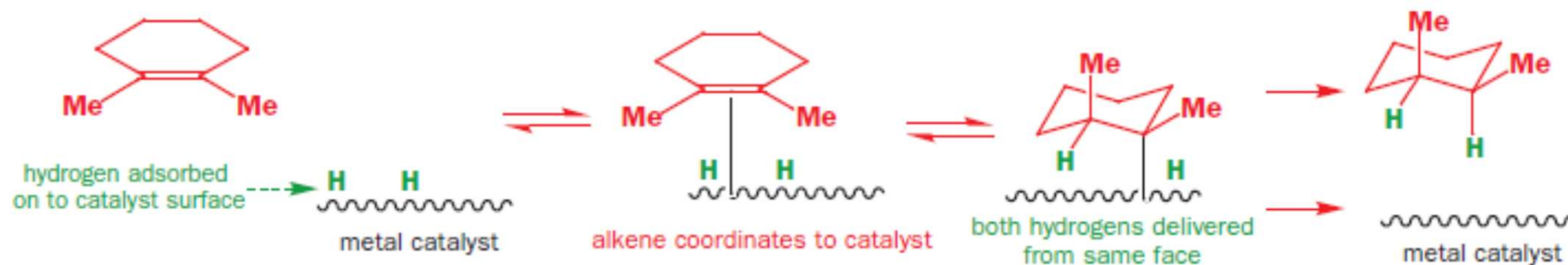
Addizione di H₂: idrogenazione catalitica



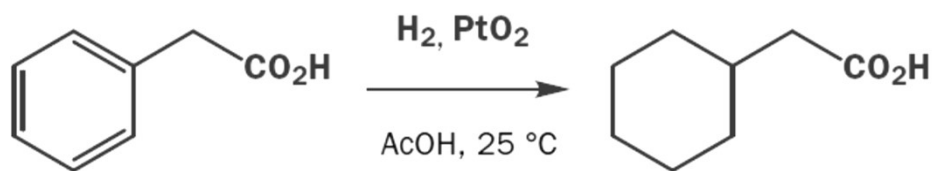
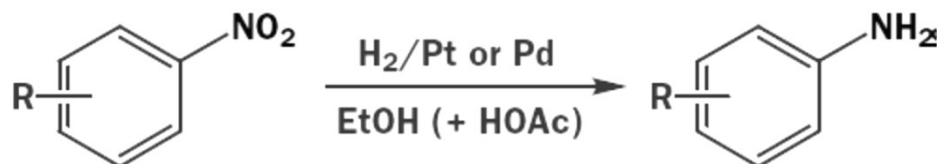
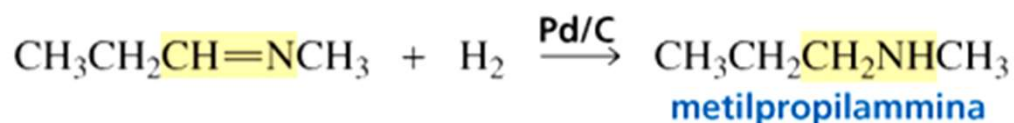
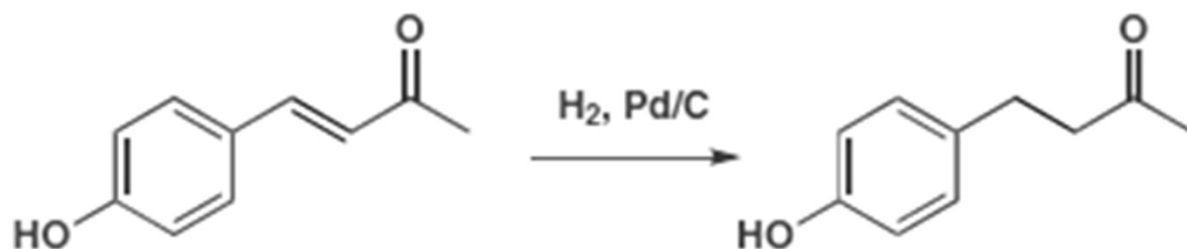
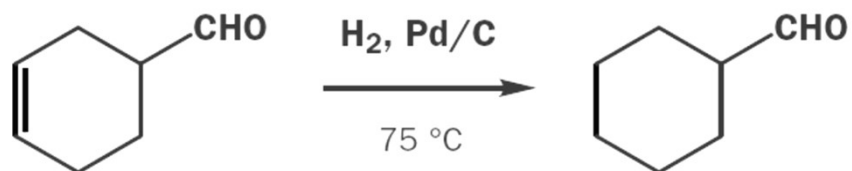
P elevata!



Pd
CaCO₃
Pb(OAc)₂



Addizione di H₂: idrogenazione catalitica

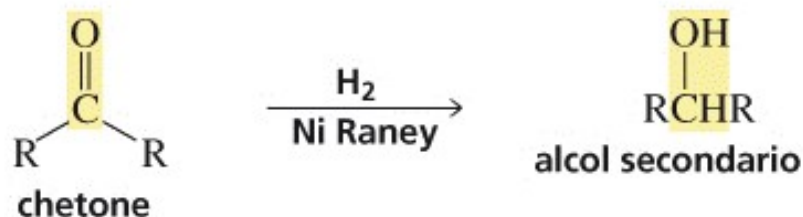
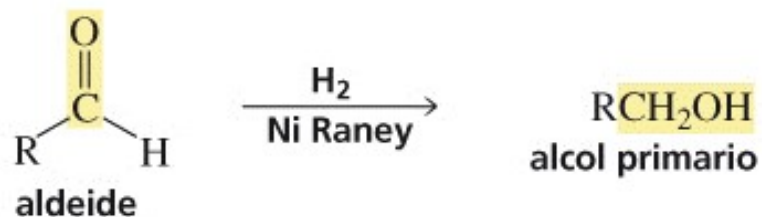


Pd/C è un riducendo blando per reazioni facili (carbonili, immine, legami labili)

Generalmente la riduzione con H₂ preferisce i legami π C=C ai legami C=O, soprattutto se si usa Pd/C o PtO₂. PtO₂ si usa per reazioni a pressione elevata, genera Pt *in situ*.

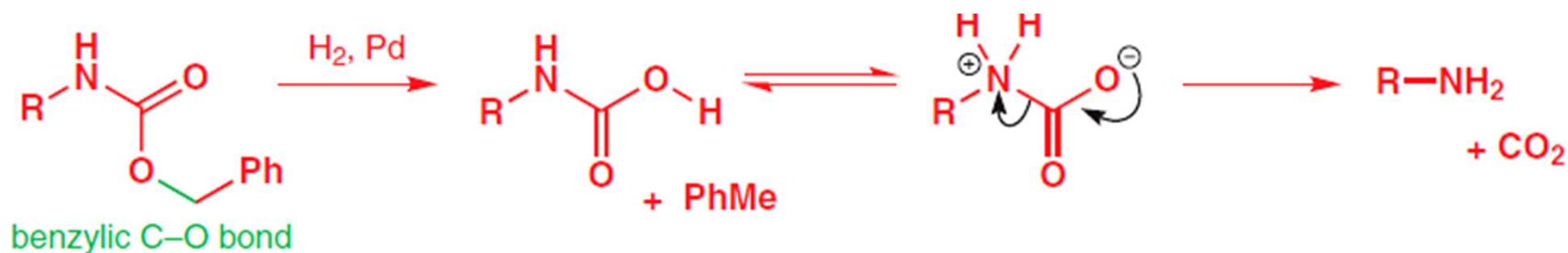
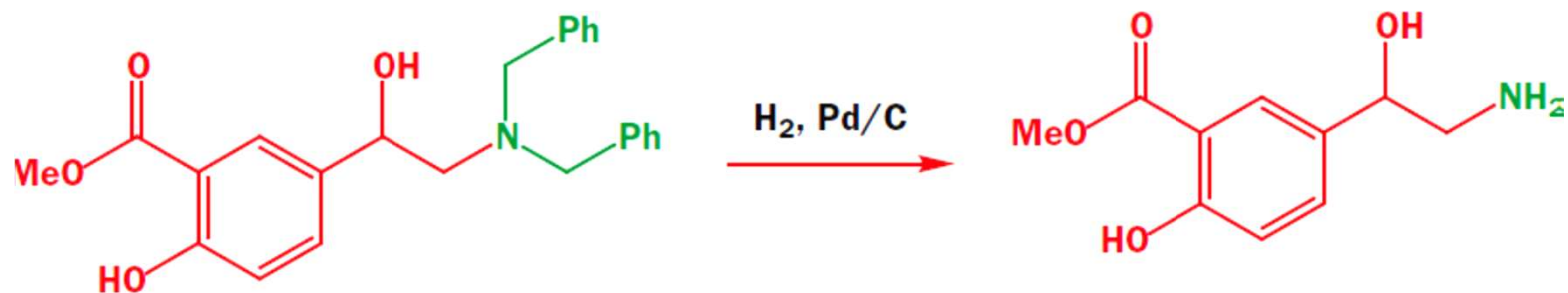
Addizione di H₂: idrogenazione catalitica

Aldeidi, chetoni e nitrili preferiscono la reazione con Ni Raney. Si tratta di una lega di alluminio e nichel trattata con NaOH. Nella reazione si ossida e scioglie Al e si forma H₂, che si adsorbe sul Ni residuo, divenuto una polvere finissima. Il Ni Raney contiene quindi già H₂.



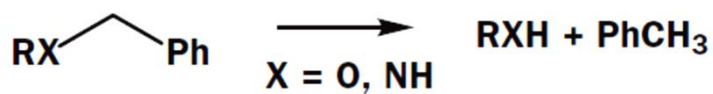
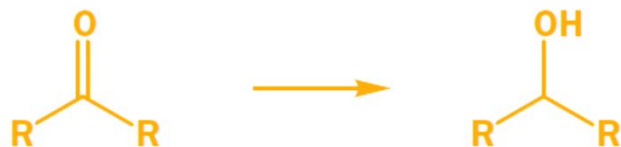
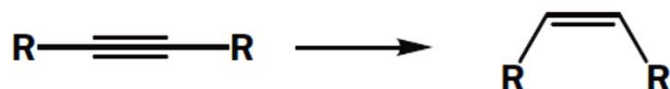
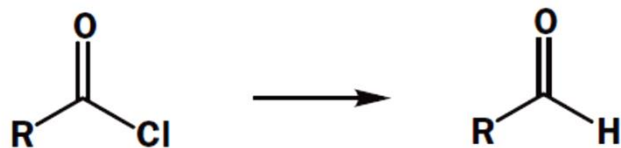
Idrogenolisi

Alcuni legami σ labili possono essere rotti per addizione di H_2 .



Riduzione di alcheni: idrogenazione catalitica (Pd/C)

easiest to hydrogenate

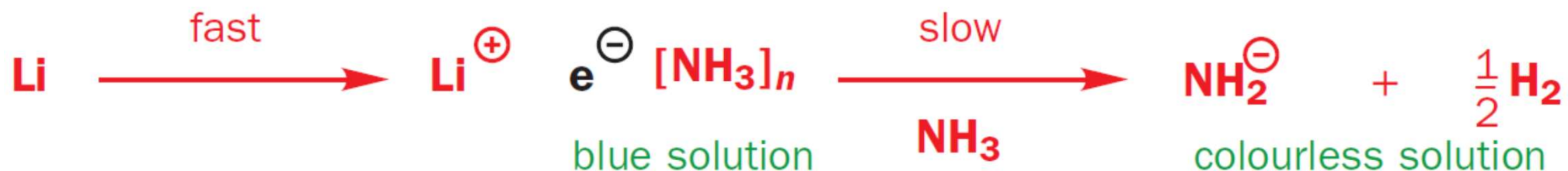


hardest to hydrogenate

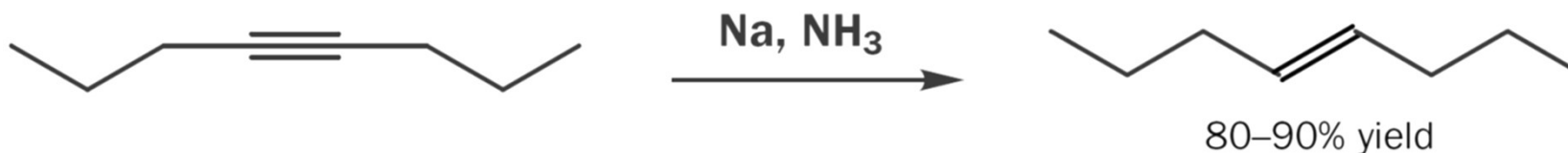
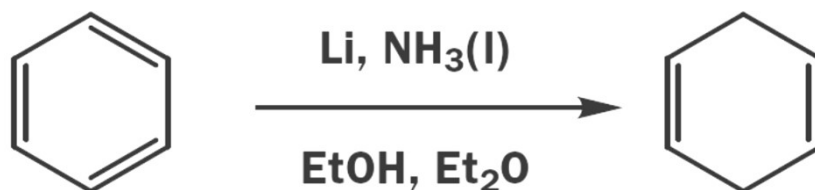
Idrogenazione catalitica

Substrate	Usual choice of metal
benzyl amine or ether	Pd
alkene	Pd, Pt, or Ni
aromatic ring	Pt or Rh, or Ni under high pressure
Carbonyl	Ni

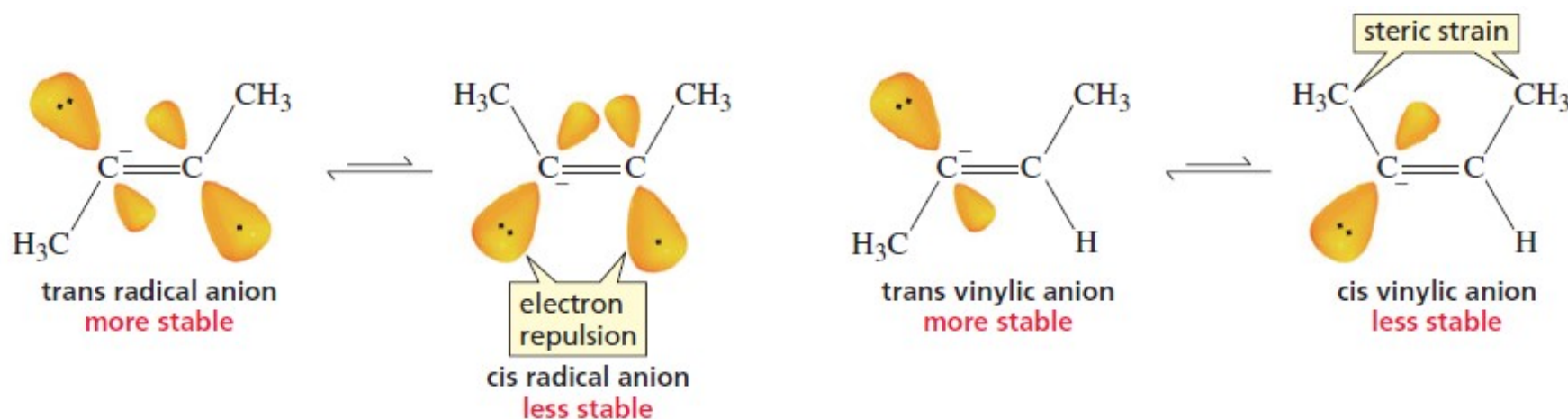
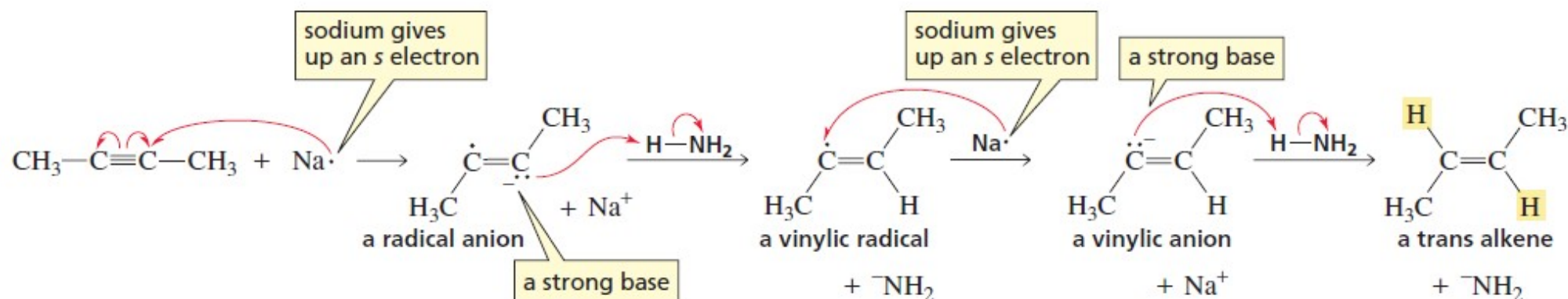
Riduzioni con metalli disciolti



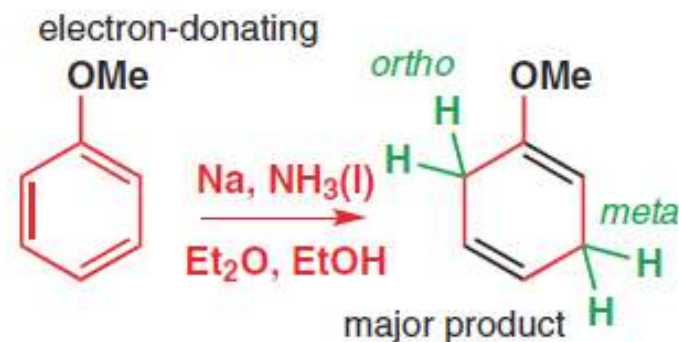
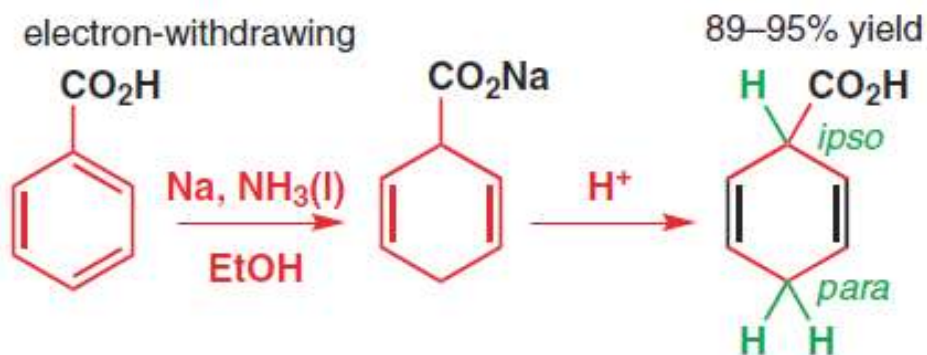
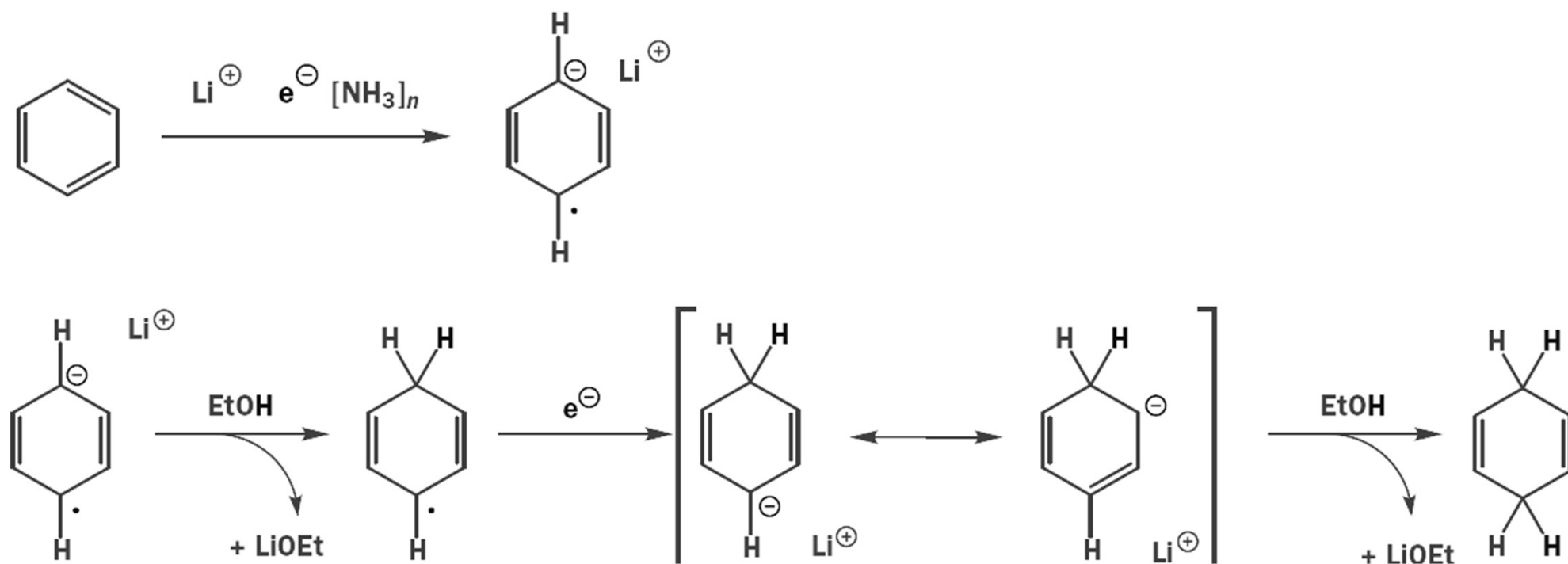
L'ammoniaca solvata bene l'elettrone libero, mentre la reazione per formare azide e idrogeno è lenta: la soluzione di elettroni solvatati (blu) può essere usata per ridurre benzene e alchini.



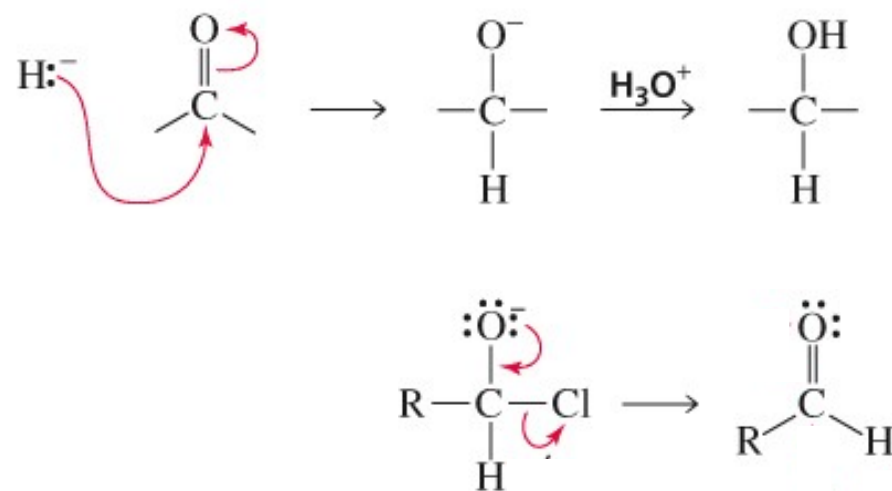
Meccanismo della riduzione con metalli (alchini):



Meccanismo della riduzione con metalli (benzene):

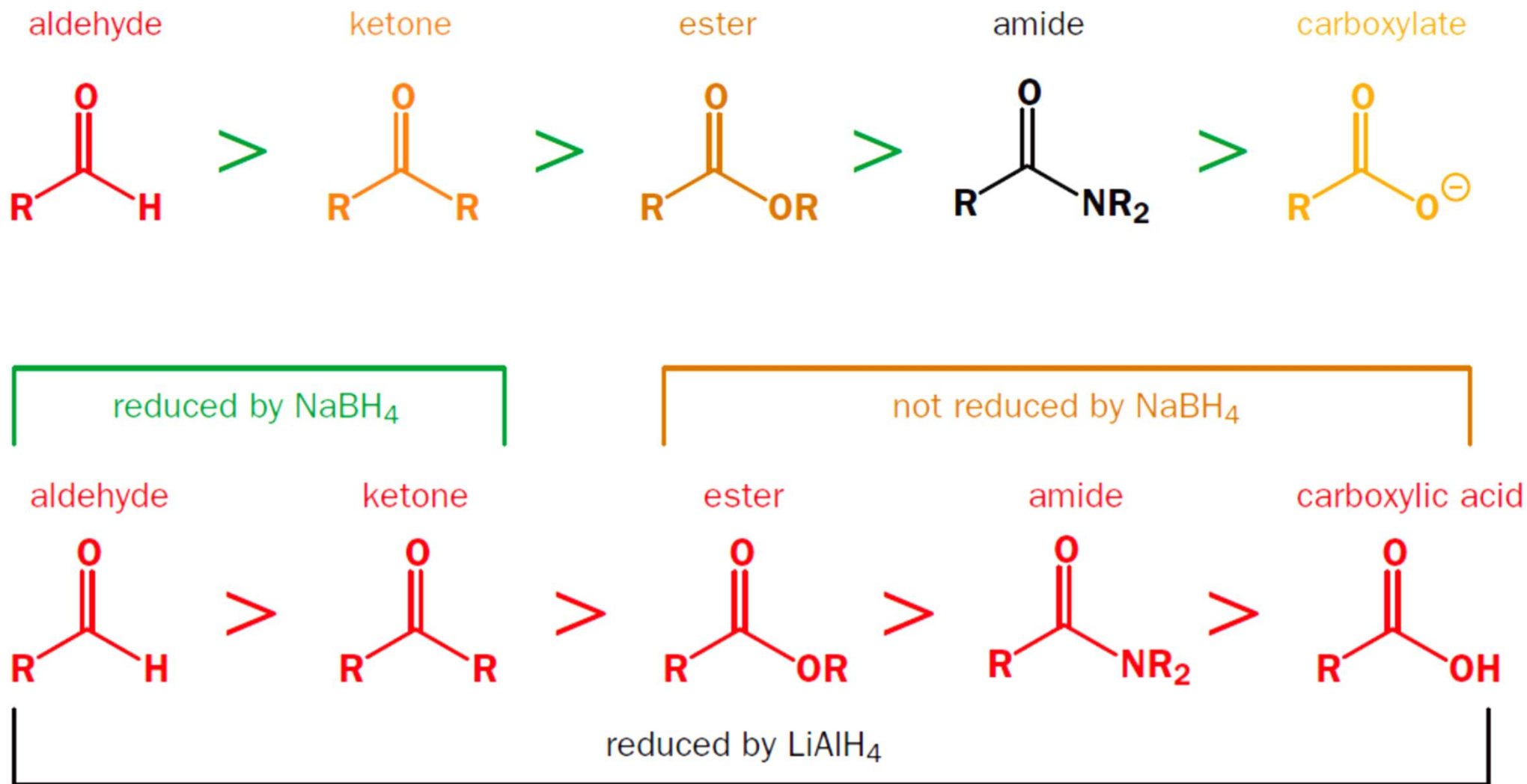


Riduzione di composti carbonilici con idruri



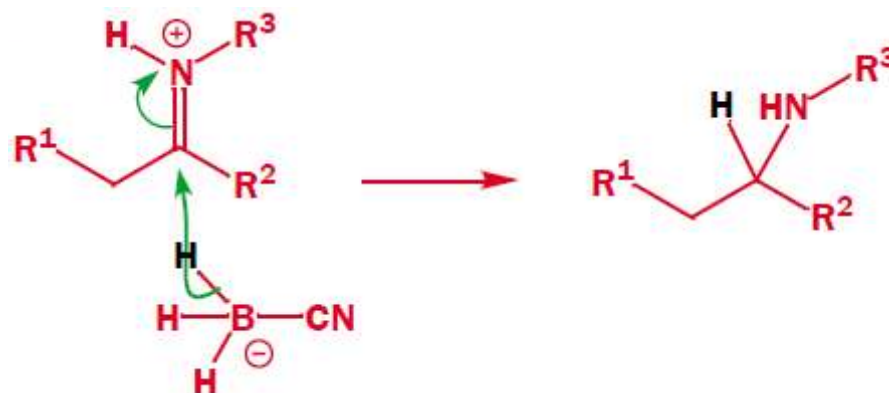
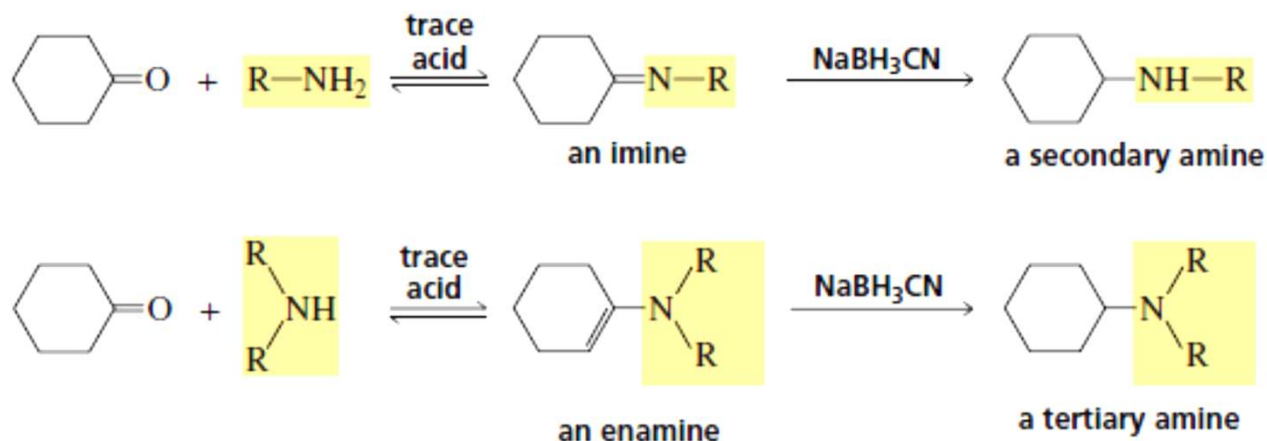
Una riduzione con idruri è una reazione di addizione/sostituzione acilica in cui il nucleofilo è formalmente lo ione idruro. Il fatto della reazione è controllato dalla presenza o meno di buoni gruppi uscenti e dalla reattività del riducente.

Reattività del gruppo carbonile verso i nucleofili



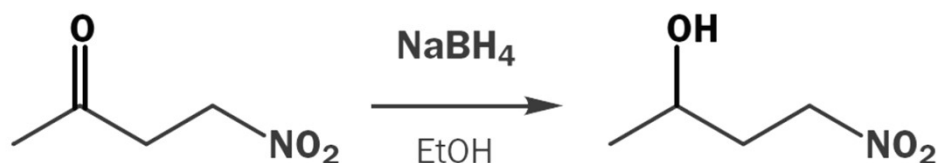
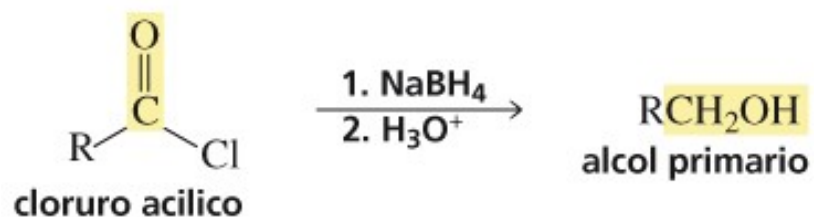
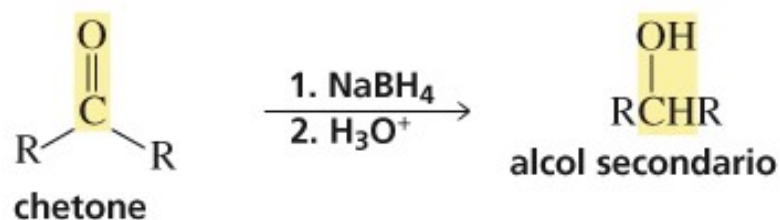
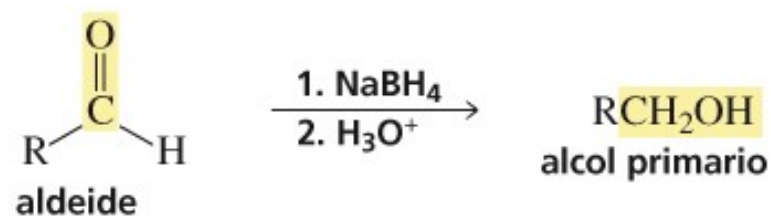
L'idruro di alluminio è un riducente molto più reattivo dell'idruro di boro: **principio di reattività/selettività**.

Sodio cianoboroidruro



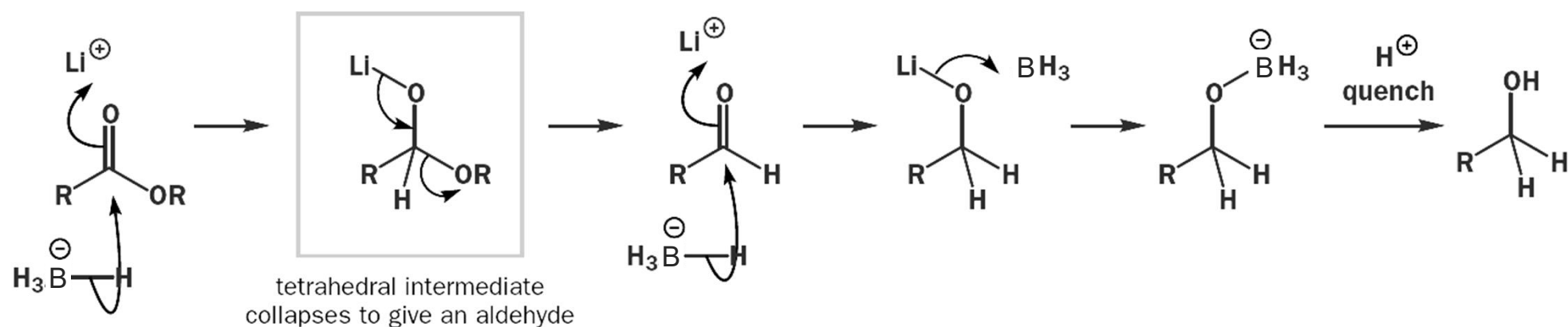
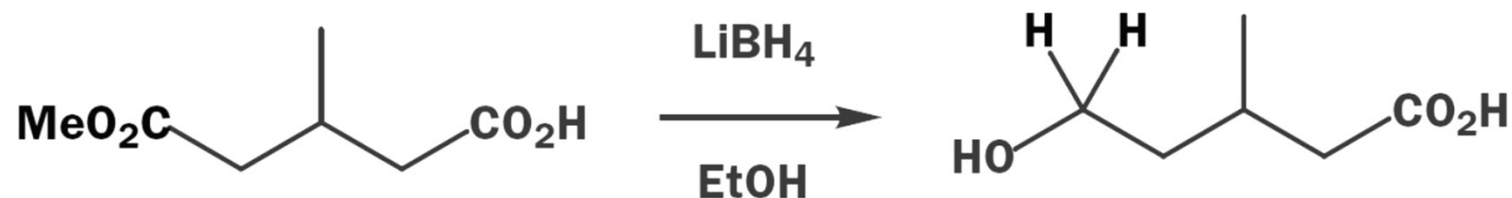
- Il gruppo CN riduce la reattività dell'idruro, che riesce a ridurre solo composti carbonilici molto reattivi.
- Non serve formare l'immina prima di aggiungere il riducente
- Un'alternativa meno tossica il **sodio triacetossiboridruro**.

Sodio boridruro



- Riduce aldeidi e chetoni ma non derivati carbossilici, ad eccezione degli alogenuri.
- Funziona in solventi protici (H_2O , CH_3OH)
- E' facile da moneggiare

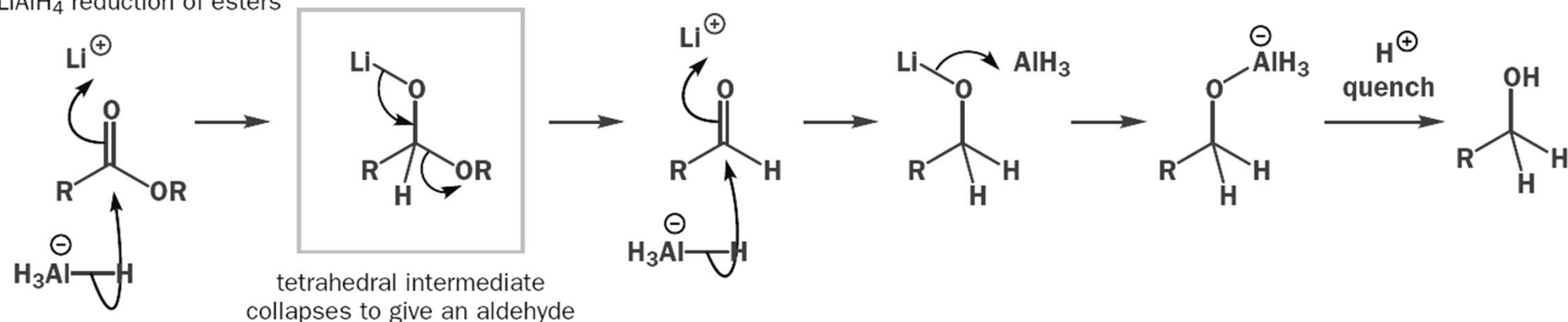
Litio boroidruro



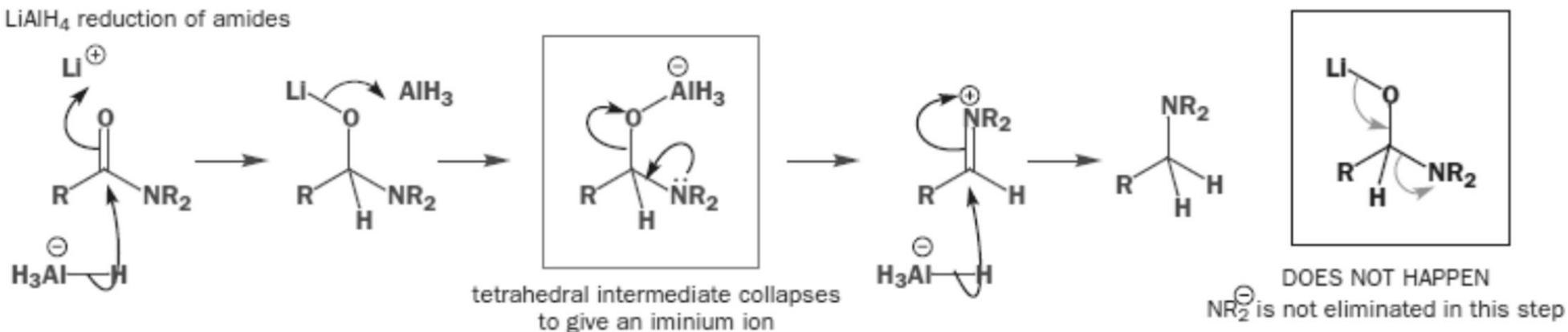
Il Li^+ è un acido di Lewis più forte del Na^+ : coordinandosi all'ossigeno carbonilico facilita l'attacco del nucleofilo.

Litio alluminioidruro

LiAlH_4 reduction of esters

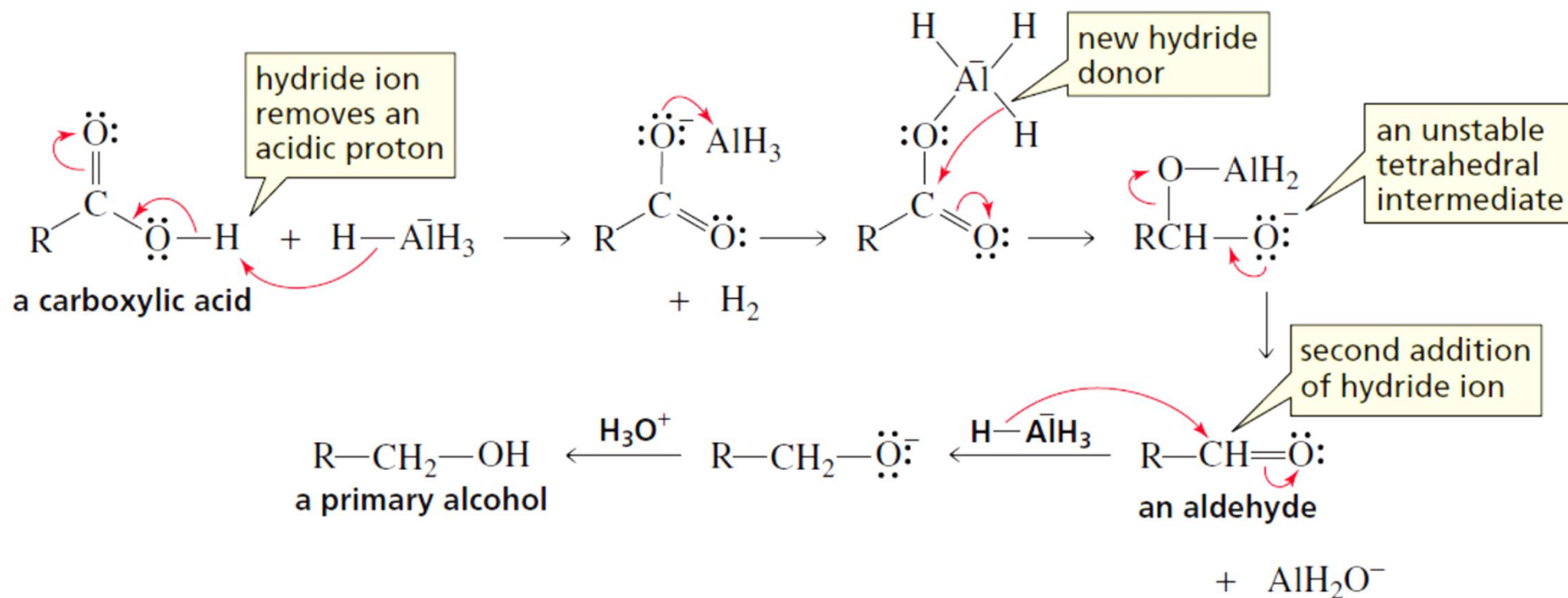


LiAlH_4 reduction of amides

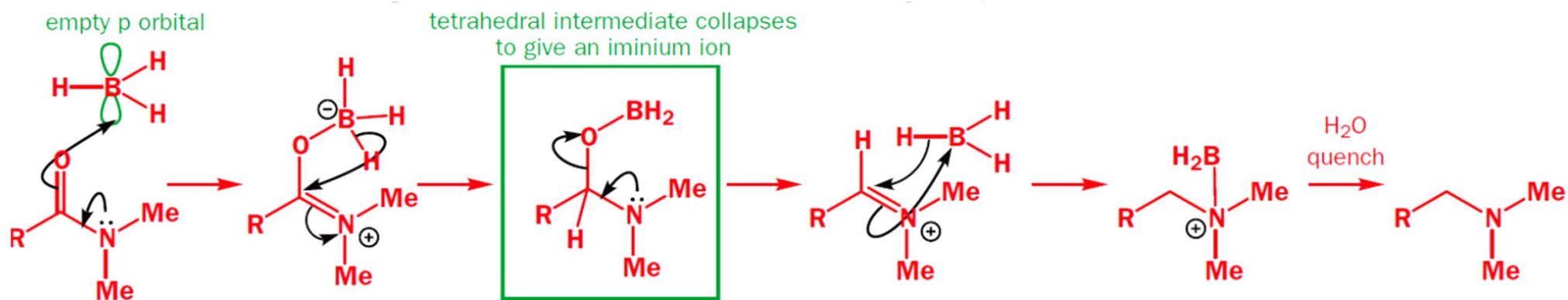
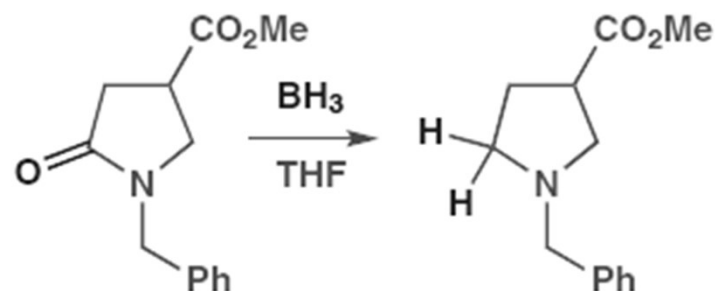
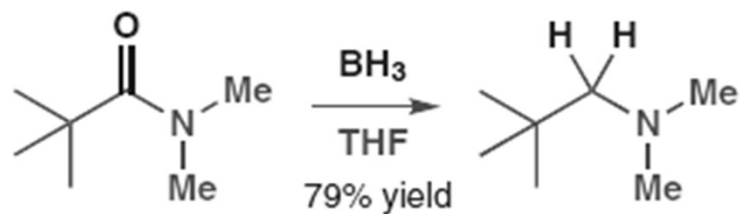
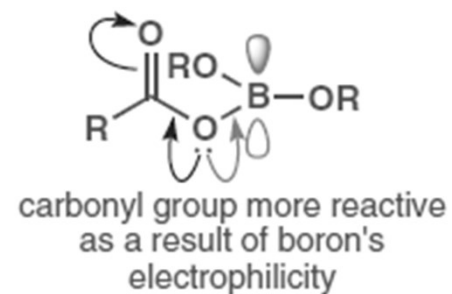
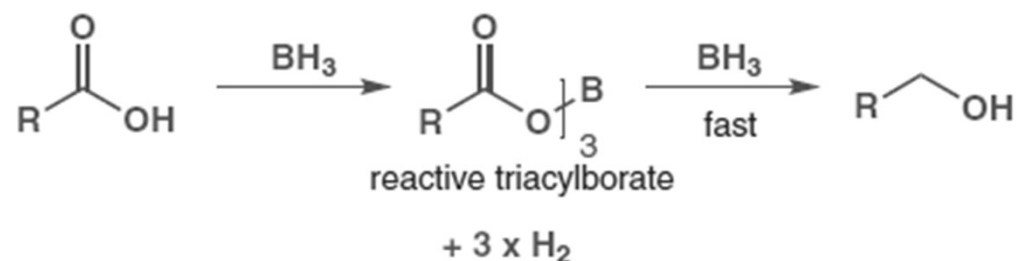


Nel caso delle ammidi, l'alluminio trasforma l'ossigeno dell'intermedio tetraedrico in un buon gruppo uscente, consentendone l'eliminazione.

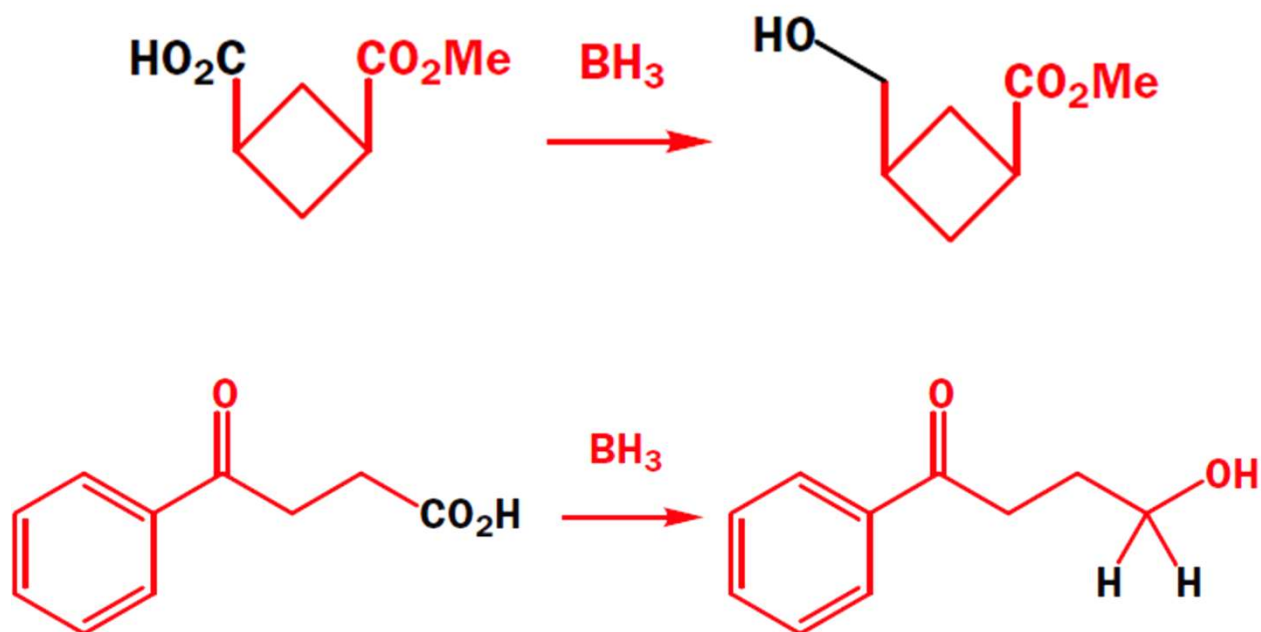
Riduzione di acidi carbossilici



Borano

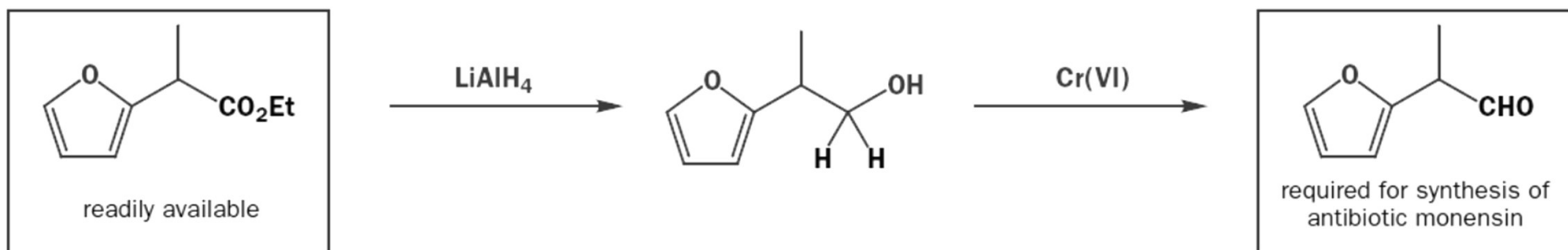
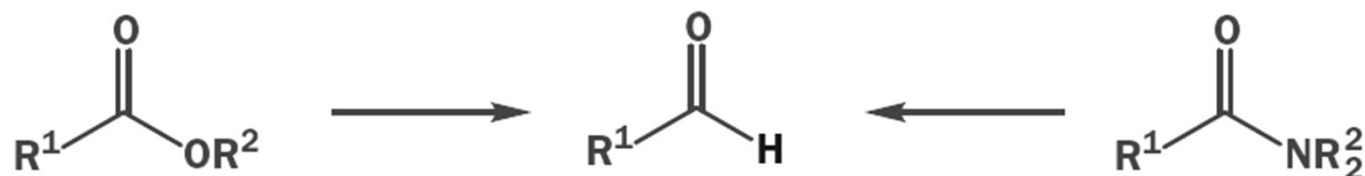


Riduzione di acidi



Il borano riduce selettivamente gruppi acidi (COOH) persino rispetto a carbonili ed esteri

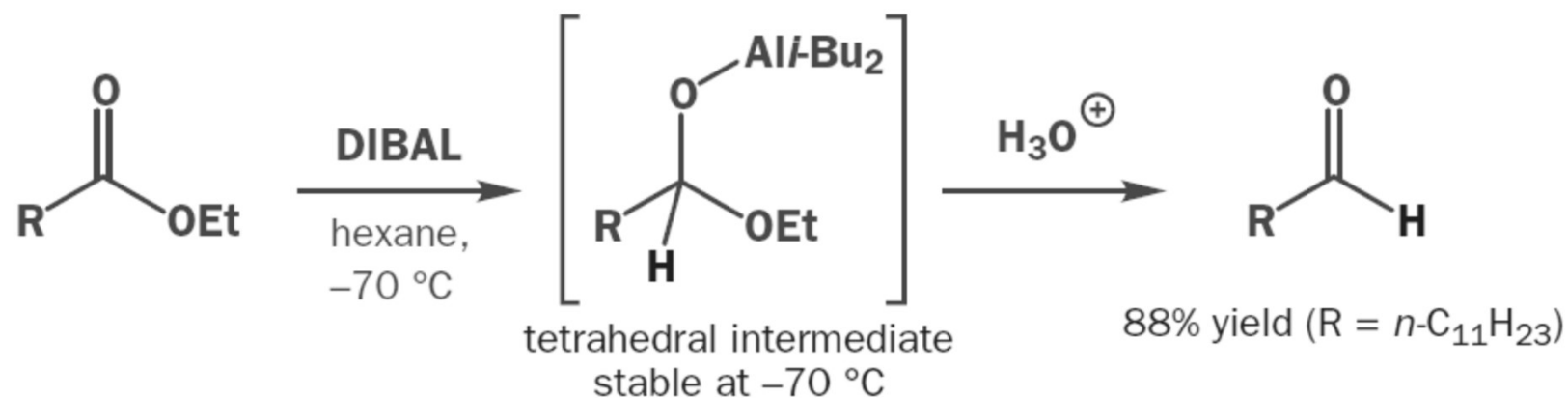
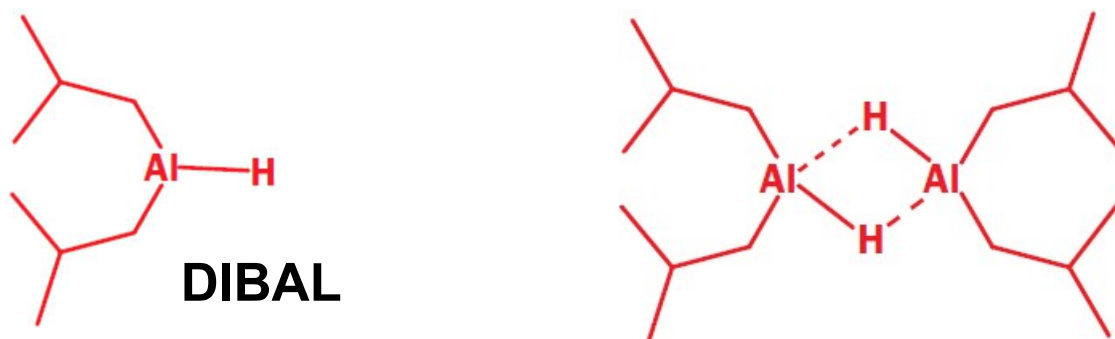
Come fermare la riduzione di esteri e ammidi al primo stadio?



L'aldeide che si forma nella riduzione di esteri e ammidi è molto più reattiva del prodotto da cui deriva: viene subito ridotta ad alcol.

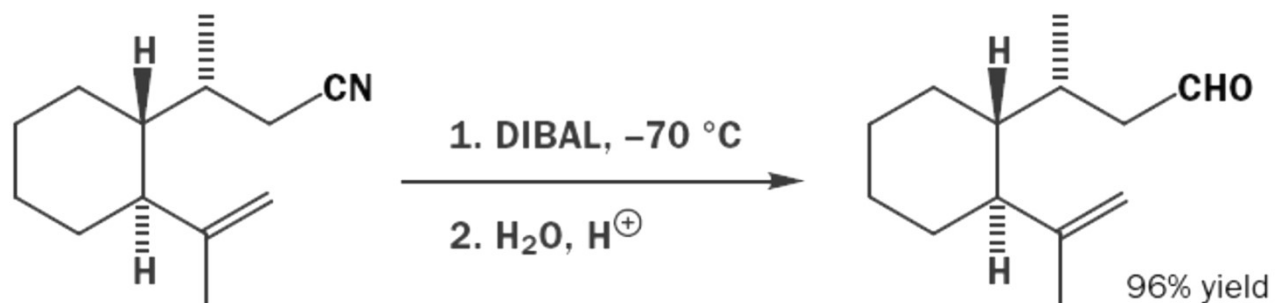
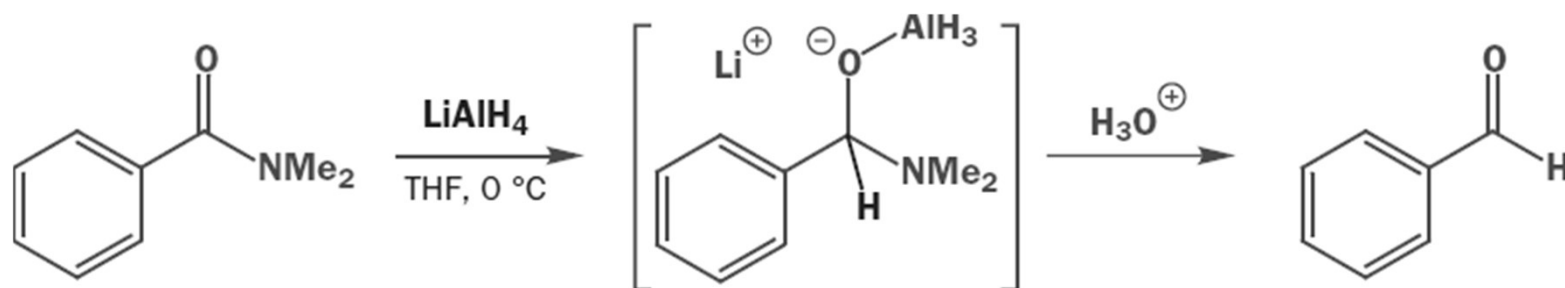
Può essere conveniente ridurre l'estere ad alcol e poi ossidarlo ad aldeide

Come fermare la riduzione di esteri e ammidi al primo stadio?



Il metallo stabilizza la carica dell'anione alcolato impedendo l'uscita del gruppo uscente

Come fermare la riduzione di esteri e ammidi al primo stadio?

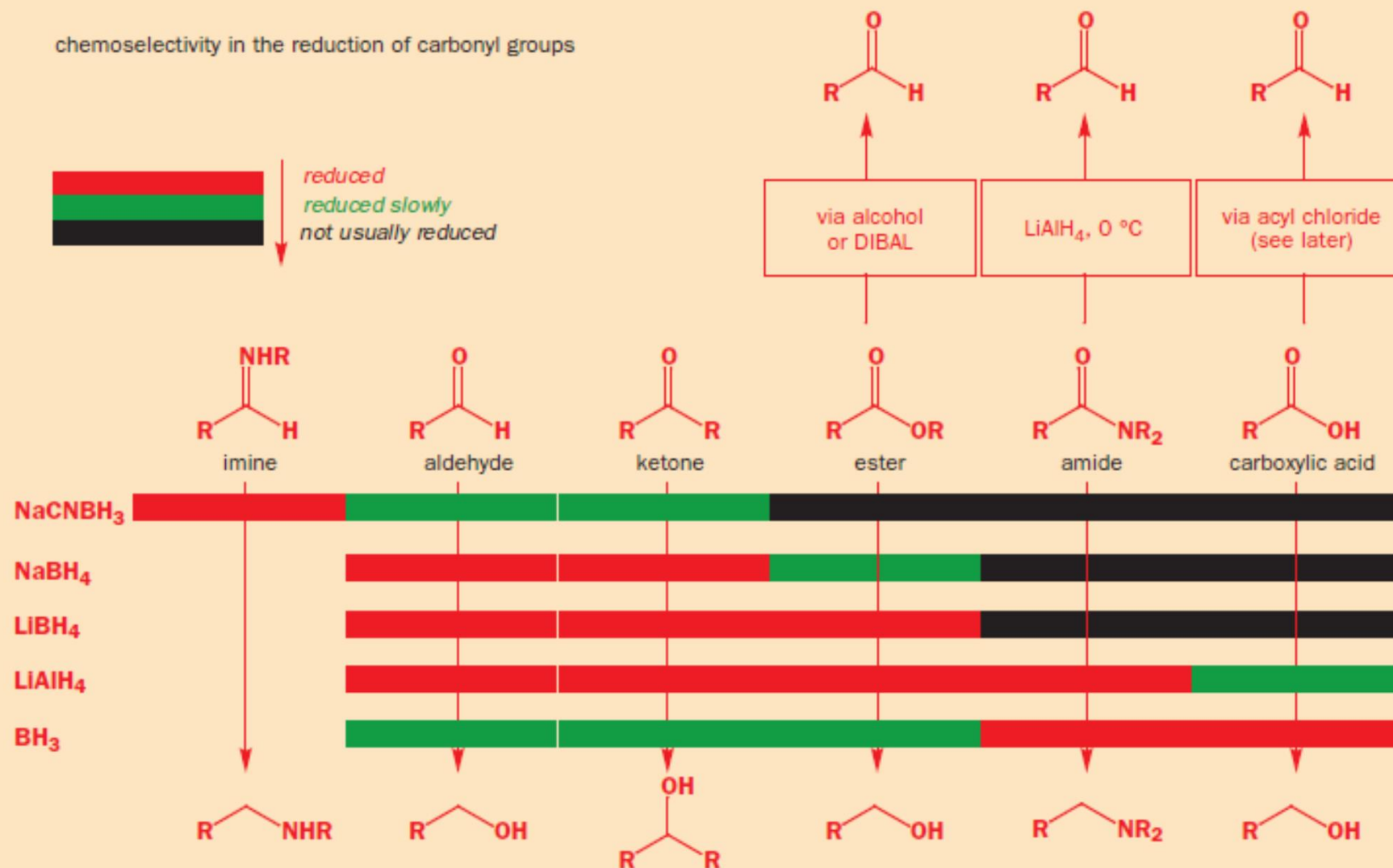


Sommario delle reazioni degli idruri

Summary

carbonyl reductions using hydride reducing agents

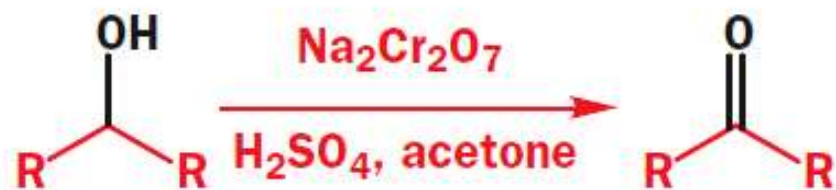
chemoselectivity in the reduction of carbonyl groups



Ossidazioni

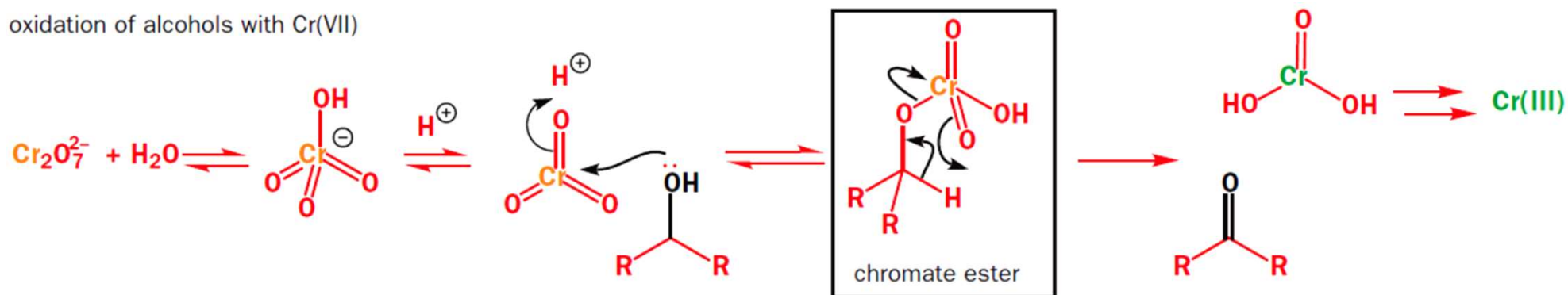
Agenti ossidanti selettivi per i doppi legami C=C	Agenti ossidanti selettivi per alcoli e composti carbonilici
Peracidi (RCO_3H)	Derivati del Cr(VI)
Osmio tetrossido (OsO_4)	Derivati del Mn(VII)
Ozono (O_3)	Composti organici con alogeni, N o S ad alto stato di ossidazione

Reazioni di ossidazione: alcoli ad acidi e chetoni

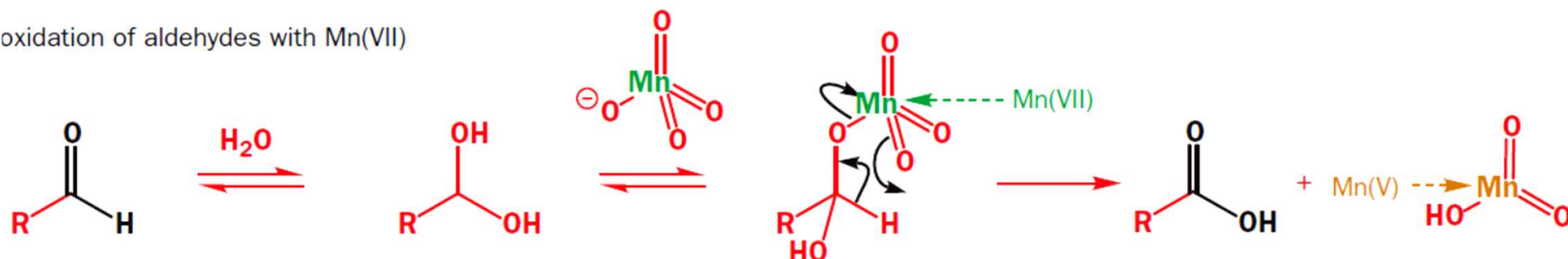


Reagenti a base di Cr(VII) e Mn(VII) ossidano alcoli secondari a chetoni e alcoli primari a acidi (attraverso le aldeidi).

oxidation of alcohols with Cr(VII)

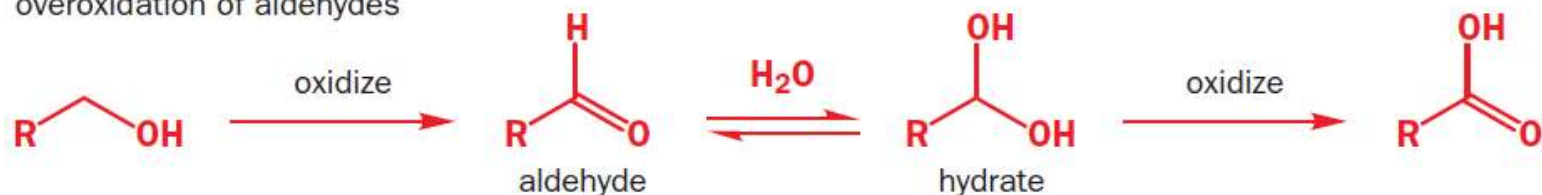


oxidation of aldehydes with Mn(VII)



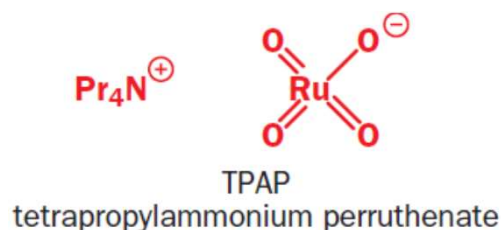
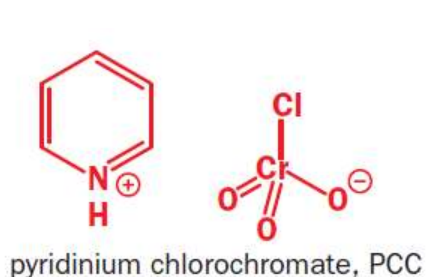
Reazioni di ossidazione: alcoli ad aldeidi

overoxidation of aldehydes

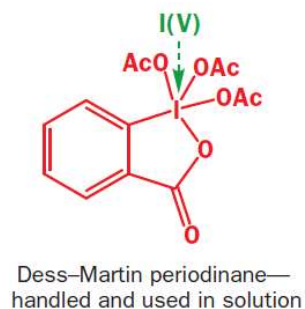


Dal momento che il meccanismo di ossidazione prevede la formazione di un estere cromatico (o del manganese), in teoria l'aldeide non dovrebbe essere ossidata, quella che reagisce è la forma idrata. Evitando l'acqua o usando ossidanti più deboli ci si può fermare allo stadio di aldeide

Ossidanti per alcoli primari



Utilizzabile in quantità catalitica
insieme ad un ossidante secondario

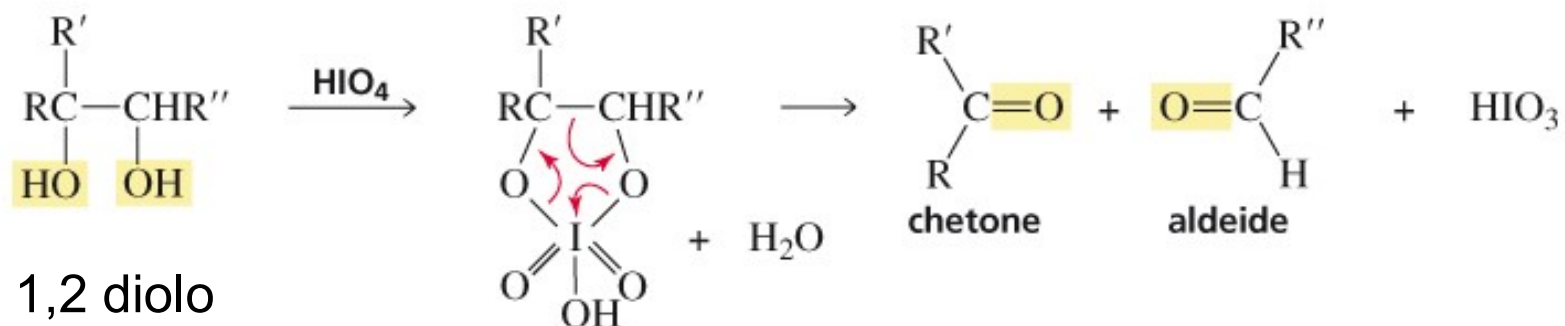


Ossidazione di Swern: DMSO, ossalichloruro, trietilammina

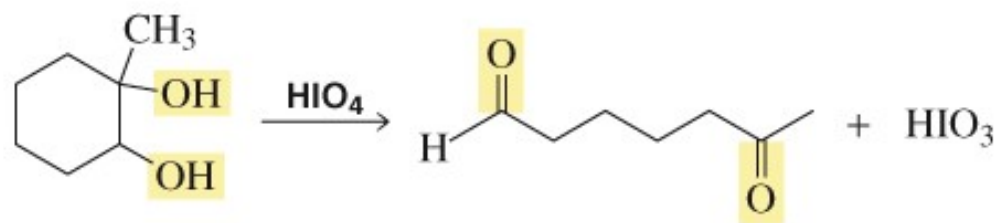
Ossidanti per aldeidi

- Reagente di Tollens: Ag_2O , NH_3
- Peracidi (ossidazione di Bayer-Villiger)

Reazioni di ossidazione: alcoli ad aldeidi e chetoni



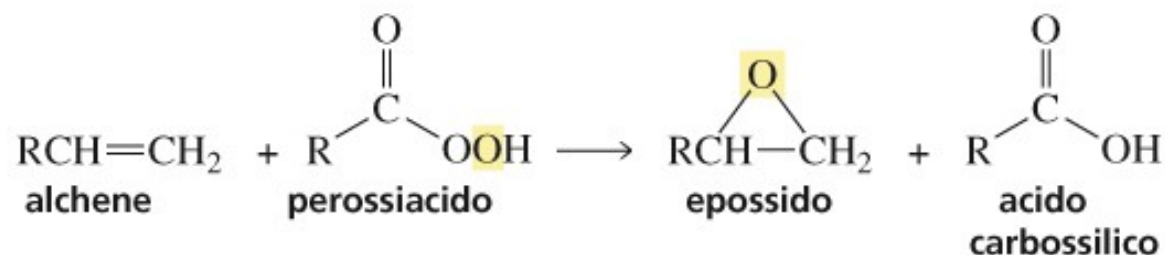
Scissione ossidativa



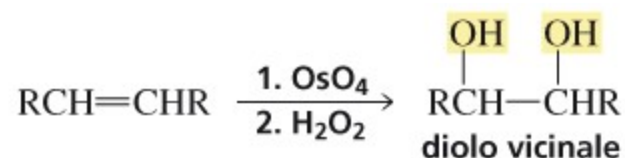
La reazione, applicata a derivati del cicloesano, fornisce composti 1,6 dicarbonilici

Reazioni di ossidazione: alcheni

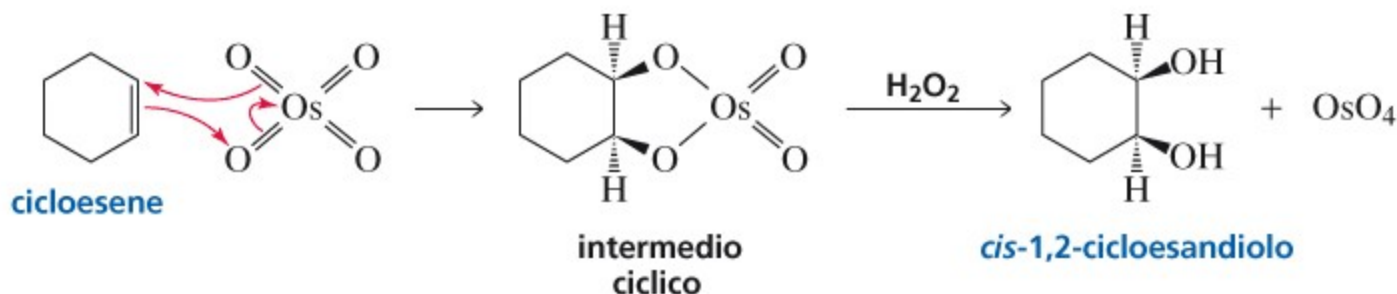
Trattando gli alcheni con peracidi si ottiene la formazione di un epossido che poi si idrolizza formando un diolo. La stereochimica dell'addizione è **trans**.



Trattando gli alcheni con OsO_4 o MnO_4^- si ottiene la formazione di un estere ciclico che poi si idrolizza formando un diolo. La stereochimica dell'addizione è **cis**.



MECCANISMO DI FORMAZIONE DEI DIOLI CIS



La reazione può essere condotta con OsO_4 (tossico, buone rese), con MnO_4^- in condizioni basiche e T bassa, o con OsO_4 catalitico e N-metilmorfolina-N-ossido

Reazioni di ossidazione: alcheni

Trattando gli alcheni con ozono, si forma un'ozonuro, che decompone in condizioni riducenti o ossidative formando chetoni, aldeidi o acidi carbossilici. La reazione può essere anche effettuata con MnO_4^- ad alta T.

MECCANISMO DI FORMAZIONE DELL'OZONURO

