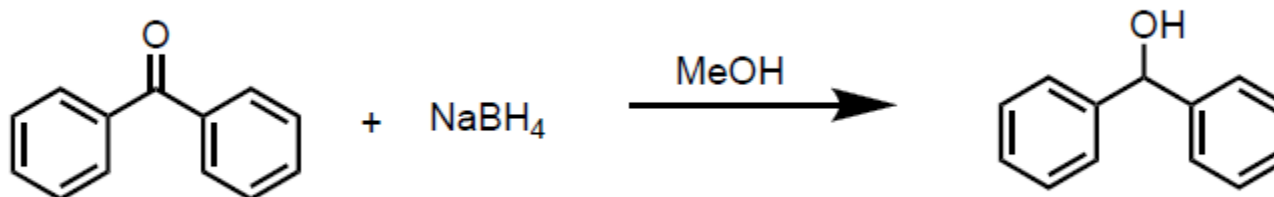


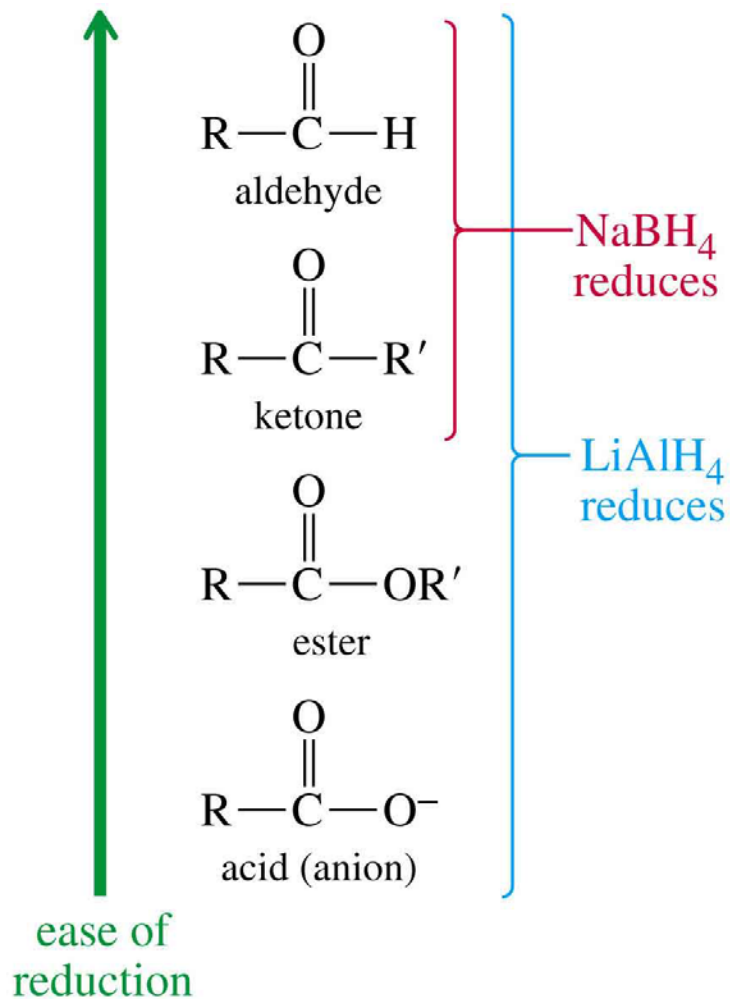
Riduzione del benzofenone



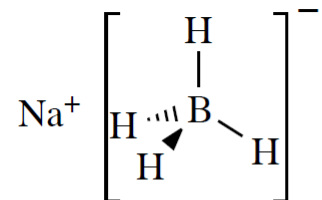
- Reduction of a carbonyl group
- Use of NaBH_4 vs LiAlH_4

Riduzione del benzofenone

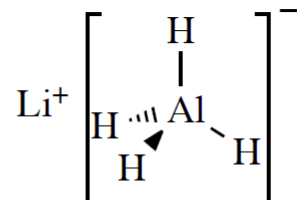
- Use of NaBH_4 vs LiAlH_4



Different reactivity

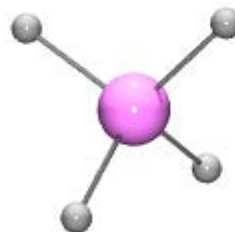
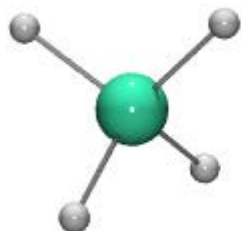


NaBH_4 - Sodium Borohydride



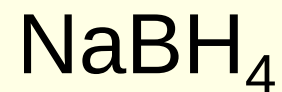
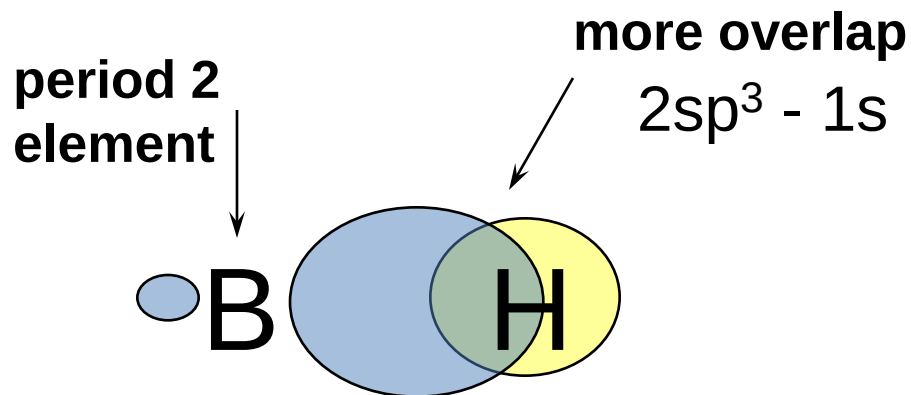
LiAlH_4 - Lithium Aluminum Hydride or LAH

LAH is a more powerful hydride reducing agent (greater ΔEN). It will reduce some functional groups that NaBH_4 cannot.

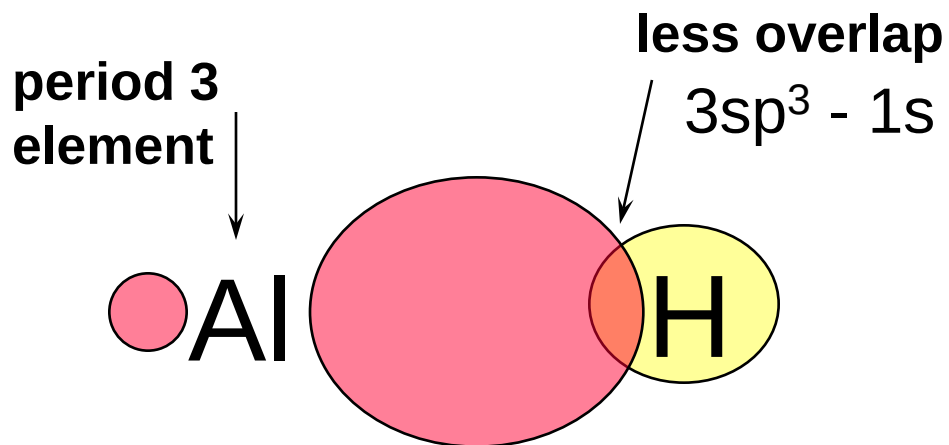


- CATION
- Atom bearing the hydride

Different reactivity



meno reattivo



più reattivo

Reagent	Preferred Solvents	Functions Reduced	Reaction Work-up
Sodium Borohydride NaBH_4	ethanol; aqueous ethanol 15% NaOH; diglyme avoid strong acids	aldehydes to 1°-alcohols ketones to 2°-alcohols inert to most other functions	1) simple neutralization 2) extraction of product
Lithium Aluminum Hydride LiAlH_4	ether; THF avoid alcohols and amines avoid halogenated compounds avoid strong acids	aldehydes to 1°-alcohols ketones to 2°-alcohols carboxylic acids to 1°-alcohols esters to alcohols epoxides to alcohols nitriles & amides to amines halides & tosylates to alkanes most functions react	1) careful addition of water 2) remove aluminum salts 3) extraction of product

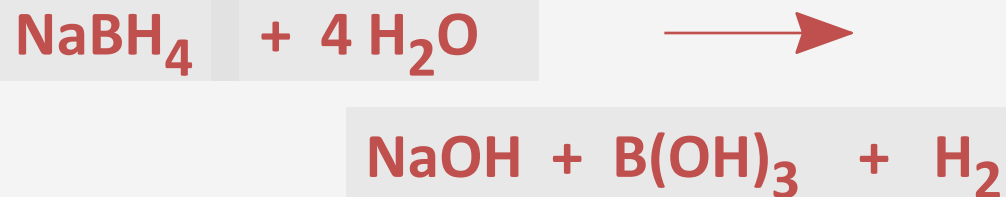
α,β -unsaturated ketones						
1) $\text{RCH=CHCOR}'$	+	NaBH_4 (aq. alcohol)	—→	$\text{RCH=CHCH(OH)R}'$ 1,2-addition product	+	$\text{RCH}_2\text{-CH}_2\text{CH(OH)R}'$ 1,4-addition product
2) $\text{RCH=CHCOR}'$	+	NaBH_4 & $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	—→	$\text{RCH=CHCH(OH)R}'$ 1,2-addition product		

LiAlH_4 reagisce violentemente e si incendia



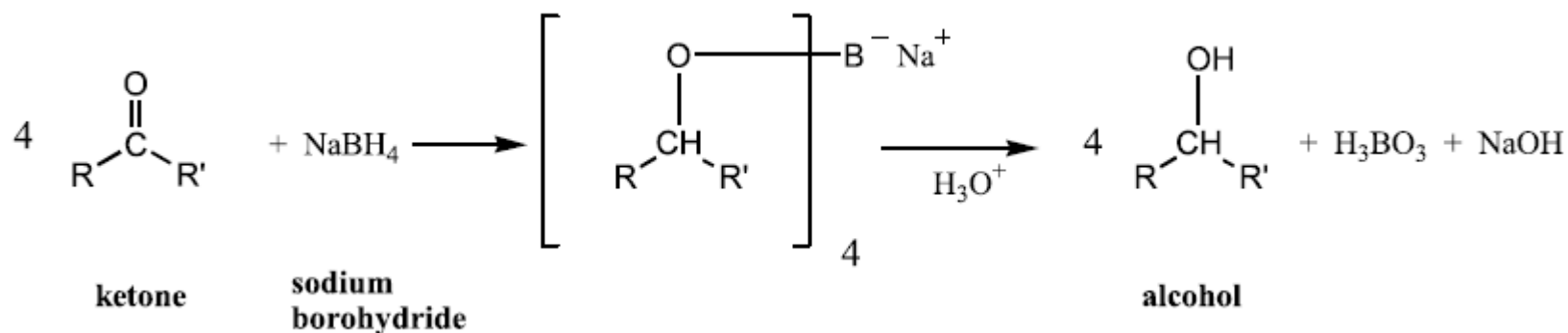
Solventi usati: etere etilico, THF anidro.

NaBH_4 reagisce con H_2O o alcoli molto lentamente



H_2O o alcoli possono essere usati come solvente

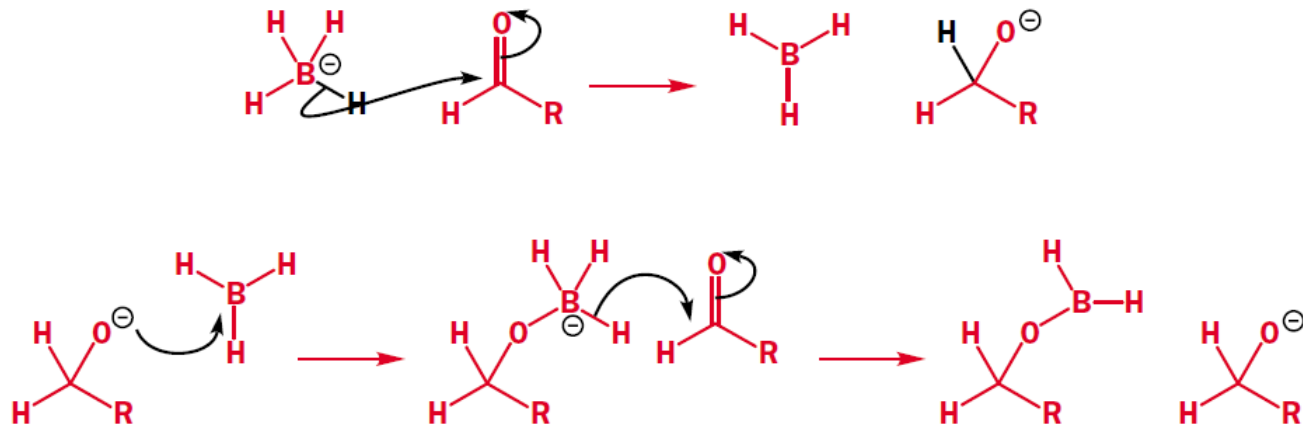
Riduzione del benzofenone



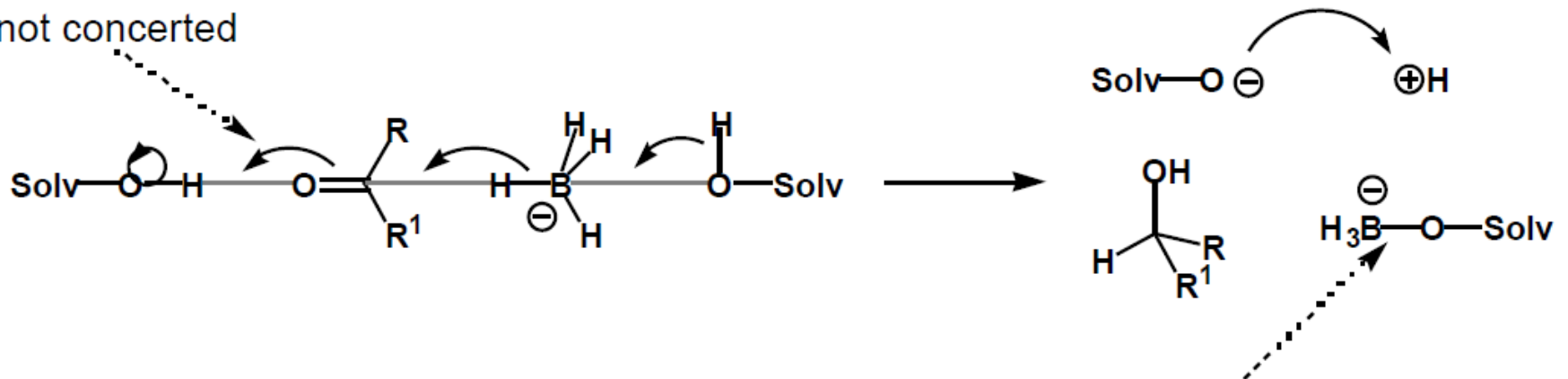
H. C. Brown

**Nobel Prize in
Chemistry in
1979**

Meccanismo



- In NaBH₄ reactions cation is not important but **solvent** can be
- not concerted



- multiple reductions occur
- alkoxide makes hydride less reactive

Riduzione del benzofenone

Cloruro di metilene		Nocivo se ingerito o inalato, anche al contatto con la pelle. Provoca irritazioni nella pelle e occhi. Possibilità di effetti cancerogeni
Benzofenone		Provoca irritazione cutanea, grave irritazione oculare, può irritare le vie respiratorie. Nocivo per gli organismi acquatici
Sodio boroidruro		Tossico a contatto con la pelle e per ingestione. Provoca ustioni cutanee e gravi lesioni oculari. A contatto con l'acqua libera gas estremamente infiammabili (idrogeno). È incompatibile anche con sostanze ossidanti, acidi o metalli chimicamente attivi come palladio o rutenio.
Metanolo		Tossico a contatto con la pelle, per ingestione e per inalazione. Provoca danni al cuore e fegato, può provocare cecità. Altamente infiammabile. Provoca danni agli organi
Acido cloridrico		L'acido cloridrico commerciale (37%) provoca gravi ustioni e gravi lesioni oculari. Le soluzioni diluite sono meno pericolose ma comunque provocano ancora irritazioni cutanee e oculari. Irrita le vie respiratorie.
Benzidrololo		Irritante per gli occhi, le vie respiratorie e la pelle

Riduzione del benzofenone

	Esperienza n. 4: Riduzione del benzofenone
25	Il sodio boro idruro deve essere aggiunto a freddo perché 1) La resa della reazione diminuisce con l'aumentare della temperatura 2) A caldo si sviluppa H_2 che è tossico 3) Si sviluppa H_2 che, a caldo, può incendiarsi
26	Durante l'aggiunta di $NaBH_4$ cosa non si deve assolutamente fare: 1) Agitare la miscela di reazione 2) Tenere la cappa accesa al massimo della sua portata 3) Lasciare vicino alla beuta di reazione un mantello riscaldante acceso

TECNICHE UTILIZZATE

- il sodio boro idruro è un reagente potenzialmente infiammabile
- reazione condotta a 0°C in PALLONE
- WORK-UP con acido cloridrico al 10% produce H₂
- Filtrazione sotto vuoto del prodotto
- valutare se è necessario anidrificare il campione per analisi (microanidrifificazione)

Tubo a cloruro di calcio

