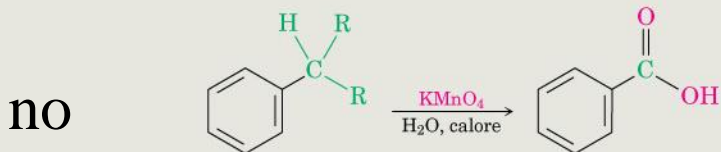


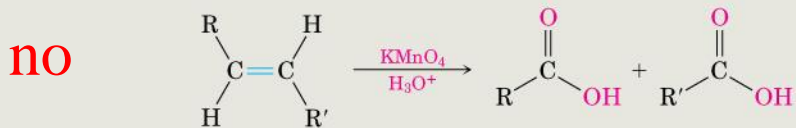
Ricapitolazione acidi carbossilici e derivati con esempi di esercizi

1. Preparazione degli acidi carbossilici (Paragrafo 20.6)

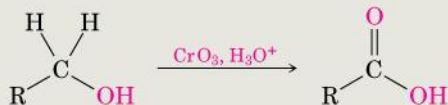
(a) Ossidazione degli alchilbenzeni (Paragrafo 16.10)



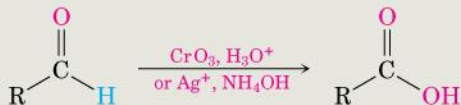
(b) Scissione ossidativa degli alcheni (Paragrafo 7.8)



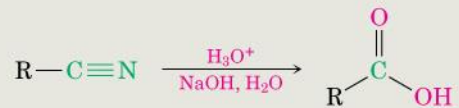
(c) Ossidazione degli alcoli primari (Paragrafo 17.8)



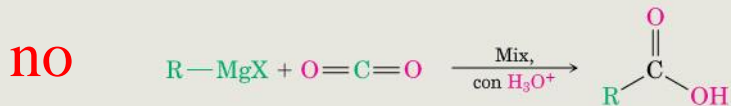
(d) Ossidazione delle aldeidi (Paragrafo 19.3)



(e) Idrolisi dei nitrili (Paragrafo 20.9)



(f) Carbossilazione dei reattivi di Grignard (Paragrafo 20.6)



salificazione

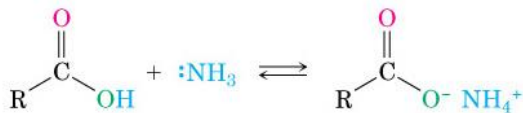


FIGURA 20.2 Alcune reazioni generali degli acidi carbossilici.

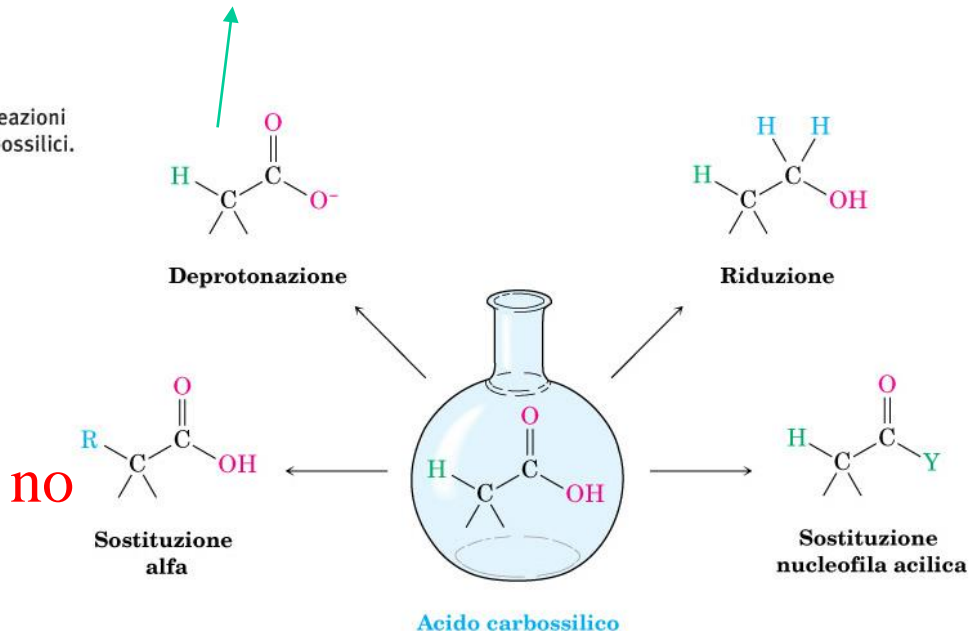
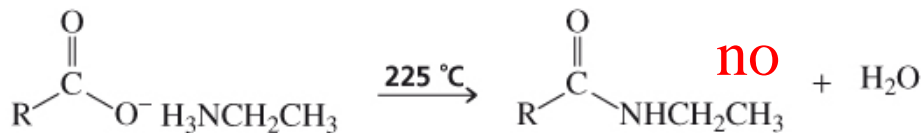
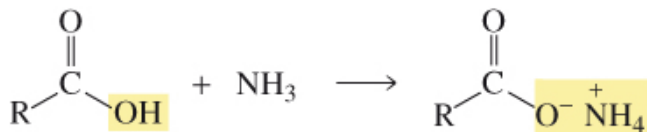
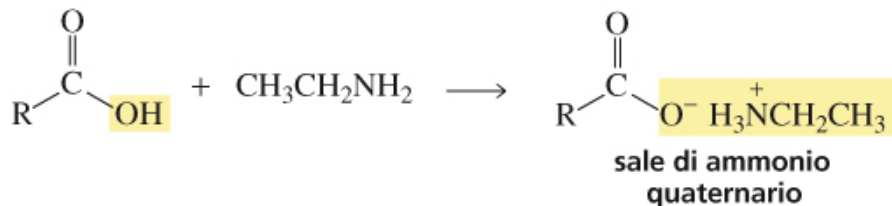


FIGURA 21.4 Alcune reazioni di sostituzione acilica degli acidi carbossilici.

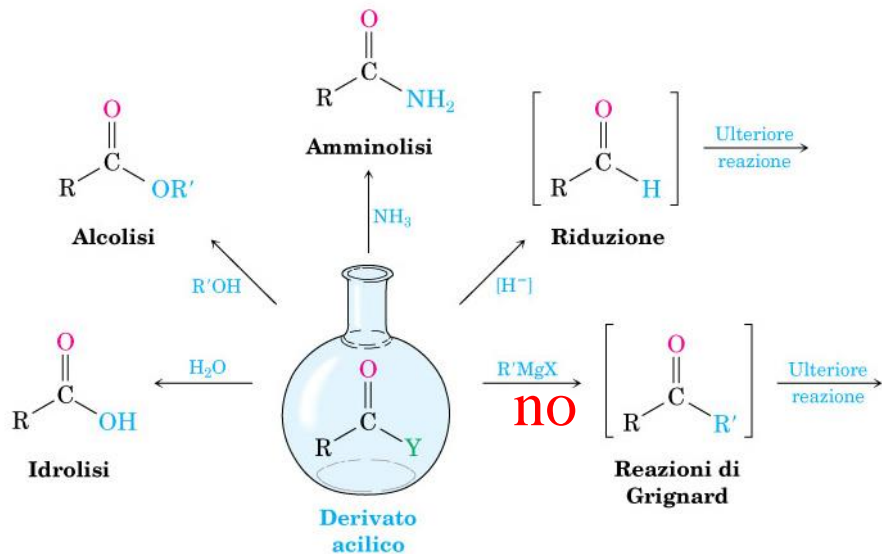


Acido carbossilico + ammina = sale di ammonio



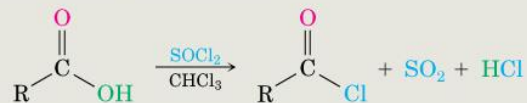
Solo ad alta temperatura (processo industriale)

FIGURA 21.3 Alcune reazioni generali dei derivati degli acidi carbossilici.

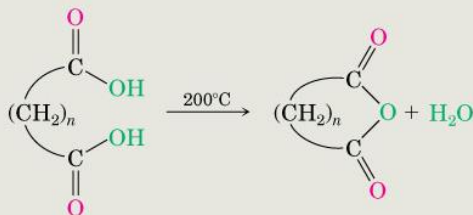


1. Reazioni degli acidi carbossilici (Paragrafo 21.3)

(a) Trasformazione in cloruri acilici



(b) Trasformazione in anidridi cicliche



dove $n = 2$ o 3

(c) Trasformazione in esteri

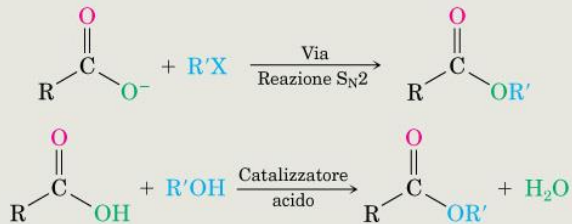
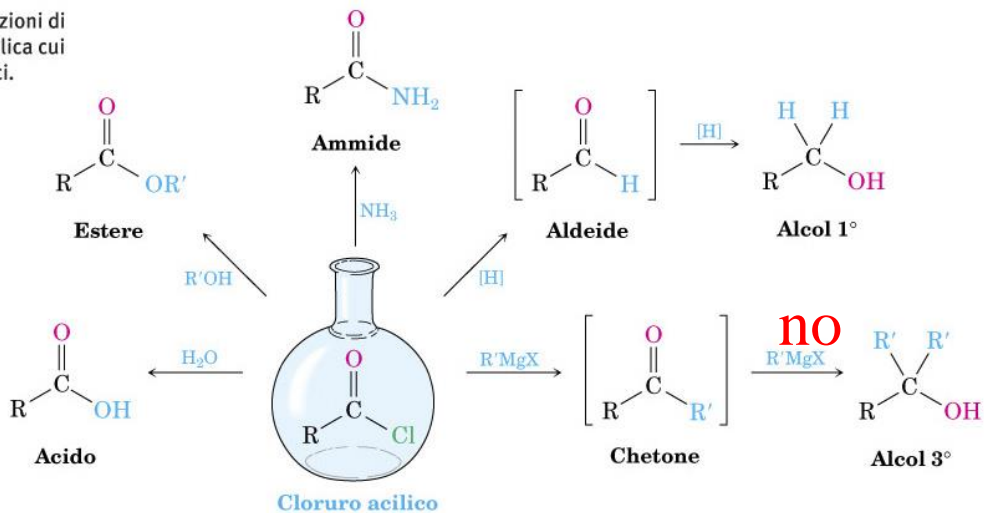


FIGURA 21.6 Alcune reazioni di sostituzione nucleofila acilica cui danno luogo i cloruri acilici.



2. Reazioni dei cloruri acilici (Paragrafo 21.4)

(a) Idrolisi ad acidi



(b) Alcolisi ad esteri



(c) Amminolisi ad ammidi

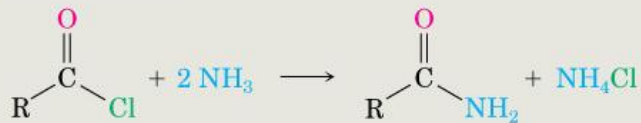
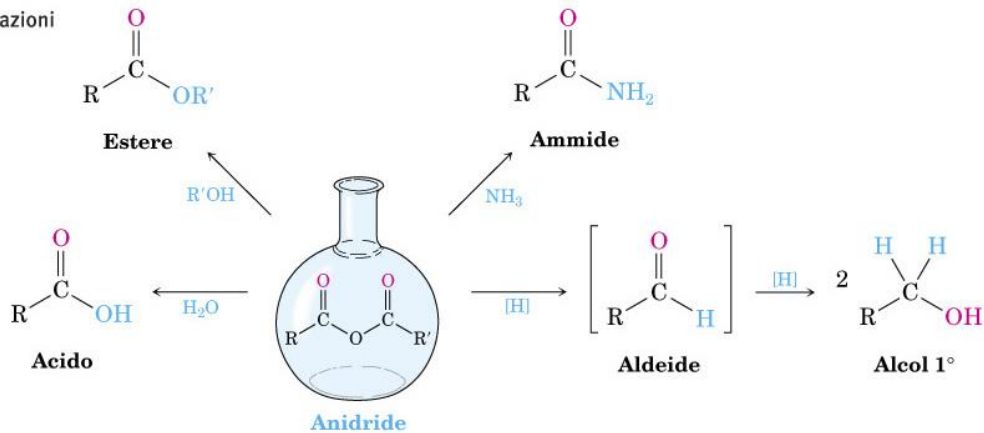
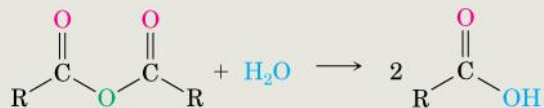


FIGURA 21.7 Alcune reazioni delle anidridi.



3. Reazioni delle anidridi (Paragrafo 21.5)

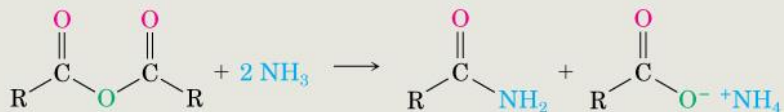
(a) Idrolisi ad acidi



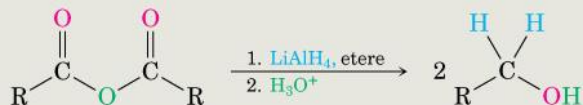
(b) Alcolisi ad esteri



(c) Amminolisi ad ammidi

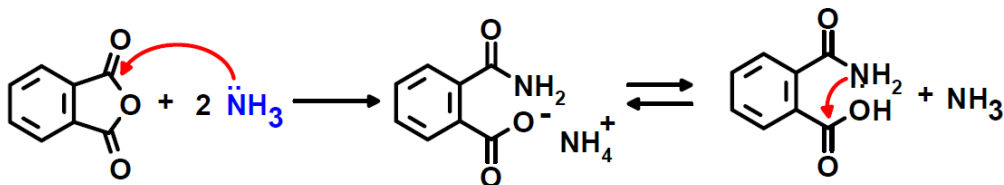


(d) Riduzione ad alcoli primari

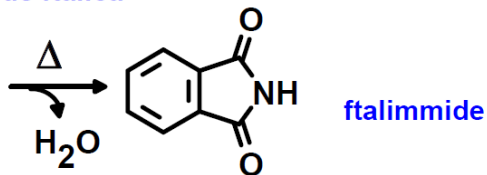


Le anidridi cicliche danno immidi

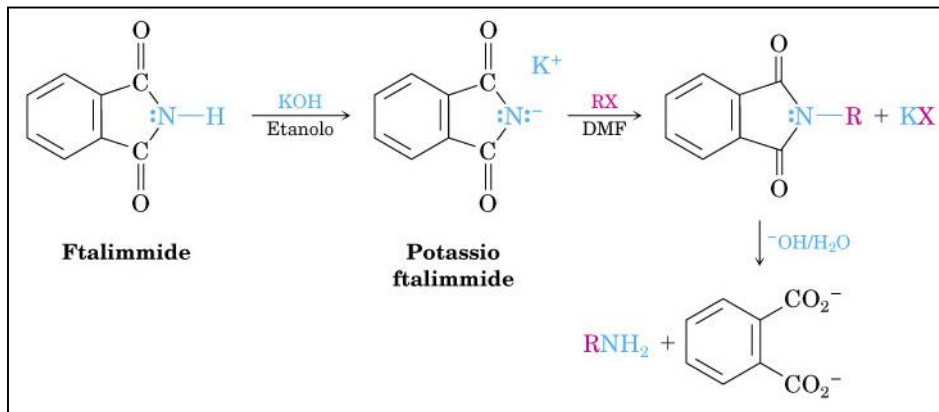
NO



anidride ftalica



Sintesi di Gabriel
delle ammine



sintesi degli esteri

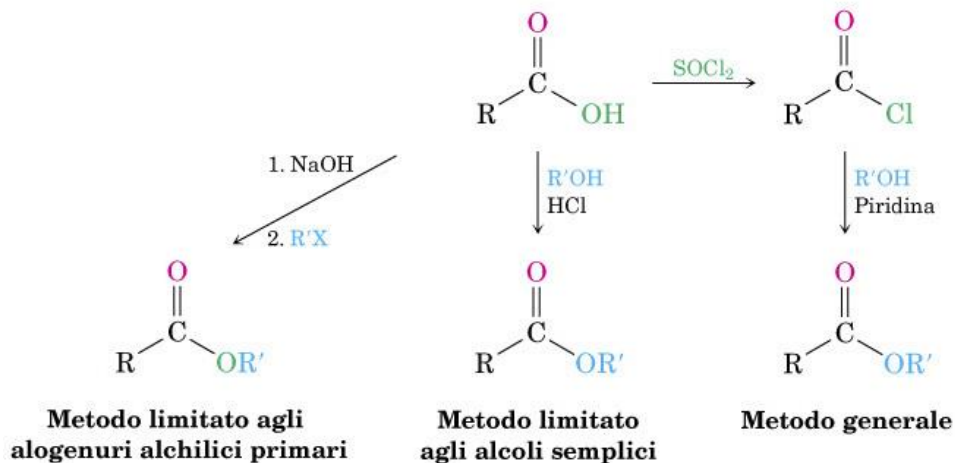
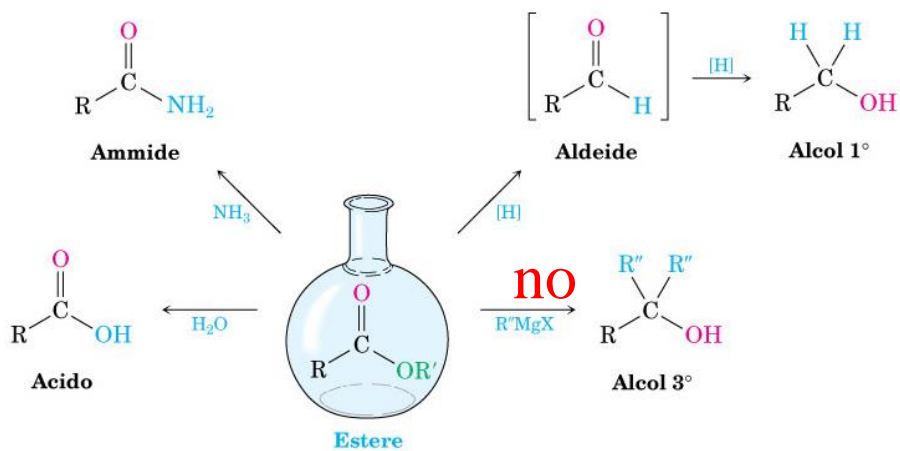
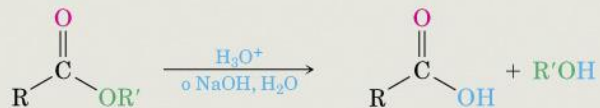


FIGURA 21.8 Alcune reazioni degli esteri.

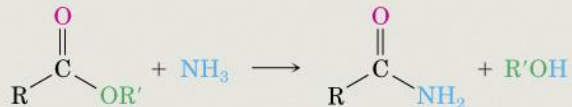


4. Reazioni degli esteri e dei lattoni (Paragrafo 21.6)

(a) Idrolisi ad acidi



(b) Amminolisi ad ammidi



(c) Riduzione ad alcoli primari



(d) Riduzione parziale ad aldeidi



no

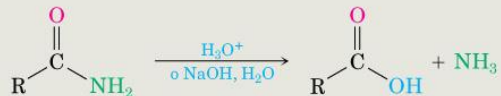
(e) Reazione di Grignard ad alcoli terziari



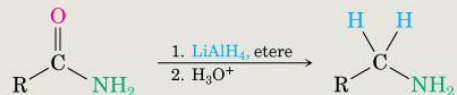
no

5. Reazioni delle ammidi e dei lattami

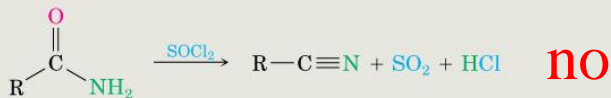
(a) Idrolisi ad acidi (Paragrafo 21.7)



(b) Riduzione ad ammine (Paragrafo 21.7)



(c) Disidratazione delle ammidi primarie a nitrili (Paragrafo 20.9)



Le ammidi sono poco reattive

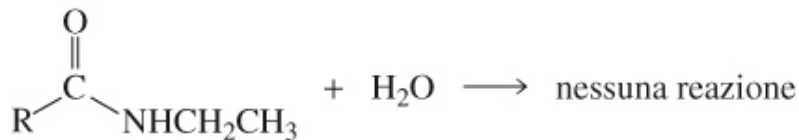
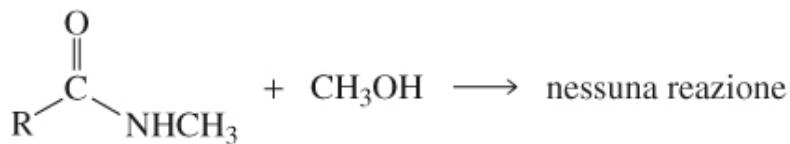
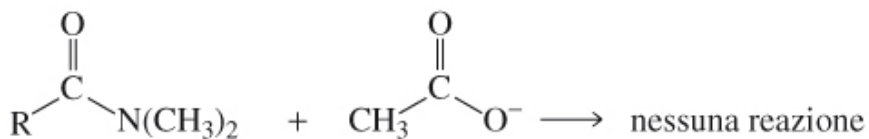


FIGURA 21.2 Interconversione di derivati degli acidi carbossilici. Un derivato acilico più reattivo può essere convertito in uno meno reattivo, ma non vale il contrario.

Più reattivo



Meno reattivo

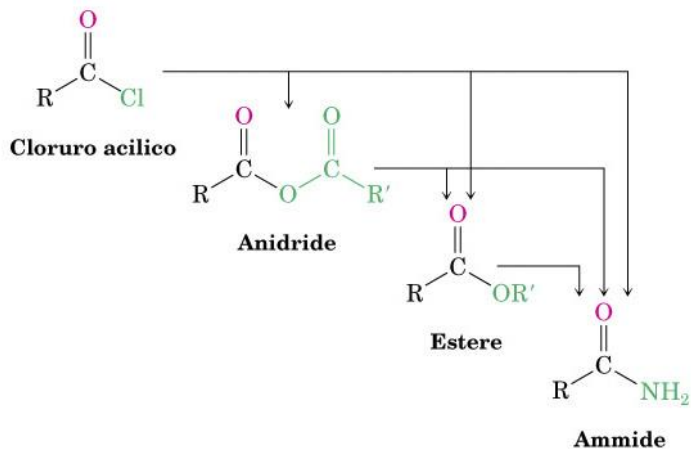
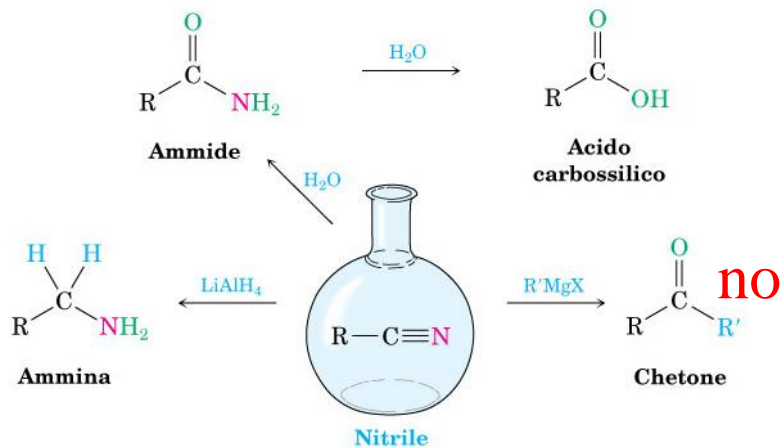
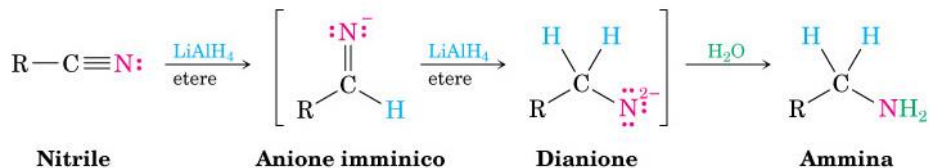
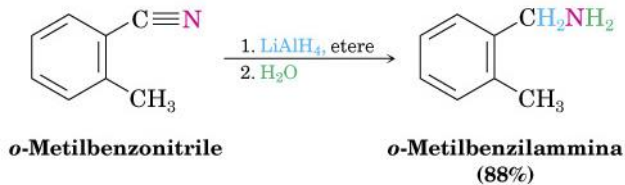
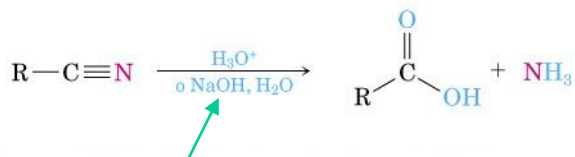


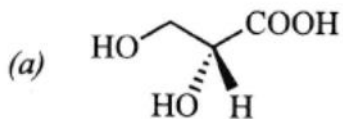
FIGURA 20.3 Alcune reazioni dei nitrili.





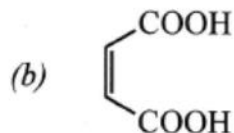
no

Nomenclatura IUPAC



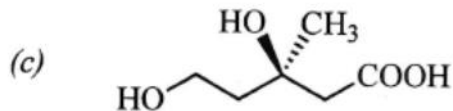
Acido glicerico

Acido (R)-2,3-diidrossipropanoico



Acido maleico

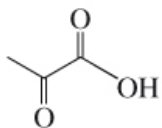
Acido *cis*-2-butendioico
o Acido (Z)-2-butendioico



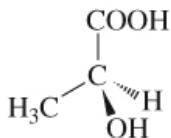
Acido mevalonico

Acido (R)-3,5-diidrossi-3-metilpentanoico

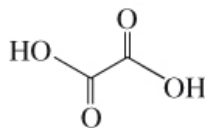
Nomi comuni da conoscere (assieme ai principali ac. bicarbossilici)



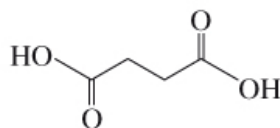
acido piruvico



acido (S)-(+)-lattico

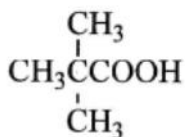


acido ossalico



acido succinico

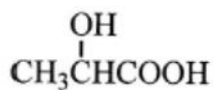
4 Associa a ciascun composto con l'appropriato valore di pK_a .



Acido 2,2-dimetil-
propanoico



Acido trifluoro-
acetico



Acido 2-idrossi-
propanoico
(Acido lattico)

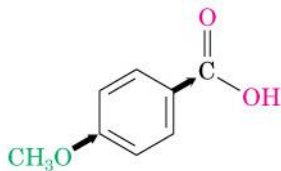
pK_a

5.03

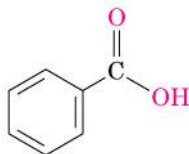
0.22

3.08

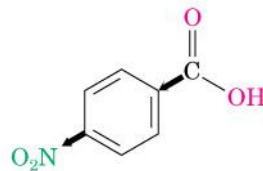
Ordinare secondo una scala di acidità crescente spiegando



Acido *p*-metossibenzoico
($\text{p}K_{\text{a}} = 4.46$)



Acido benzoico
($\text{p}K_{\text{a}} = 4.19$)



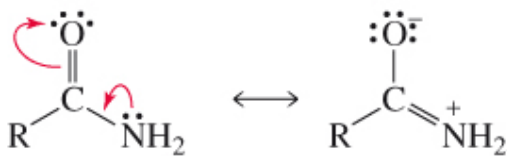
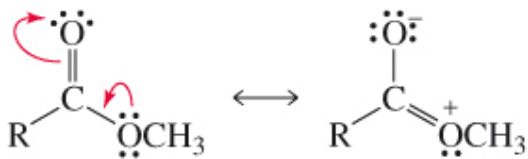
Acido *p*-nitrobenzoico
($\text{p}K_{\text{a}} = 3.41$)

Acido più debole

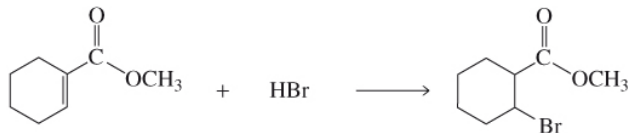
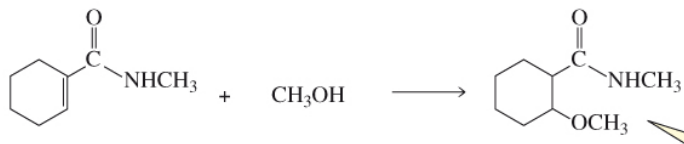
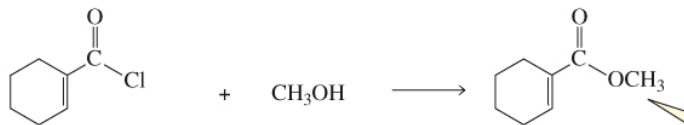
Acidità

Acido più forte

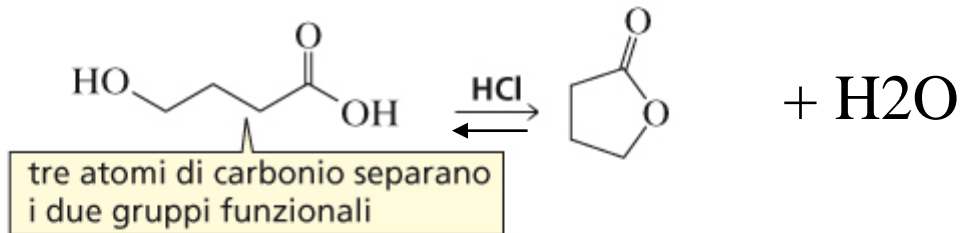
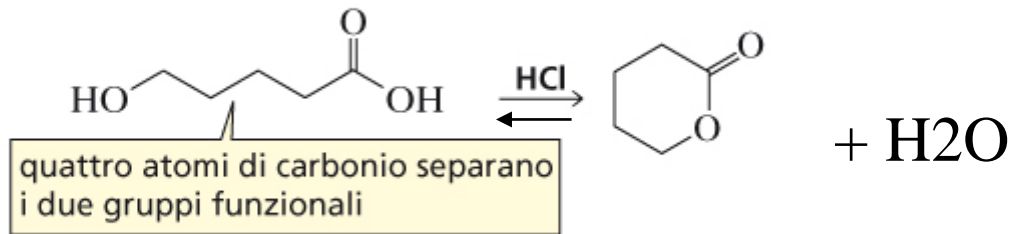
Risonanza derivati acidi carbossilici



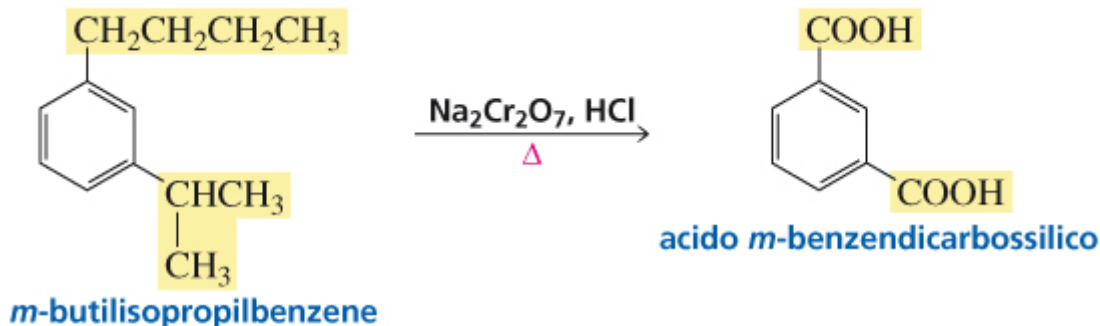
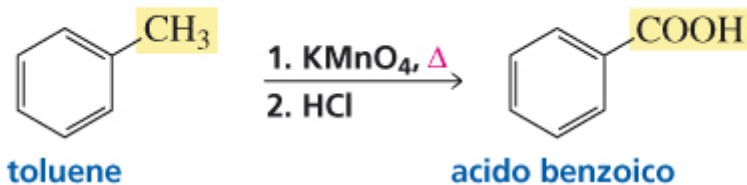
Descrivere i principali prodotti che si ottengono dalle seguenti reazioni



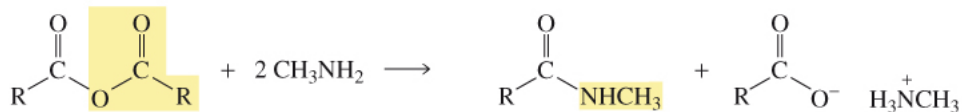
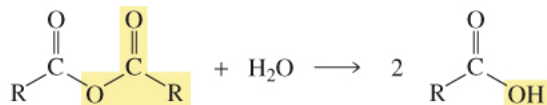
Descrivere le strutture dei lattoni
che si ottengono per ciclizzazione
dei seguenti idrossiacidi



Descrivere i principali prodotti che si ottengono dalle seguenti reazioni

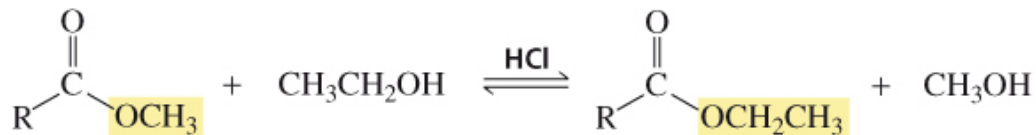


Descrivere i principali prodotti che si ottengono dalle seguenti reazioni



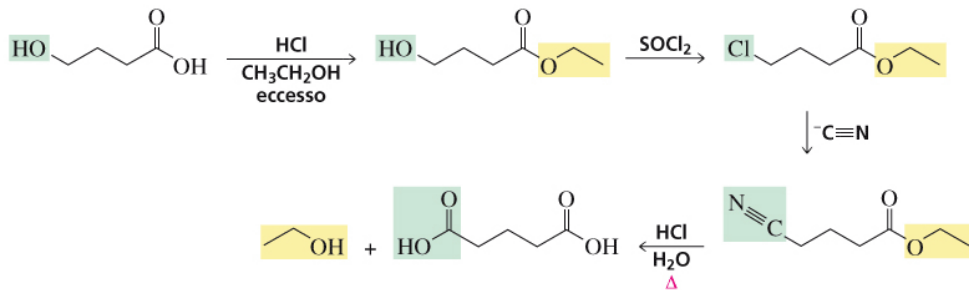
Descrivere i principali prodotti che si ottengono dalle seguenti reazioni

una reazione di transesterificazione

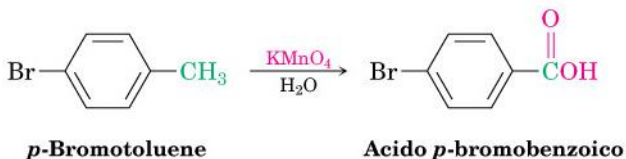
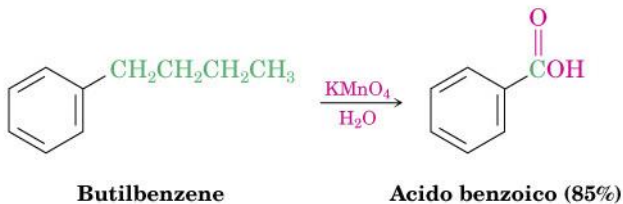


Bruice
Chimica Organica, II Ed.
Edises

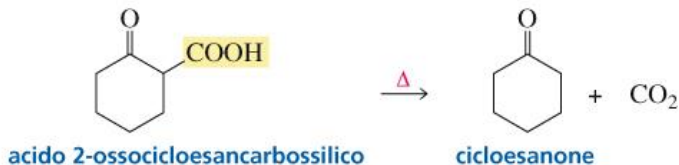
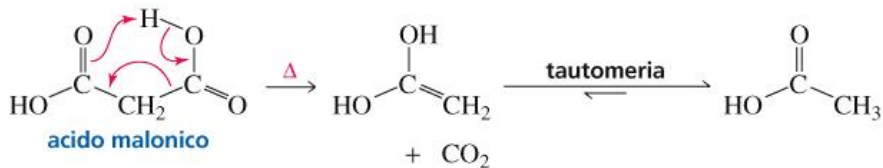
Aggiungere i reattivi necessari in ciascun passaggio sintetico



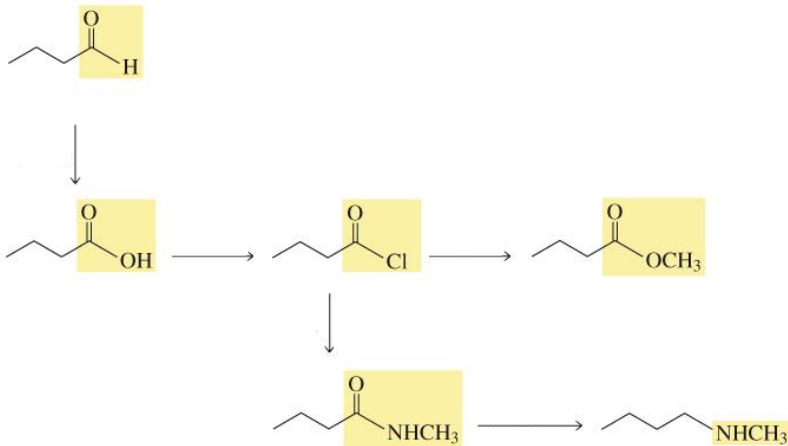
Descrivere i principali prodotti che si ottengono dalle seguenti reazioni



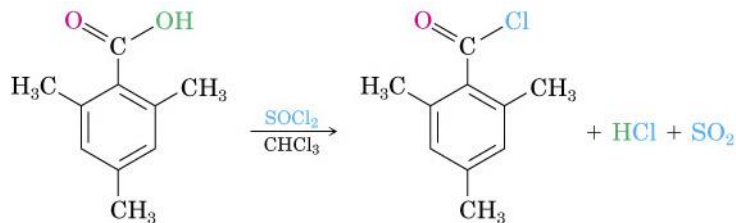
Spiegare perché i seguenti beta-chetoacidi subiscono decarbossilazione



Aggiungere i reattivi necessari in ciascun passaggio sintetico

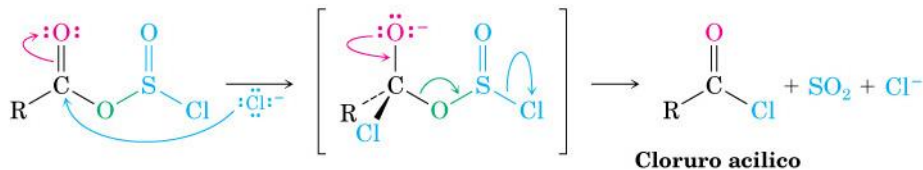
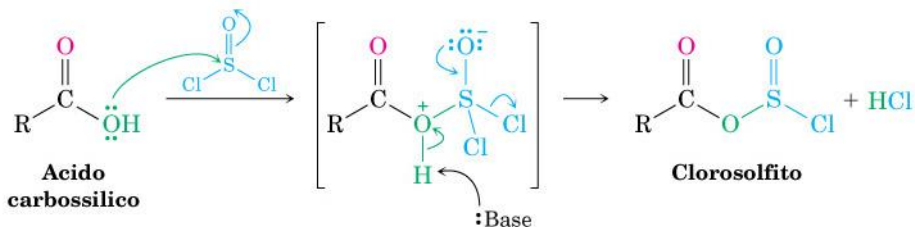


Descrivere i principali prodotti che si ottengono dalle seguenti reazioni (con meccanismo) **NO**

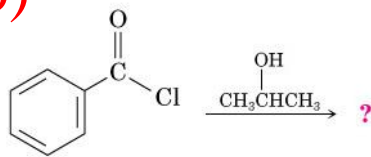


Acido 2,4,6-Trimetilbenzoico

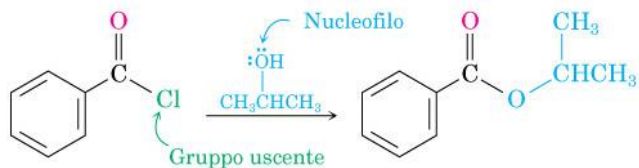
2,4,6-Trimetilbenzoile cloruro (90%)



Descrivere i principali prodotti che si ottengono dalle seguenti reazioni (con meccanismo)



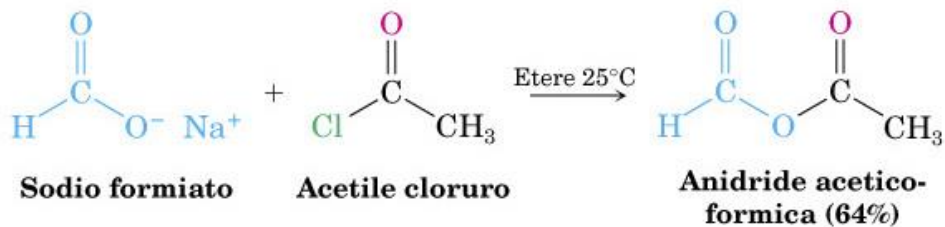
Benzoile cloruro



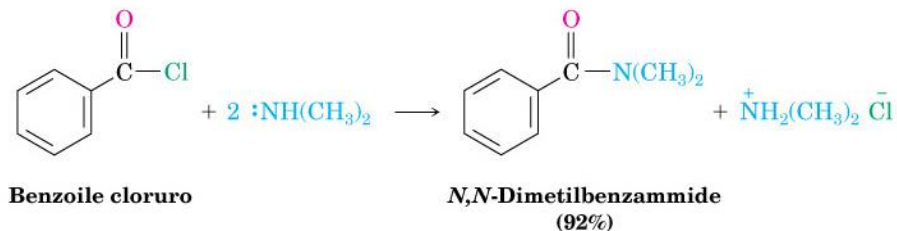
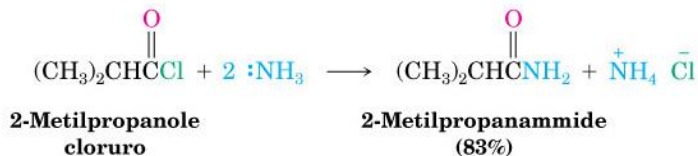
Benzoile cloruro

Isopropile benzoato

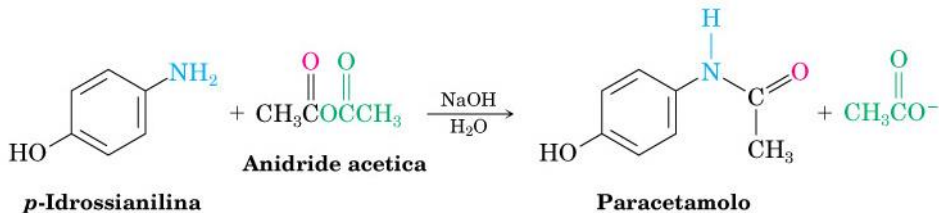
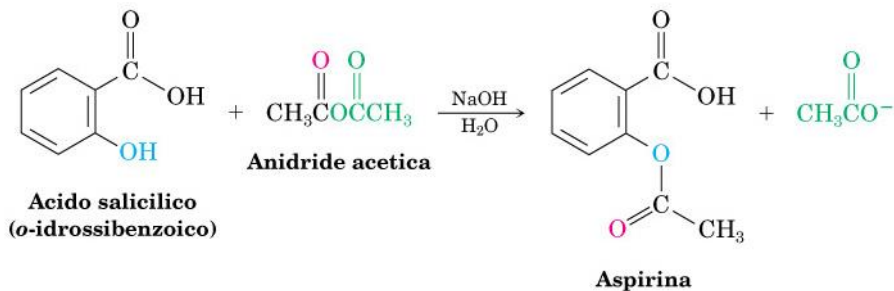
Descrivere i principali prodotti che si ottengono dalle seguenti reazioni (con meccanismo)



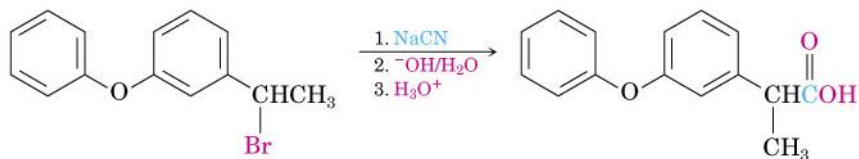
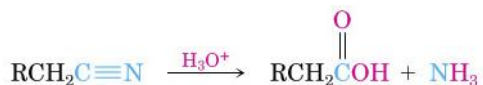
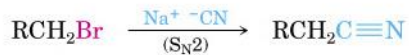
Descrivere i principali prodotti che si ottengono dalle seguenti reazioni (con meccanismo)



Descrivere come si possa sintetizzare xxxx a partire da YYYY

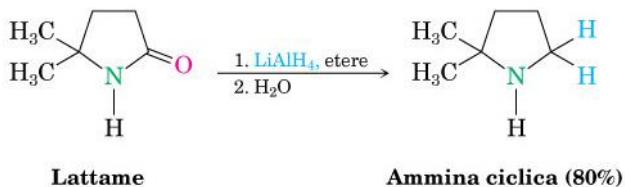
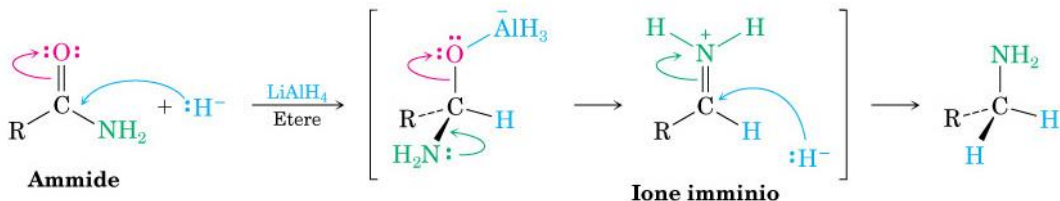
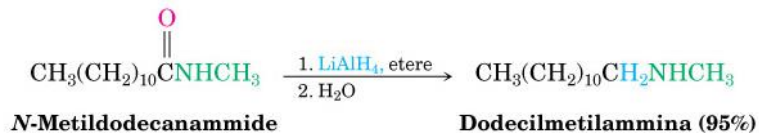


Descrivere i principali prodotti che si ottengono dalle seguenti reazioni

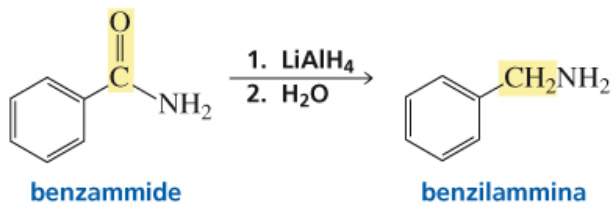


Fenoprofen
(agente anti-artritico)

Descrivere i principali prodotti che si ottengono dalle seguenti reazioni di riduzione

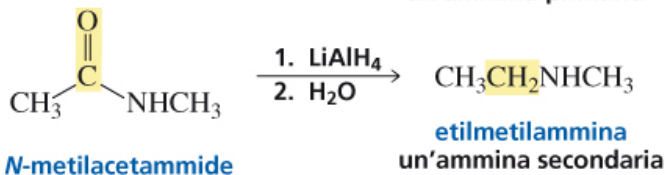


Descrivere i principali prodotti che si ottengono dalle seguenti reazioni di riduzione



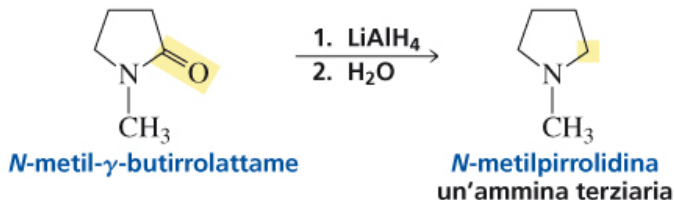
benzamide

benzilammina
un'ammina primaria



N-metilacetamide

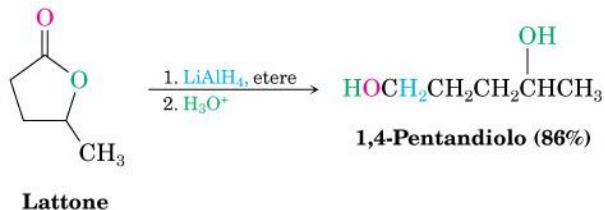
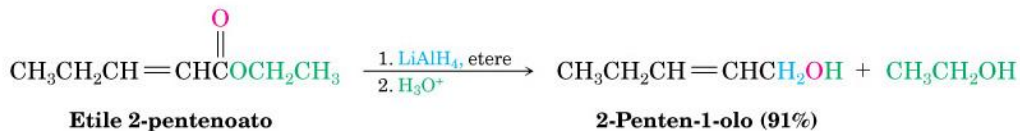
etilmetilammina
un'ammina secondaria



N-metil-γ-butilrolattame

N-metilpirrolidina
un'ammina terziaria

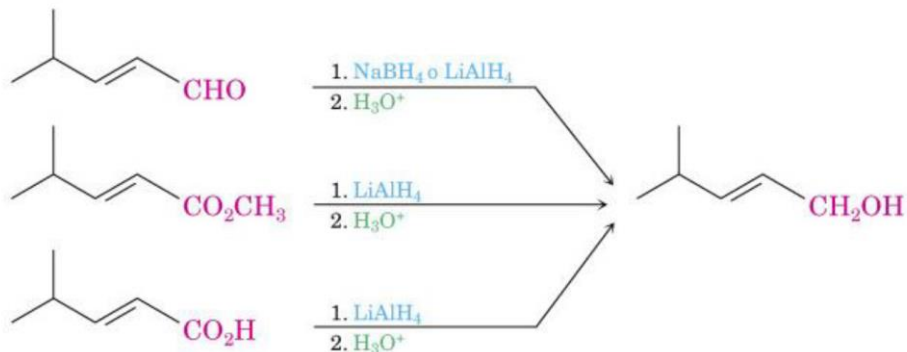
Descrivere i principali prodotti che si ottengono dalle seguenti reazioni di riduzione



Agenti riducenti donatori di ioni H^-

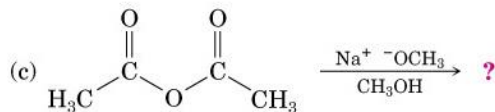
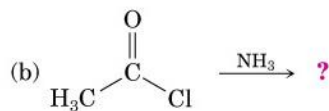
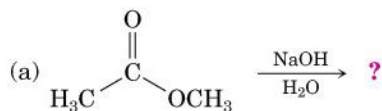
$NaBH_4$ è selettivo per gruppi carbonilici

$LiAlH_4$ riduce anche acidi carbossilici ed esteri
gruppi acilici e nitrili

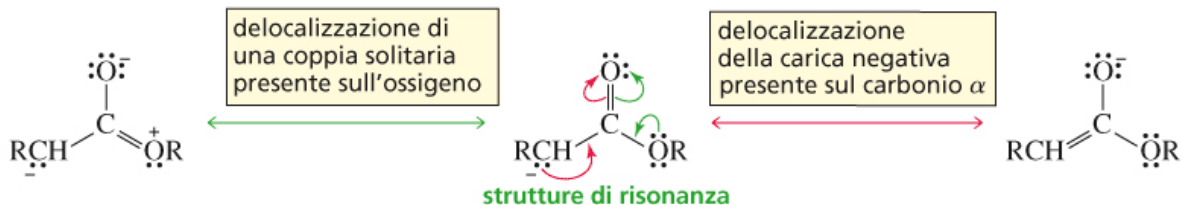


Non riducono i legami $C=C$

Descrivere i principali prodotti che si ottengono dalle seguenti reazioni

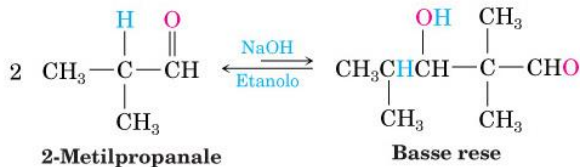
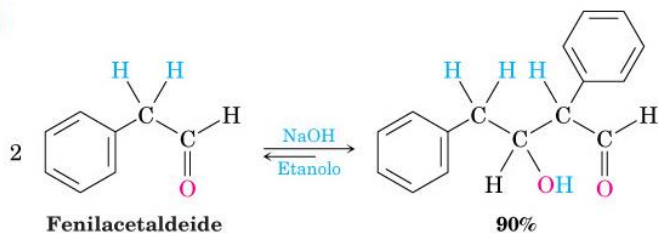


Risonanza anioni enolato degli esteri



Scrivere le strutture dei prodotti di condensazione aldolica

Aldeidi



Chetoni

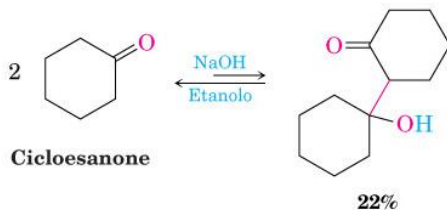
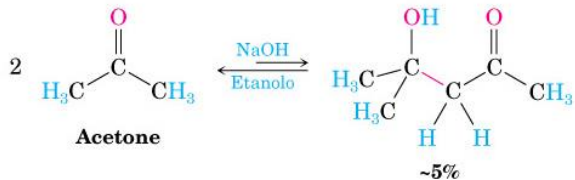
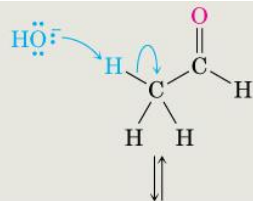
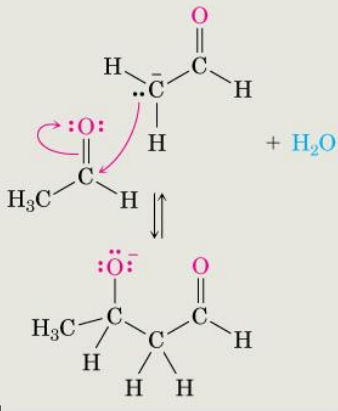


FIGURA 23.2 MECCANISMO:
La reazione aldolica, una tipica
condensazione carbonilica.

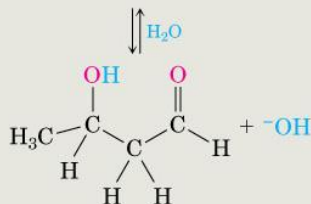
La base strappa un atomo di idrogeno
acido dal C- α di una molecola di aldeide
fornendo uno ione enolato stabilizzato per
risonanza.



Lo ione enolato reagisce con una seconda
molecola di aldeide, in una reazione di
addizione nucleofila, fornendo
l'intermedio ionico tetraedrico alcossidico.



Dalla protonazione dello ione alcossido
intermedio si forma il composto aldolico
neutro e si rigenera il catalizzatore
basico.



Agenti ossidanti e riducenti

Cromo (VI)

Tutte le forme di Cr(VI) sono agenti ossidanti potenti ed ossidano tutti i legami C-H trasformandoli in legami Carbonio-Ossigeno senza rompere alcun legame carbonio-carbonio. Ad esempio, gli alcoli secondari sono convertiti in chetoni e le aldeidi in acidi carbossilici. I reagenti più comuni sono H_2CrO_4 - ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) - ($\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$), tutti approssimativamente equivalenti.

Nelle soluzioni non acquose, l'ossidazione da Cr (VI) non va a completamento (il materiale parzialmente ossidato dell'intermedio che contiene il Cr deve essere idrolizzato affinché l'ossidazione continui). Quindi, in queste condizioni, gli alcoli primari possono essere ossidati ad aldeidi senza che l'ossidazione proceda fino a formare acidi carbossilici. I reagenti più comuni per questa ossidazione parziale sono il PCC (Clorocromato di Piridinio preparato sciogliendo CrO_3 e HCl in piridina), il reagente di Collins (CrO_3 in CH_2Cl_2) e cloruro di cromile (CrO_2Cl_2).

I reagenti del Cr (VI) sono cancerogeni. Le cellule non distinguono l'anione cromato (CrO_4^-) dal solfato ed incorporato. Una volta nella cellula, agisce come ossidante e viene convertito in Cr (III). Il Cr (III) assomiglia allo Zn (II) e ad altri ioni biologicamente importanti. È il Cr (III) che in effetti esplica un'azione cancerogena. Il Cr (III) in sé non è in grado di entrare nelle cellule e vi entra come Cr (VI).

Permanganato

Lo ione permanganato MnO_4^- è in grado di effettuare la maggior parte delle reazioni che effettua il cromato. È comunemente usato in soluzione basica in cui è ridotto a MnO_2 , un solido nero-brunastro-nero, ed in soluzione acida, dove è ridotto a ione Mn^{2+} solubile (rosa). In soluzione basica ed in presenza di calore, ossida gli alcoli senza rompere i legami C-C ed ossida completamente i legami C-H del carbonio benzilico formando acidi benzoici (o meglio, i loro sali poiché la soluzione basica).

Non ci sono forme disattivate di permanganato che consentano di fermare l'ossidazione degli alcoli primari ad aldeidi.

Tetrossido di Osmio

Il tetrossido di osmio OsO_4 è un altro agente ossidante estremamente tossico. È usato per ossidare selettivamente e stereospecificamente gli alcheni a 1,2-dioli. La reazione è fatta solitamente con un altro agente ossidante nella soluzione per rigenerare OsO_4 in modo che debba essere usata soltanto una quantità catalitica di reagente. La sua tossicità è più elevata del piombo o del mercurio, ma simile negli effetti prodotti, attaccando il sistema nervoso ed il fegato.

no

Acido nitrico ed acido nitroso

L'acido nitrico concentrato è una soluzione acquosa al 69%, ma è estremamente pericoloso perché è un agente ossidante veloce e potente. Per esempio in presenza di acido solforico forma NO_2^+ che si addiziona agli anelli aromatici che, successivamente perdono un idrogeno per dare una reazione generale di ossidazione.

no

L'acido nitroso, HNO_2 , può essere usato (con acido solforico come catalizzatore) per inserire un sostituente nitroso -NO su un anello aromatico. La reazione di nitrosazione è esattamente analoga alla reazione di nitratura. Ma l'acido nitroso è per lo più utilizzato per ossidare le ammine e le ammidi a N-nitrosammine ($\text{R}_2\text{N-N=O}$). Con le aniline, il prodotto finale è un sale del diazonio che può essere usato per sintetizzare gli azocomposti o, con N_2 come gruppo uscente, per introdurre più facilmente i nucleofili nell'anello aromatico.

Alogeni

Nel effetto ossidante gli alogeni seguono l'ordine $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$. Il Fluoro reagisce in maniera esplosiva con molti composti organici. Gli alogeni più comunemente usati sono il Cl_2 e il Br_2 . La loro azione come agenti ossidanti è rivelata dalla facilità con cui ossidano i legami C-H: i legami benzilici più facilmente degli alchilici e terziario > secondario > primario. Per i legami C-H meno reattivi il Cl_2 , il Br_2 e lo I_2 hanno bisogno di calore e/o di luce per reagire in un tempo ragionevole. Gli idrogeni legati ad un atomo di carbonio sp^2 o sp non reagiscono. Il meccanismo di questa ossidazione procede attraverso una reazione a catena con radicali liberi come intermedi.

no

Gli alogeni vanno inoltre incontro a reazioni di addizione elettrofila nei confronti dei doppi e tripli legami C-C e di sostituzione elettrofila degli α -idrogeni di aldeidi, chetoni e degli esteri degli acidi carbossilici (via enolo, che presenta in una delle sue forme di risonanza un legame doppio C-C). Per capire queste ossidazioni, è utile pensare ad una molecola di alogeno X-X come ad un ibrido di risonanza al quale da un piccolo contributo anche la forma ionica della molecola X^+X^- . Lo ione X^+ è l'agente ossidante che esegue l'attacco elettrofilo al doppio legame e acquista elettroni.

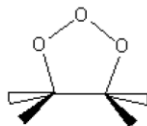
Un altro reagente che spesso si usa per la clorazione è l'ipoclorito del sodio NaClO in soluzione acquosa. L'ipoclorito subisce idrolisi basica ed in soluzione si trova in parte come acido cloroso HClO , che reagisce come se fosse Cl^+ e OH^- . Queste reazioni sono simili alle ossidazioni presidiate da perossidi.

Le ossidazioni selettive richiedono un reagente meno reattivo. Ad esempio, la N-bromosuccinimide è in grado di sostituire un idrogeno alilico o benzilico senza addizionarsi ai doppi legami. I substrati resistenti e molto stabili, come i composti aromatici, hanno bisogno di essere attivati per potere reagire con gli alogeni. Per ossidare gli anelli aromatici con gli alogeni è necessario usare un catalizzatore forte come l'acido di Lewis FeCl_3 .

Continuare a studiare...

Ossigeno, ozono e perossidi

L'ozono O_3 è una molecola leggermente polare. La relativa polarità lo rende ragionevolmente reattivo. Una reazione comune è un'aggiunta agli alcheni per formare un anello a 5 termini, con i tre atomi di ossigeno ancora fissati uno all'altro all'interno di un composto denominato molozonuro.



no

I molozonuri sono instabili e si decompongono rapidamente in composti carbonilici, convertendo il doppio legame alchenilico in due legami doppi $C=O$. Se la reazione viene condotta in presenza di agenti ossidanti, come il perossido di idrogeno, si formano acidi carbossilici e chetoni. Questa reazione è almeno in parte responsabile dell'effetto distruttivo dell'ozono sulla gomma e sui polmoni.

L'ossigeno O_2 è usato raramente come reagente in laboratorio, ma è comunemente usato nell'industria chimica, dove il suo costo è ovviamente l'aspetto più importante. E' solitamente necessario un catalizzatore e/o calore (o meglio ancora *luce*). E' la radiazione UV che nell'atmosfera permette all'ossigeno di dissociarsi nei suoi atomi i quali reagiscono poi con l'ossigeno molecolare per dare ozono. La luce a più bassa energia genera invece uno stato eccitato dell'ossigeno il quale reagisce con gli alcheni. Anche senza luce, l'ossigeno ossida lentamente le aldeidi quando sono esposte all'aria, trasformandole in acidi carbossilici. Ma la maggior parte delle reazioni con l'ossigeno alla concentrazione dell'atmosfera sono troppo lente a temperatura ambiente.

no

Il perossido di idrogeno H_2O_2 è un agente ossidante moderatamente forte, in grado di ossidare lentamente persino l'acqua. Le sue reazioni tendono a prodursi per via radicalica, ma è più semplice comprendere la sua reattività se immaginiamo $HO-OH$ che si spezza in OH^- e OH^+ . Lo ione OH^+ è naturalmente l'agente ossidante. La reattività del perossido aumenta un idrogeno viene sostituito da un gruppo elettronattrattore come avviene nei perossiacidi RCO_3H , in cui il gruppo $-OOH$ è legato ad un gruppo carbonilico. In questo caso è ancor più semplice pensare all'agente ossidante come OH^+ , visto che il gruppo $R-COO^-$ è un buon gruppo uscente. I perossiacidi sono agenti ossidanti più forti del perossido di idrogeno, convertendo ad esempio gli alcheni in epossidi. Questa ossidazione degli alcheni è, dal punto di vista del meccanismo di reazione, simile alla bromazione degli alcheni. Lo ione bromonio assomiglia molto, a parte la carica, all'epossido.



Agenti ossidanti deboli

Gli agenti ossidanti molto deboli come Ag^+ e Cu^{2+} sono usati solitamente per eseguire ossidazioni semplici, come l'ossidazione di un'aldeide ad un acido carbossilico in presenza di altri gruppi ossidabili come gruppi ossidrilici. Entrambi sono usati per testare zuccheri riducenti (cioè zuccheri ossidabili che possono ridurre il reagente), i quali presentano tutti un gruppo aldeidico. Il reagente del Tollens consiste in una soluzione di $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ che forma uno specchio d'argento una volta ridotto. I test di Benedict e di Fehling si basano sullo ione blu Cu^{2+} complessato rispettivamente con il tartrato o il citrato. Entrambi producono, dopo aver subito riduzione, un precipitato rosso-mattone di Cu_2O .



4.8.2 Agenti riducenti

Idruro di Boro e Alluminio

Il Litio Alluminio Idruro LiAlH_4 è un agente riducente forte e non selettivo per i legami doppi polari. Può essere pensato come una sorgente di ioni H^- . Riduce le aldeidi, i chetoni, gli esteri, i cloruri degli acidi carbossilici, gli acidi carbossilici e perfino i carbossilati ad alcoli. Le ammidi ed i nitrili sono ridotti ad ammine. In tutte queste reazioni l'idrogeno parzialmente negativo reagisce con il carbonio parzialmente positivo del substrato. Può anche essere usato per ridurre il gruppo nitro e può agire come un nucleofilo per spostare l'alogenuro da un carbonio sp^3 o per aprire un epossido.

L'alluminio è un metallo con una bassa elettronegatività (minore di quella dell'idrogeno) e quindi il legame di Al-H è fortemente polarizzato con l'Alluminio positivo e l'Idrogeno negativo. La polarizzazione anomala per idrogeno (nox -1), che è normalmente positivo, provoca un'alta reattività, particolarmente con gli atomi che possono accettare elettroni, permettendo all'idrogeno di ridiventare positivo (nox +1).

E' necessario tener conto che reagisce anche con altri centri positivi, in particolare con tutti gli idrogeni debolmente acidi, come quelli degli alcool, dell'acqua, degli acidi carbossilici o degli

alchini per produrre idrogeno molecolare, altamente infiammabile. LiAlH_4 richiede condizioni di reazione anidre e solitamente un eccesso di reagente. Il solvente più comune è l'etere etilico.

Per rendere LiAlH_4 meno reattivo e più selettivo, l'idruro è reso più ingombro, per esempio, nel composto $\text{LiAl}(\text{tBuO})_3\text{H}$ (Litio Alluminio triterzbutossi Idruro). Il $\text{LiAl}(\text{tBuO})_3\text{H}$ permette di ottenere le aldeidi tramite riduzione dei cloruri acilici, cosa che non può essere fatta con LiAlH_4 o NaBH_4 .



Boroidruro di sodio

Il Boroidruro di sodio NaBH_4 è meno reattivo del LiAlH_4 , anche se presenta un comportamento analogo. È abbastanza forte per ridurre solamente le aldeidi, i chetoni e i cloruri acilici ad alcoli, ma gli esteri, le ammidi, gli acidi ed i nitrili in gran parte non subiscono riduzione. Può anche comportarsi come un nucleofilo verso gli alogenuri e gli epossidi. È inoltre utile perché non attacca i doppi legami $\text{C}=\text{C}$ e quindi può ridurre un carbonio carbonilico all'interno di un alchene in modo selettivo preservando il doppio legame Carbonio-Carbonio.

Il NaBH_4 è un reattivo non eccessivamente forte per cui le riduzioni possono essere condotte in soluzione alcolica o addirittura acqua. Ciò può essere conveniente per substrati polari che non sono abbastanza solubili in etere.

Diborano e 9-BBN

Il diborano ha formula B_2H_6 , ma spesso viene indicato con la sua formula minima BH_3 . Il diborano è una molecola con una carenza elettronica che presenta 4 idrogeni terminali e due idrogeni che formano un legame a ponte tra i due atomi di boro.

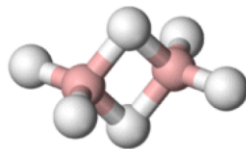
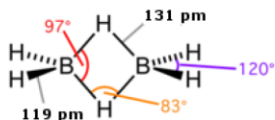


no

Diborano e 9-BBN

Il diborano ha formula B_2H_6 , ma spesso viene indicato con la sua formula minima BH_3 . Il diborano è una molecola con una carenza elettronica che presenta 4 idrogeni terminali e due idrogeni che formano un legame a ponte tra i due atomi di boro.

no



Il Boro possiede solo 3 elettroni di legame. Ne utilizza 2 per legare gli idrogeni terminali e gliene rimane solo uno per legare gli idrogeni centrali. I 4 atomi che formano il ponte condividono quindi solo 4 elettroni (2 dai due atomi di idrogeno e 2 dai due atomi di Boro).

Il diborano non si comporta come fonte di ioni idruro H^- , ma si aggiunge ai doppi legami carbonio-carbonio in un modo concertato, con il Boro (più positivo) che si lega al carbonio meno sostituito e l'idrogeno (più negativo) che si lega al carbonio più sostituito (antiMarkovnikov). Questa addizione al (riduzione del) doppio legame permette di introdurre un eteroatomo sul carbonio meno sostituito.

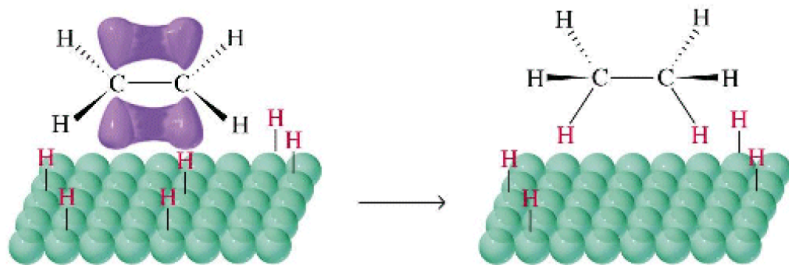
Poiché il Boro è meno elettronegativo del Carbonio, presenta una parziale carica positiva e può essere sostituito solo da gruppi più positivi. Dunque alogenuri ed idrossidi non funzioneranno ed è necessario usare substrati in grado di generare l'alogeno o l'ossigeno positivo, cioè agenti ossidanti. La reazione con il bromo o il cloro (Br_2 , Cl_2) produce l'alogeno meno sostituito dall'alchene, la reazione con il perossido di idrogeno (HO_2H) l'alcol meno sostituito e la reazione con la clorammina (NH_2Cl) l'ammina meno sostituita.

Poiché la reazione del legame $B-H$ con il legame $C=C$ è concertata, risulta anche stereospecifica e la successiva reazione dell'agente ossidante conserva la stereochimica. Quindi B_2H_6 fornisce un metodo per produrre non solo l'alcol (ed altri composti) meno sostituito, ma anche un suo particolare diastereoisomero. Questo controllo regiochimico e stereochimico è importante nella sintesi dei prodotti naturali quali i feromoni e gli antibiotici.

Per migliorare la selettività del boro per il carbonio meno sostituito può essere aggiunto un gruppo ingombrante. Il reagente più comune di questo tipo è 9-borabicyclo[3.3.1]nonano o 9-BBN.

Idrogenazione catalitica

Poiché la riduzione può essere definita come aggiunta di idrogeno, il diidrogeno (H_2) sembrerebbe essere l'agente riducente ideale. Tuttavia, la resistenza del legame H-H e la mancanza di polarità della molecola la rende estremamente areattiva. Alcuni metalli, come il platino, il palladio ed il nichel reagiscono tuttavia con l'idrogeno. Così questi metalli fungono da catalizzatori per le reazioni di riduzione tramite idrogeno. In presenza di questi catalizzatori l'Idrogeno si addiziona ai legami multipli degli alcheni, degli alchini, e dei carbonili. Poiché la reazione di idrogenazione avviene sulla superficie, è sin-stereospecifica.

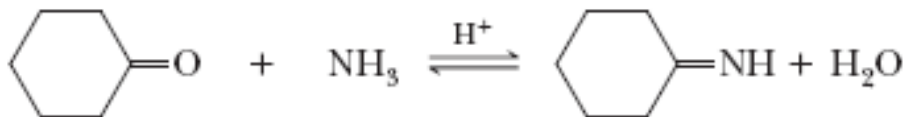


Riduce anche
imine e nitro
composti aromatici

Controllando attentamente le condizioni di reazione e la natura del catalizzatore è possibile ridurre selettivamente un tipo di legame multiplo senza toccarne altri eventualmente presenti. Un alchino può essere ridotto ad un cis-alcene "avvelenando" il catalizzatore al Platino in modo che l'addizione si arresti all'alcene. I composti utilizzati a tale scopo il solfato di bario o ammine organiche come la chinolina., Un catalizzatore indebolito al Palladio molto usato è il catalizzatore di Lindlar (palladio con $CaCO_3$ e $Pb(CH_3COO)_2$). Con un catalizzatore deattivato o condizioni di reazione molto blande, è possibile ridurre un alchene senza ridurre un carbonile nella stessa molecola, anche se si sono coniugati.

no

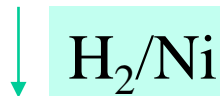
**Sintesi di ammine a partire da immine:
il doppio legame delle immine viene in presenza di
H₂ e un catalizzatore metallico**



Cicloesanoone

Ammoniaca

Immina
(base di Schiff)



cicloesanamina



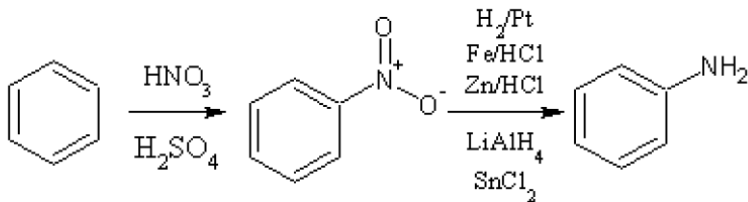


Agenti riducenti acidi

Gli agenti riducenti finora visti sono tutti basici. Ma esiste una famiglia di agenti riducenti acidi, costituiti da un metallo moderatamente reattivo con acido cloridrico. La riduzione di Clemmensen usa un amalgama liquido (soluzione del metallo) di zinco e mercurio con HCl per ridurre i chetoni ad idrocarburi. Lo stagno (Sn) o il ferro (Fe) con HCl possono essere usati per ridurre il gruppo nitro a gruppo amminico.



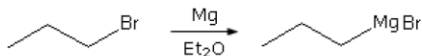
Sintesi dell'anilina



Reattivi di Grignard

La reazione di un alogenuro alchilico RX con del magnesio metallico in etere etilico provoca la formazione di un composto organometallico RMgX con il magnesio che sostituisce l'alogenuro. Il secondo legame del magnesio è soddisfatto dall'alogenuro eliminato dal carbonio.

no



Il carbonio è stato trasformato da positivo a negativo ed ha subito una riduzione ridotto. Il magnesio, l'agente riducente, si è ossidato (da 0 a +2). Questa reazione cambia la polarità normale del carbonio nei composti organici e l'atomo di carbonio negativo che si è generato è molto reattivo (nucleofilo). La reazione più utile del carbonio nucleofilo del reattivo di Grignard è l'addizione ai gruppi carbonilici. RMgX riduce le aldeidi, i chetoni, gli esteri ed i cloruri dell'acido carbossilico ad alcoli ed i nitrili ad ammine. La riduzione non è selettiva per cui l'addizione si produce due volte. Così le aldeidi danno alcoli secondari ed i chetoni, gli esteri ed i cloruri dell'acido carbossilico danno alcoli terziari.

Il carbonio negativo del reattivo di Grignard reagisce con il gruppo OH dell'acqua degli alcoli e degli acidi carbossilici. È essenziale che la cristalleria ed i reagenti siano completamente asciutti. il meccanismo di formazione dei Grignard può completamente essere fermato da

tracce di acqua. Ci sono inoltre limitazioni severe sui gruppi funzionali che possono essere presenti nella molecola di partenza da cui il Grignard è sintetizzato o con cui reagisce: non possono essere presenti doppi legami polari o idrogeni acidi. Inoltre, l'etere (etere etilico o tetraidrofurano, THF) è essenziale a stabilizzare il reattivo di Grignard.

Litio dialchilcuprati

I Litio dialchilcuprati R_2CuLi si sintetizzano spesso a partire dai reattivi di Grignard, rispetto ai quali sono però meno reattivi e più selettivi. Reagiscono lentamente con le aldeidi ed i chetoni, ma molto rapidamente con i cloruri acilici. Di conseguenza possono essere usati per ridurre i cloruri acilici a chetoni senza ulteriore riduzione ad alcol terziario.

no

Sodio, alchilsodio e alchillitio

Trattando gli alogenuri alchilici R-X con sodio si ottiene una rapida ossidazione del metallo con formazione di un composto di alchilsodio R-Na. Ma il carbonio negativo del R-Na che si ottiene reagisce con il carbonio positivo dell'alogenuro R-X restante per dare R-R. La reazione è detta copolazione o reazione di Wurtz. I composti di alchil-litio sono meno reattivi e vengono usati come reagenti nucleofili per l'addizione ai gruppi carbonilici. Spesso vengono anche usati come basi forti, per esempio per convertire un alchino nella relativa base coniugata.

no