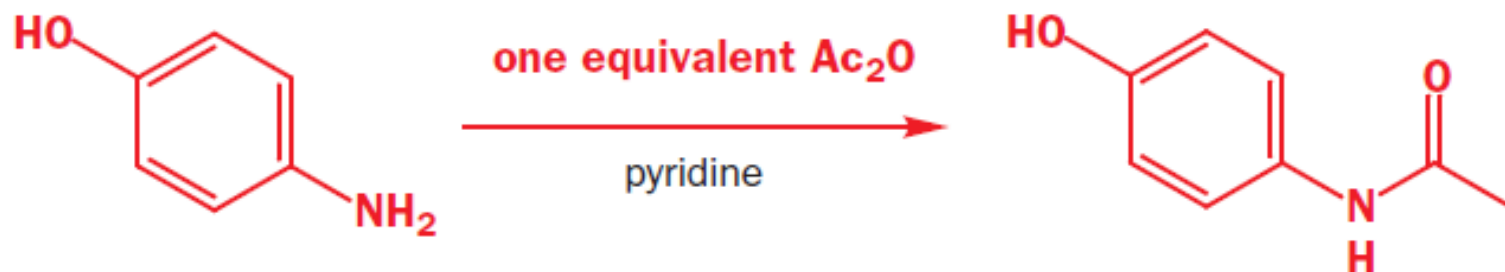


## Selettività delle reazioni organiche



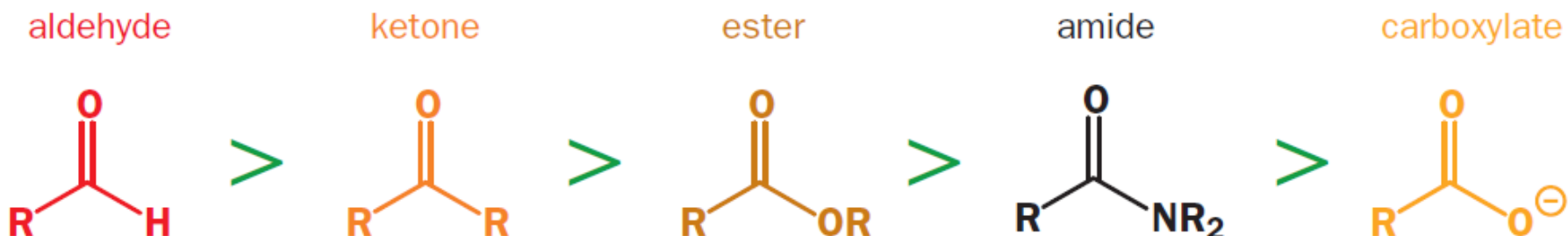
**Chemoselettività:** quale gruppo funzionale reagirà

**Regioselettività:** dove reagirà

**Stereoselettività:** come reagirà

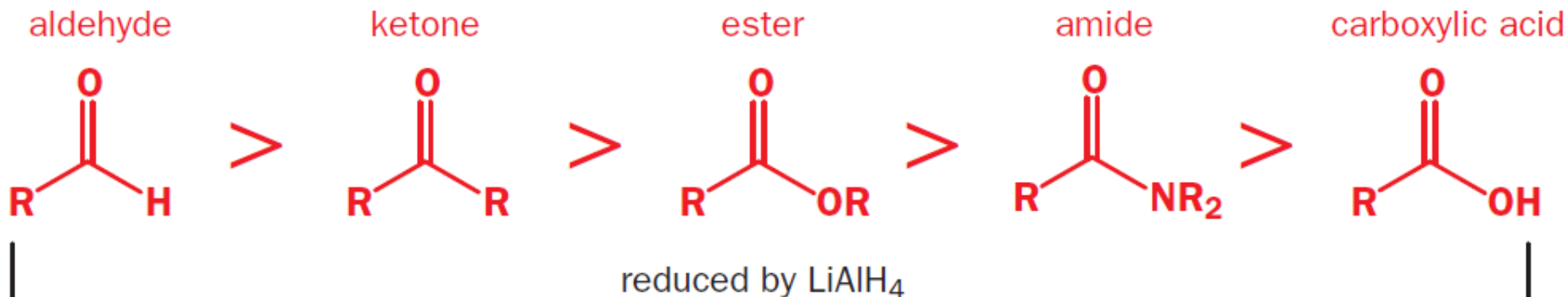


## Reattività del gruppo carbonile verso i nucleofili



reduced by  $\text{NaBH}_4$

not reduced by  $\text{NaBH}_4$

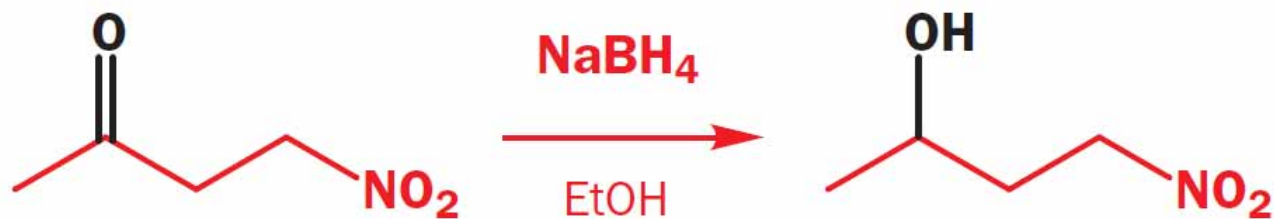


Formalmente, una riduzione con idruri assomiglia ad una sostituzione acilica in cui il nucleofilo è lo ione idruro. Il fatto della reazione è controllato dalla presenza o meno di buoni gruppi uscenti.

## Riduzione di aldeidi e chetoni



Sodio boroidruro



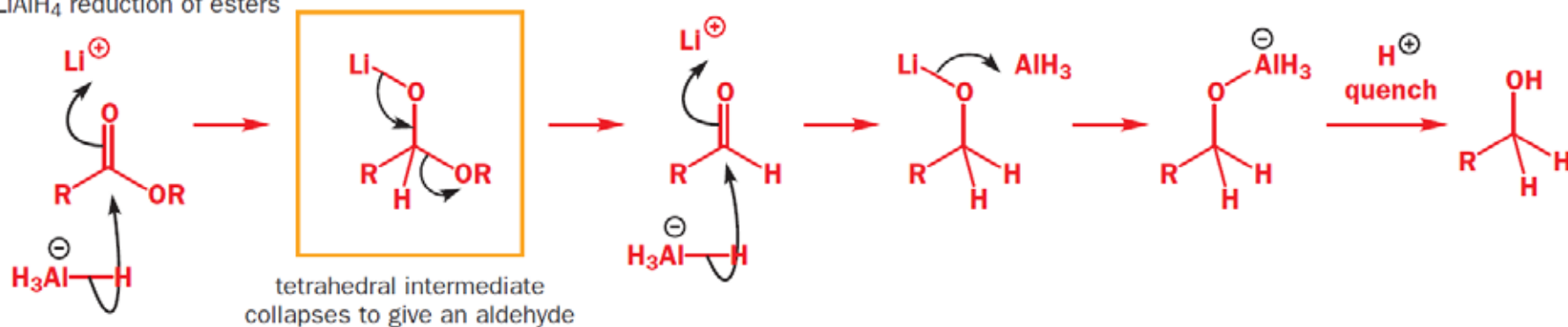
- Riduce aldeidi e chetoni ma non derivati carbossilici
- Funziona in solventi protici ( $H_2O$ ,  $CH_3OH$ )
- E' facile da moneggiare

# Riduzione di esteri

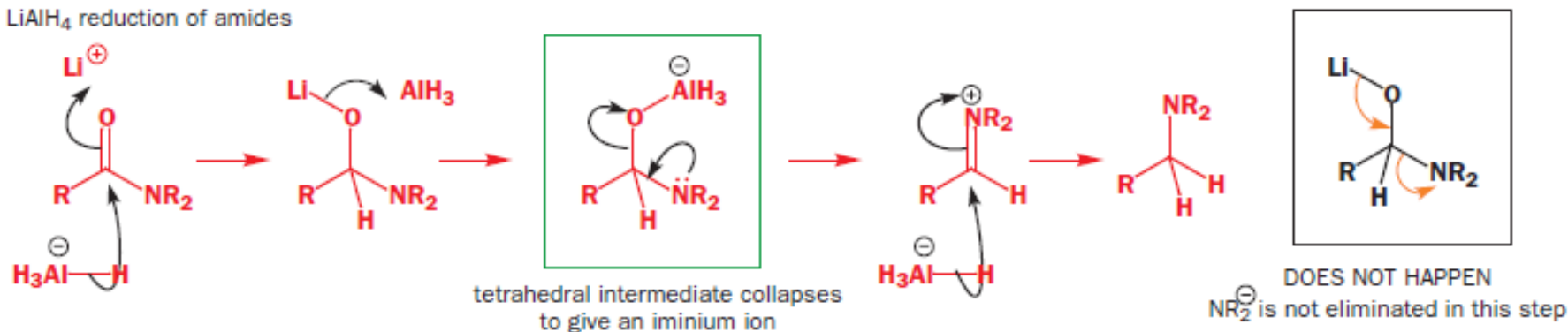
Litio alluminio idruro



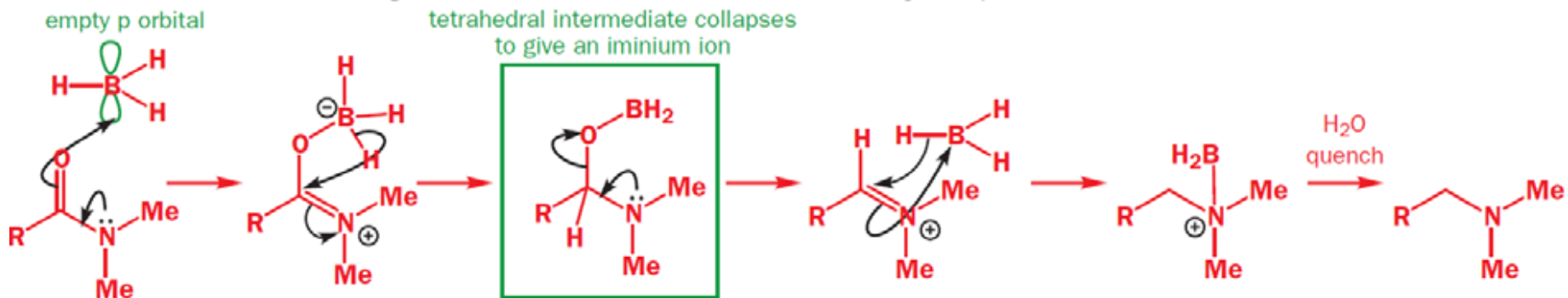
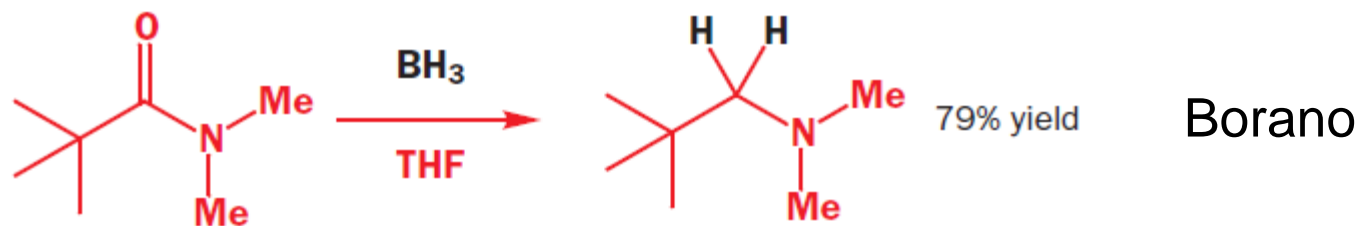
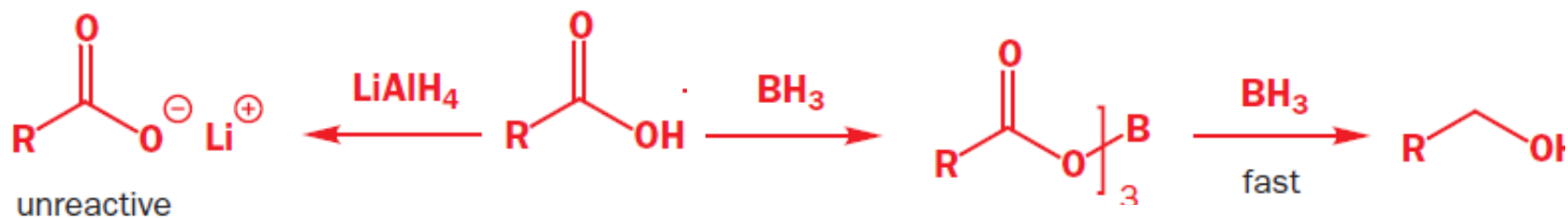
$\text{LiAlH}_4$  reduction of esters



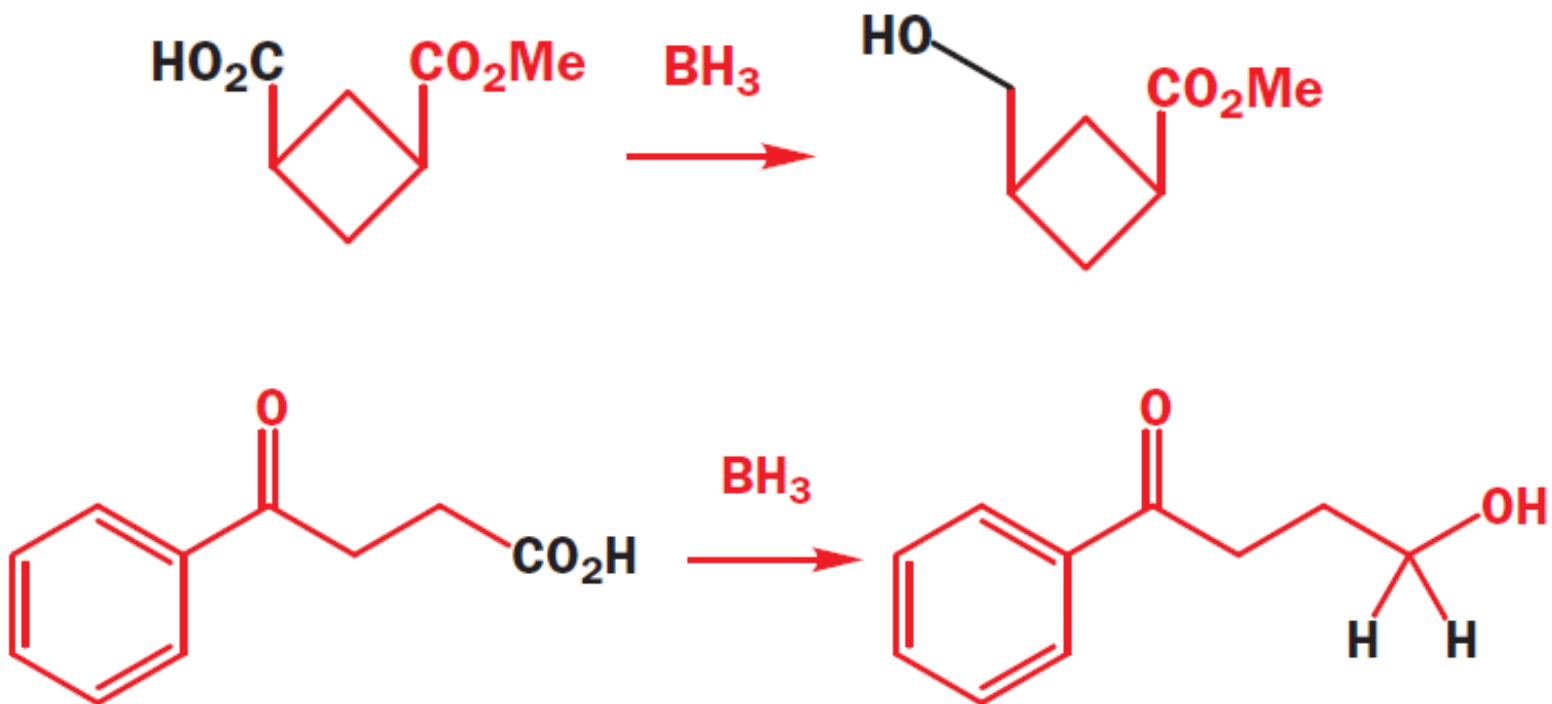
$\text{LiAlH}_4$  reduction of amides



# Riduzione di acidi

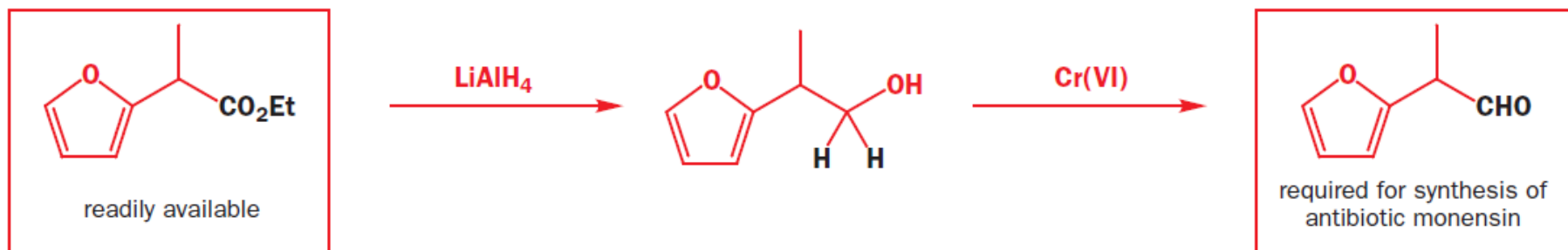
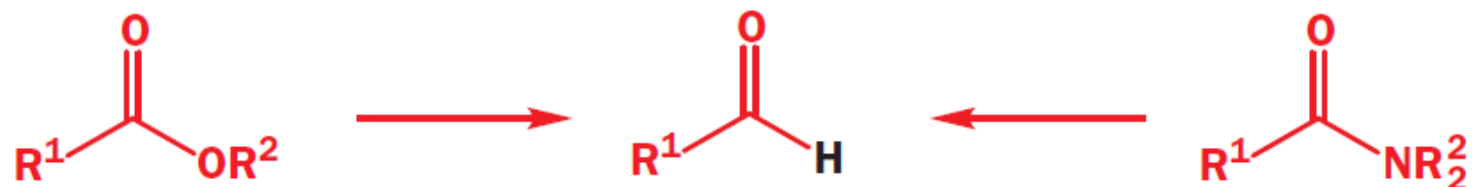


## Riduzione di acidi



Il borano riduce selettivamente gruppi acidi ( $\text{COOH}$ ) persino rispetto a carbonili ed esteri

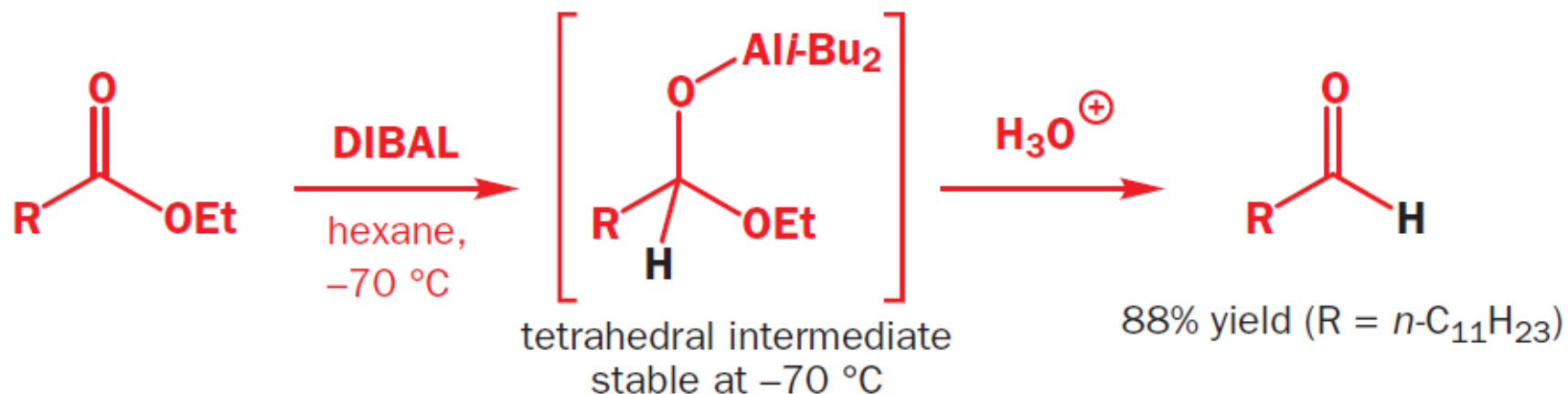
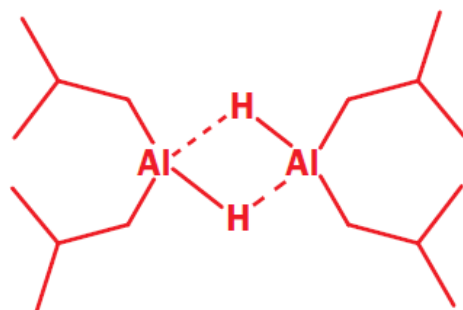
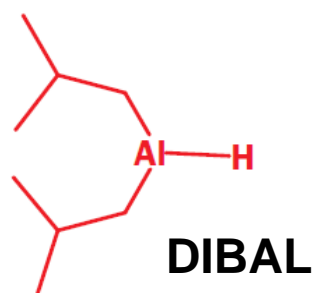
## Come fermare la riduzione di esteri e ammidi al primo stadio?



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.

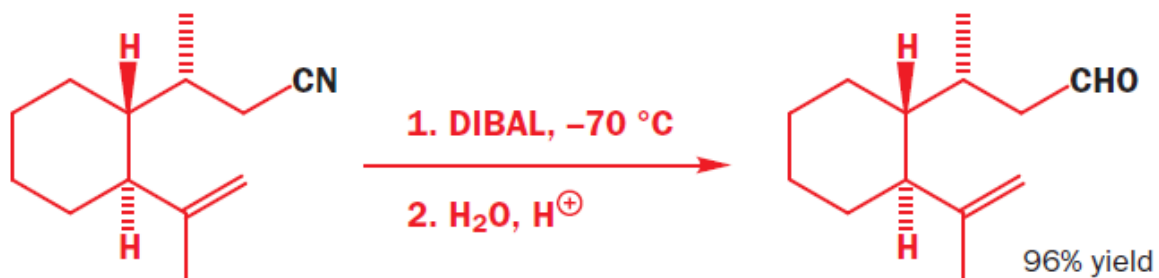
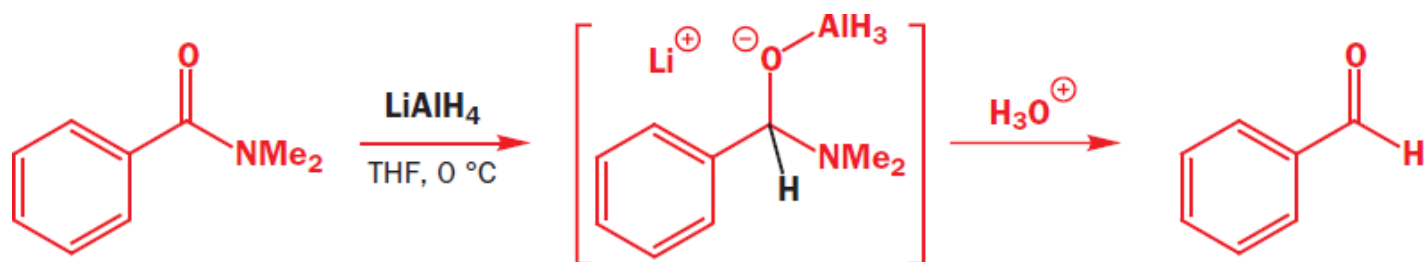
Può essere conveniente ridurre l'estere ad alcol e poi ossidarlo ad aldeide

## 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?

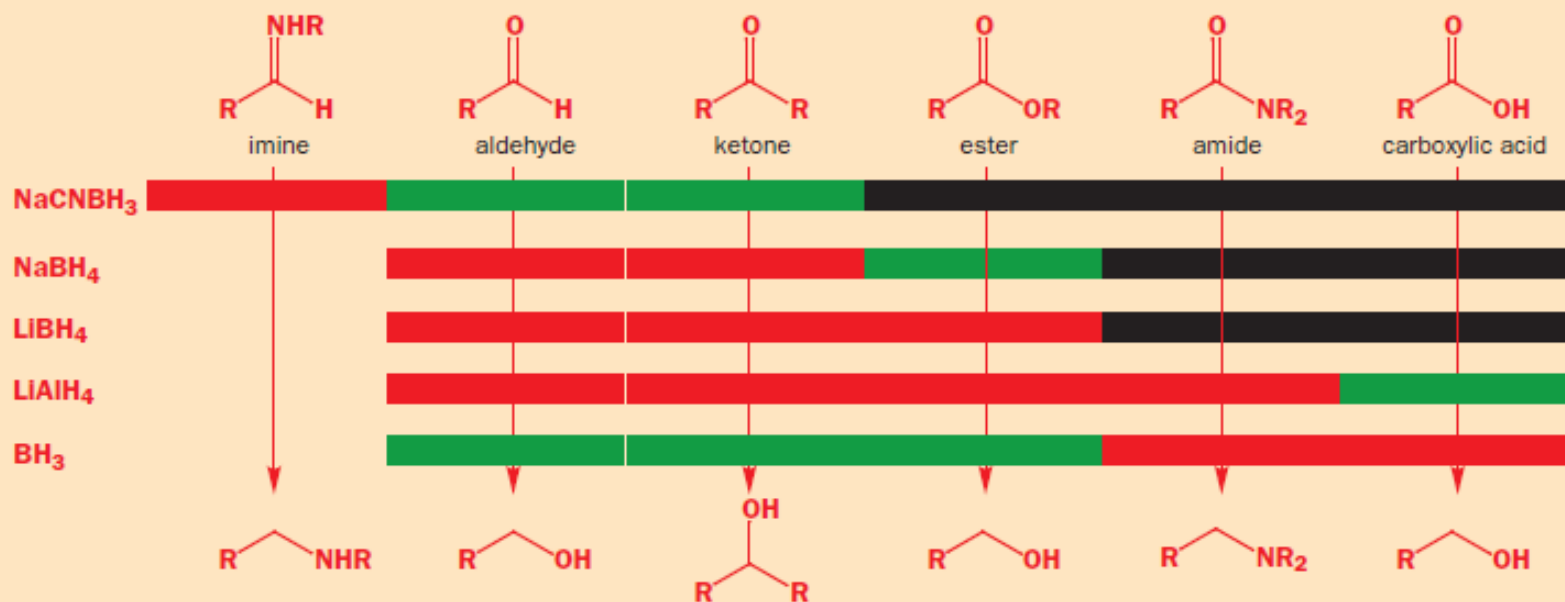
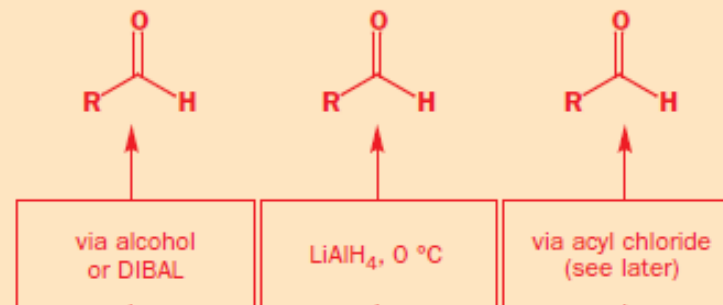


# Sommario

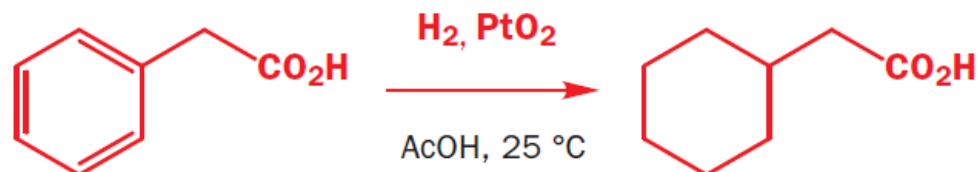
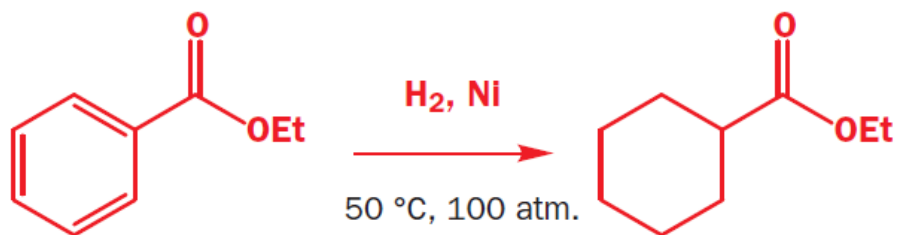
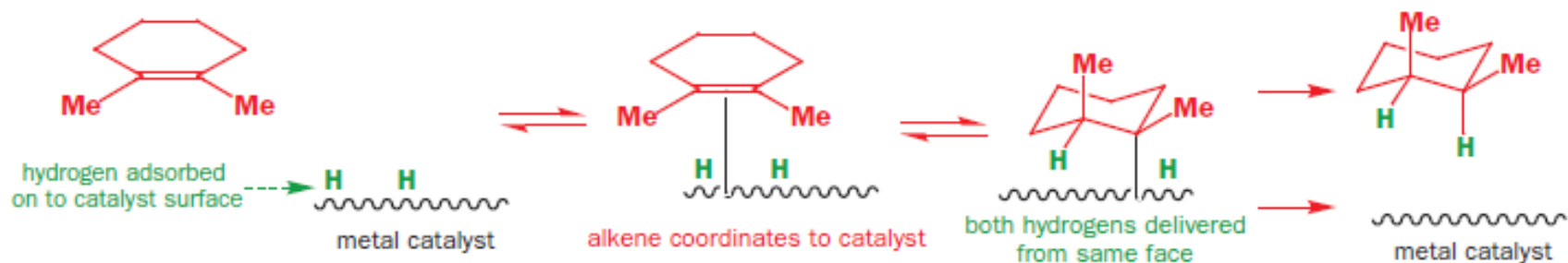
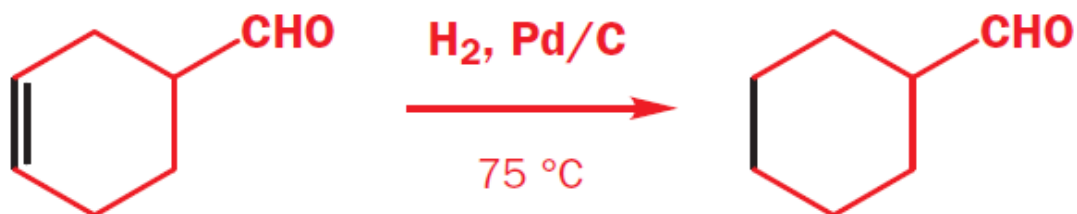
## Summary

carbonyl reductions using hydride reducing agents

chemoselectivity in the reduction of carbonyl groups

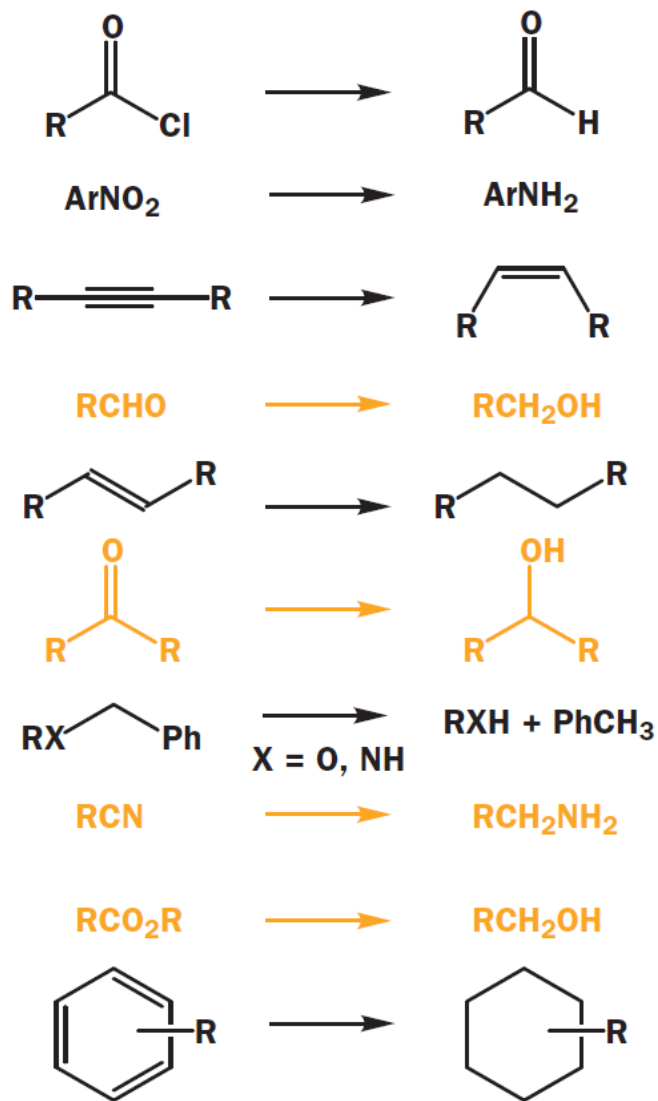


# Riduzione di alcheni: idrogenazione catalitica



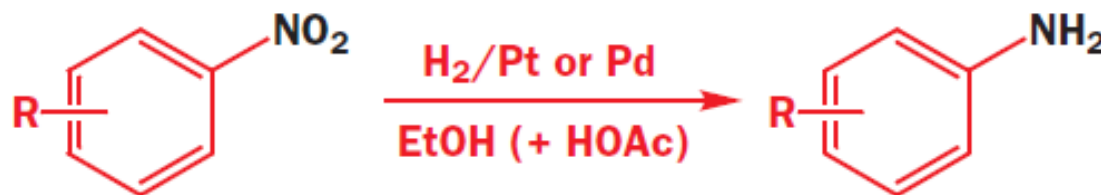
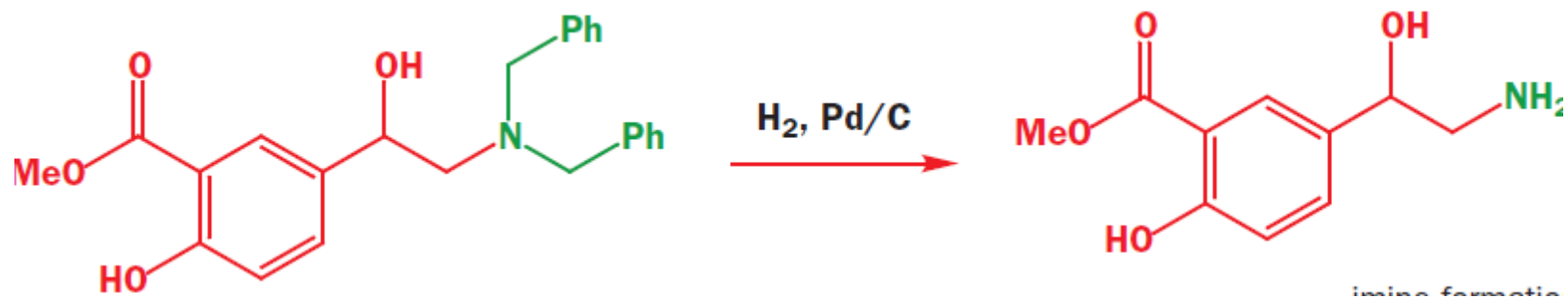
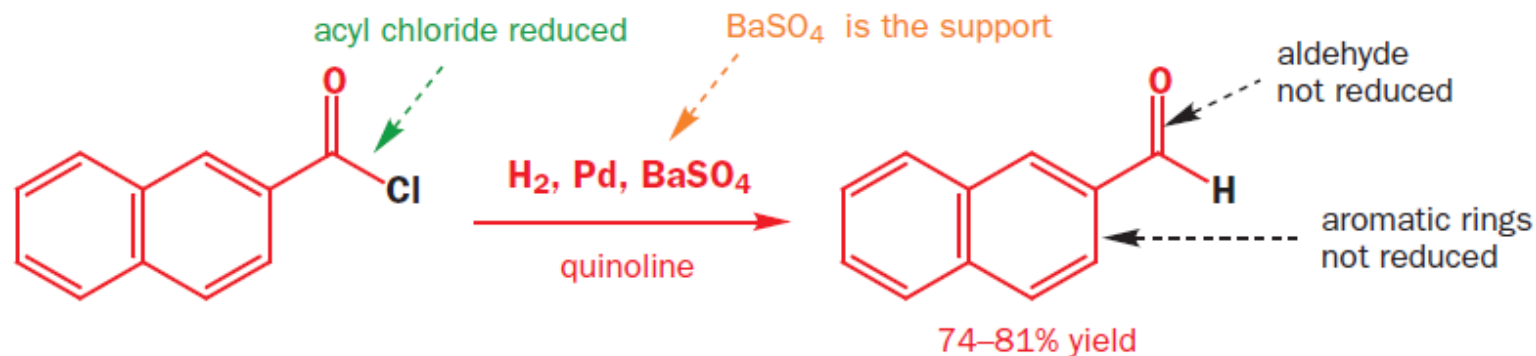
# Riduzione di alcheni: idrogenazione catalitica

easiest to hydrogenate



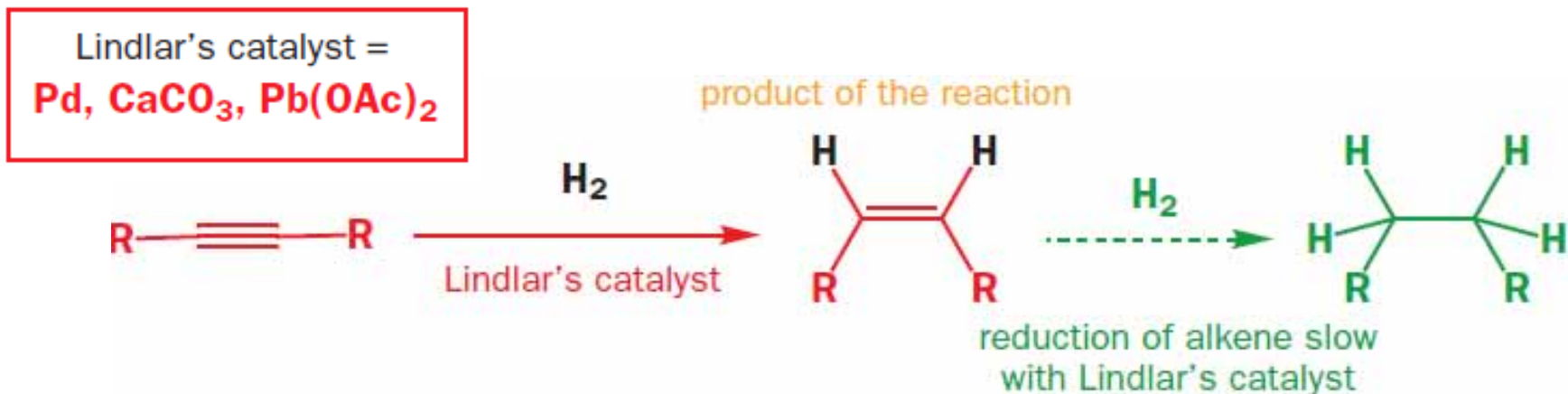
hardest to hydrogenate

# Idrogenazione catalitica



# Idrogenazione catalitica

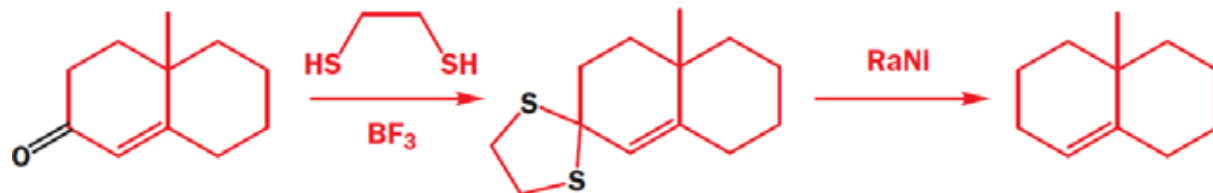
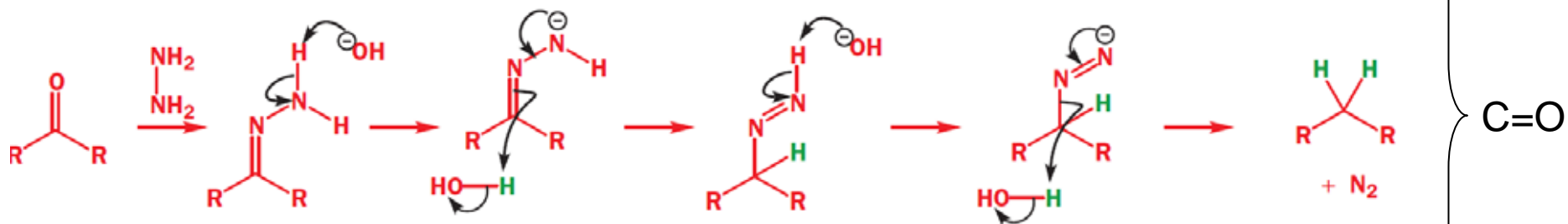
Substrate	Usual choice of metal
benzyl amine or ether	Pd
alkene	Pd, Pt, or Ni
aromatic ring	Pt or Rh, or Ni under high pressure



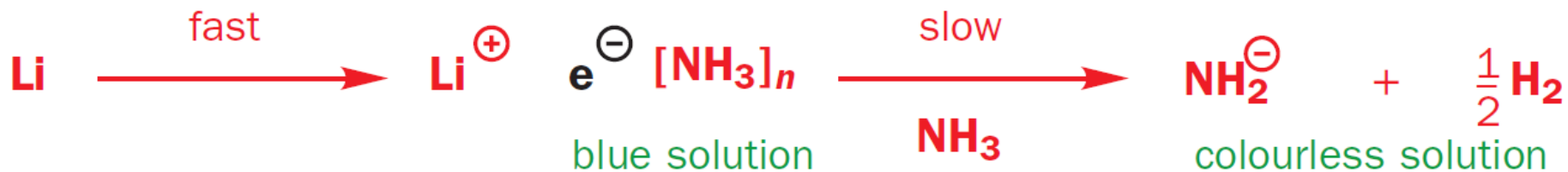
**Catalizzatore di Adams:** Pt<sub>2</sub>O

**Nickel Raney:** da lega Ni/Al, finemente suddiviso

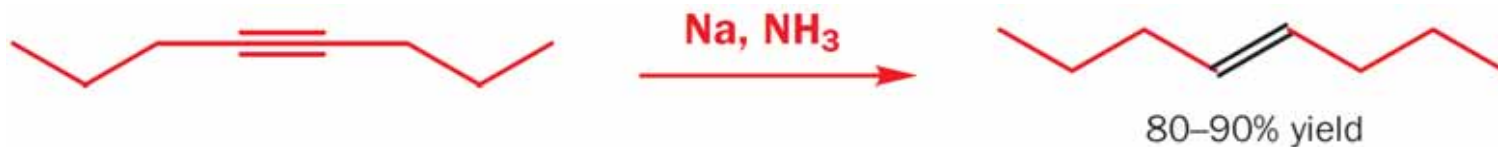
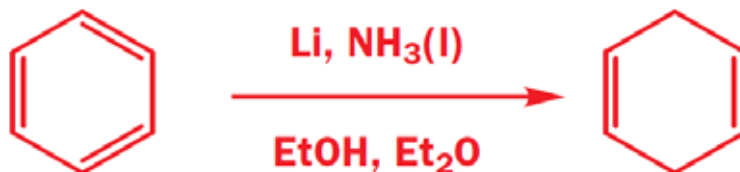
## Riduzione che rimuovono gruppi funzionali



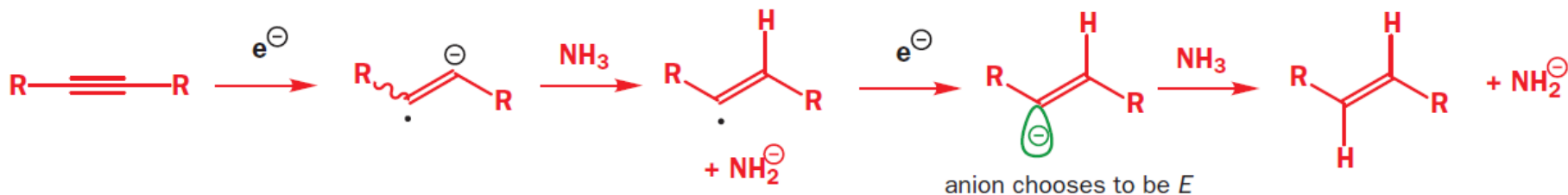
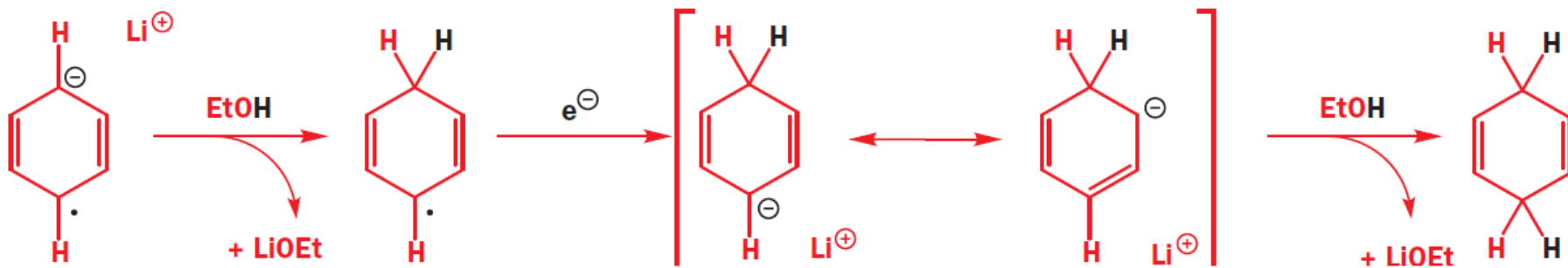
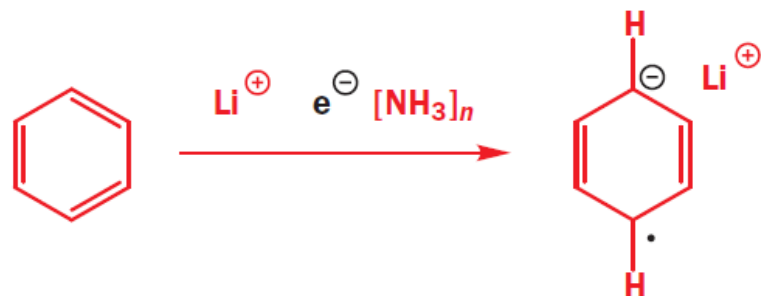
## Riduzioni con metalli disciolti



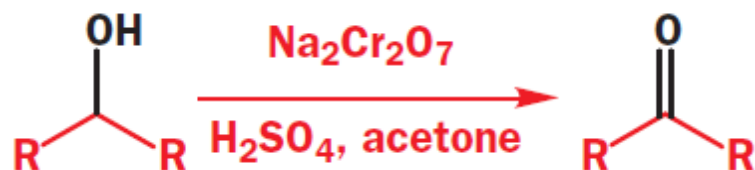
L'ammoniaca solvata bene l'elettrone libero, mentre la reazione per formare azide e idrogeno è lenta: la soluzione di elettroni solvatati (blu) può essere usata per ridurre benzene e alchini.



## Meccanismo:

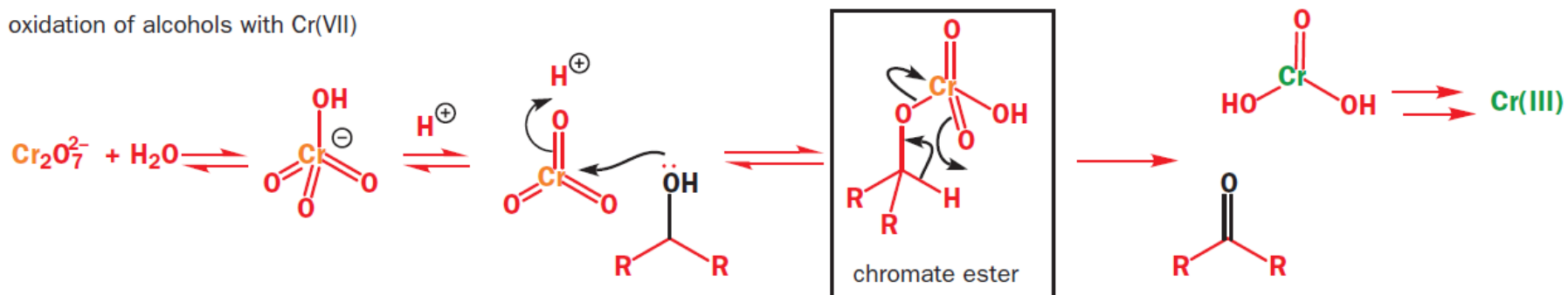


# Reazioni di ossidazione: alcoli ad acidi e chetoni

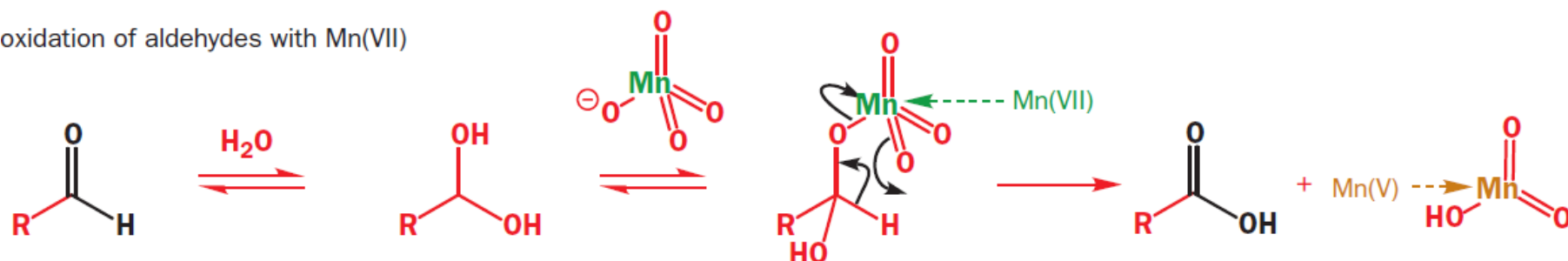


Reagenti a base di Cr(VII) e Mn(VII) ossidano alcoli secondari a chetoni e alcoli primari a acidi (attraverso le aldeidi).

oxidation of alcohols with Cr(VII)

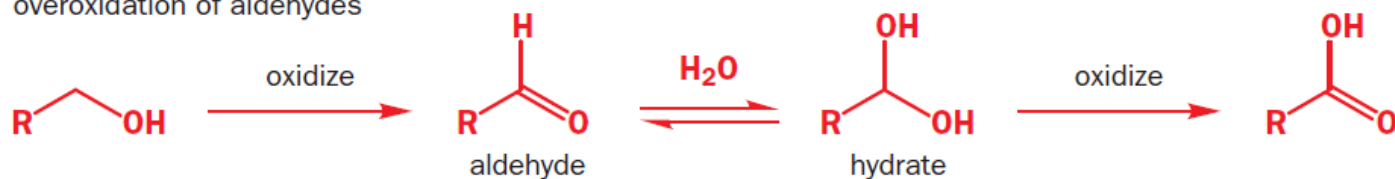


oxidation of aldehydes with Mn(VII)

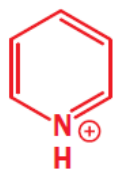


# Reazioni di ossidazione: alcoli ad aldeidi

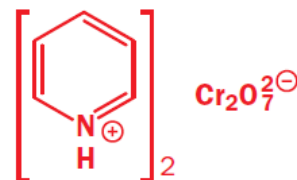
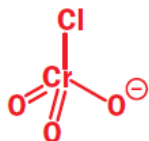
overoxidation of aldehydes



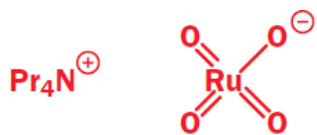
Dal momento che il meccanismo di ossidazione prevede la formazione di un estere cromico (o del manganese), in teoria l'aldeide non dovrebbe essere ossidata, quella che reagisce è la forma idrata. Evitando l'acqua o usando ossidanti più deboli ci si può fermare allo stadio di aldeide



pyridinium chlorochromate, PCC

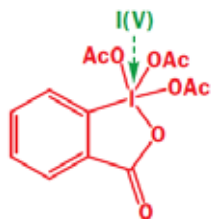


pyridinium dichromate, PDC

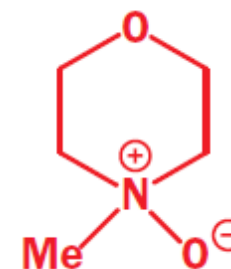


TPAP  
tetrapropylammonium perruthenate

Utilizzabile in quantità catalitica  
insieme ad un ossidante secondario



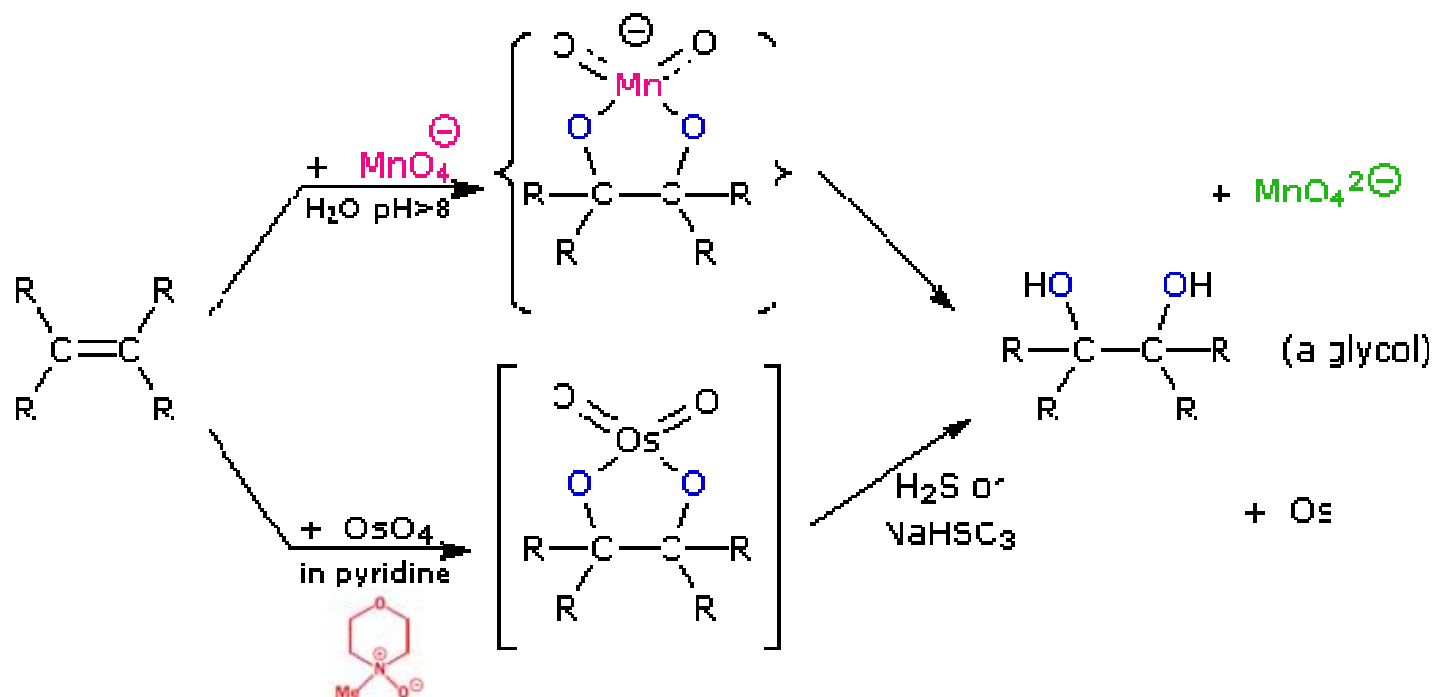
Dess-Martin periodinane—  
handled and used in solution



N-Metilmorfolina-N-ossido

## Reazioni di ossidazione: alcheni

Trattando gli alcheni con permanganato (in condizioni basiche) o con  $\text{OsO}_4$  (tossico) si ottiene la formazione di un estere ciclico che poi si idrolizza formando un diolo. La stereochimica dell'addizione è sin.



Dioli con stereochimica dell'addizione anti si ottengono dagli epossidi preparati per ossidazione degli alcheni con peracidi.

