

VI lezione di Laboratorio di PESF (Preparazione Estrattiva e Sintetica dei Farmaci)

Quello che avete ereditato dai vs
antenati dovete guadagnarvelo
per possederlo!

Johann Wolfgang von Goethe



Ritratto giovanile di Goethe

Riduzioni

Gradi di ossidazione:

-1 → per ogni legame con un atomo meno elettronegativo o avente carica negativa
0 → per ogni legame con atomo identico
+1 → per ogni legame con atomo più elettronegativo o avente carica positiva

Premessa: Per definire una reazione di riduzione è necessario riferirsi alle variazioni del grado di ossidazione del C o degli atomi o gruppi ad esso legati, secondo le note convenzioni del grado di ossidazione dei composti organici.

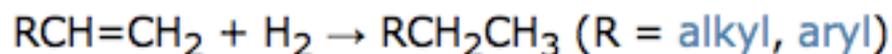
Le reazioni di riduzione possono essere distinte in 5 gruppi:

1. Reazioni di addizione di idrogeno a legami multipli C-C
2. Reazioni di idrogenolisi del legame carbonio-eteroatomo
3. Reazioni di addizione di idrogeno ai legami multipli C-N
4. Reazione di addizione di idrogeno al doppio legame C-O
5. Reazione di eliminazione dell'ossigeno o di sostituzione dell'O con l'H

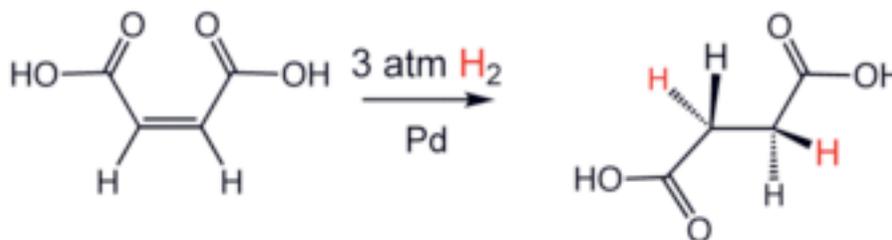
Riduzioni

Caso 1: Idrogenazione di alcheni ed alchini

L'addizione di H₂ ad un alchene porta all'ottenimento di un alcano essa è sensibile all'ingombro sterico e la selettività dell'idrogenazione si applica al caso di di doppi legami esociclici ma non nel caso di doppi legami



Un esempio è costituito dalla trasformazione dell'ac maleico in ac succinico:



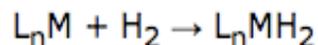
Numerose sono le applicazioni in ambito farmaceutico e alimentare. Un'importante caratteristica delle idrogenazioni di alchene e alchini sia nella versione catalitica in fase omogenea che eterogenea è che l'addizione di idrogeno avviene dalla parte meno ingombra (syn-addition). Sono due le tipologie di idrogenazione in fase omogenea e in fase eterogenea: la I quando il catalizzatore si dissolve nel solvente che contiene il substrato da idrogenare, mentre la II quando il catalizzatore è solido e viene sospeso nello stesso solvente del substrato oppure è trattato con il substrato in forma gassosa. In tutte le reazioni di catalisi omogenea il metallo lega entrambi i componenti per dare un complesso intermedio alchene-metallo-H₂.

Riduzioni

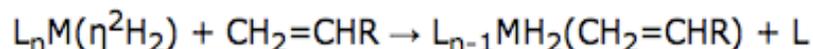
Caso 1: Idrogenazione di alcheni ed alchini

la sequenza delle reazioni è schematizzabile:

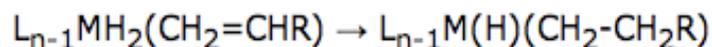
- binding of the hydrogen to give a dihydride complex ("oxidative addition"):



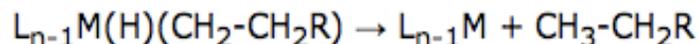
- binding of alkene:



- transfer of one hydrogen atom from the metal to carbon (migratory insertion)

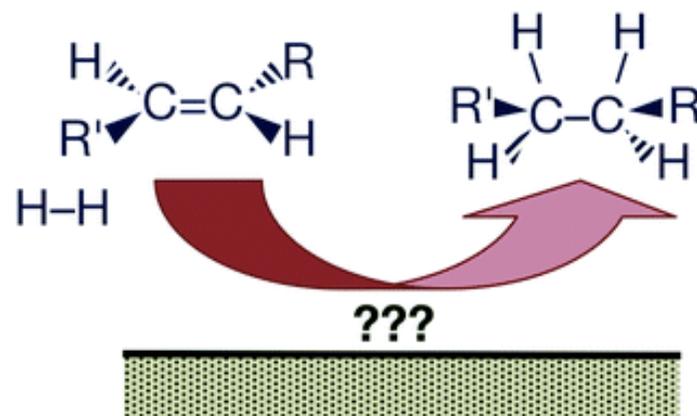


- transfer of the second hydrogen atom from the metal to the alkyl group with simultaneous dissociation of the alkane ("reductive elimination")



Preceding the oxidative addition of H_2 is the formation of a **dihydrogen complex**.

Molecular hydrogen is known to dissociate on the metal to yield the surface atomic hydrogens that participate in the hydrogenation steps, but its adsorption kinetics is affected by the carbonaceous layers in ways not well characterized to date, and the possible participation of sub-surface or bulk hydrogen species has been advanced but not generally proven. Knowledge of the energetics and dynamics of the formation of the alkyl intermediates, key in these hydrogenations, is still by and large undeveloped, and the competition between the beta-hydride and reductive elimination steps from that species that define reaction selectivities has been barely quantified. Francisco Zaera *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013,

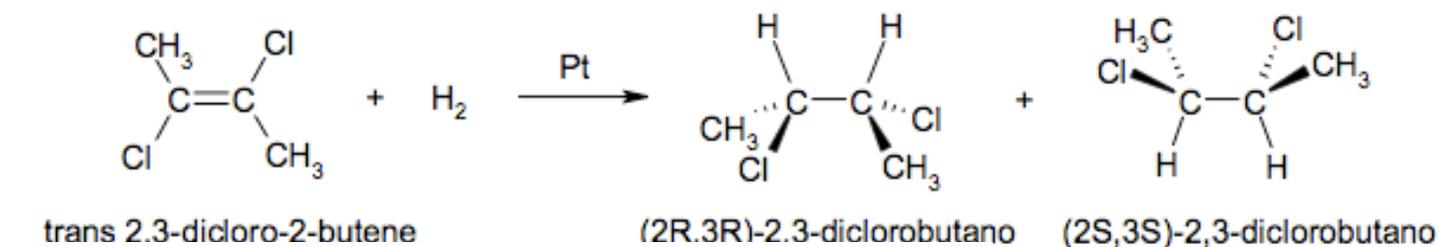


Riduzioni

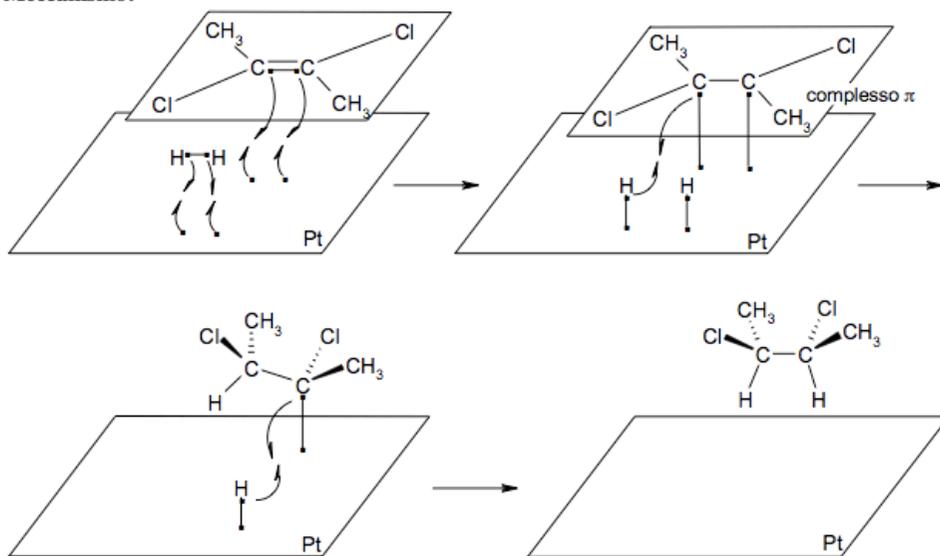
Caso 1: Idrogenazione di alcheni ed alchini

Molto frequentemente questa reazione avviene per via catalitica cioè in presenza di un **catalizzatore metallico** come Pt, Pd, Ni, infatti le T a cui si dovrebbero condurre tali reazioni sarebbero oltre i 450°C ! . Il metallo adsorbe sulla sua superficie sia l'idrogeno sia l'alchene. Questi si vengono così a trovare legati alla superficie del metallo uno di fronte all'altro e possono reagire in modo concertato. Il legame labile che l'alchene realizza inizialmente col metallo viene chiamato **complesso π** .

La reazione è una **sin-addizione** di idrogeno al doppio legame degli alcheni, infatti i due atomi di H si legano sullo stesso lato del piano dell'alchene. Il meccanismo di reazione è radicalico. .



Meccanismo:



I due atomi di idrogeno adsorbiti sulla superficie del catalizzatore sono ancora parzialmente legati tra loro anche se qui per semplicità è mostrato solo il loro legame col metallo. La stessa osservazione vale anche per i due atomi di carbonio del doppio legame. Questo meccanismo produce la molecola (S,S). La molecola (R,R) si forma quando l'alchene si avvicina alla superficie del Pt porgendo l'altra faccia.

Riduzioni

Catalizzatori di Idrogenazione

I catalizzatori utilizzati sono generalmente metalli dell' VIII gruppo, più comunemente quelli del Pt, il metallo viene disoposto su di un supporto inerte che può essere carbone, CaCO_3 , BaSO_4 , SiO_2 , Al_2O_3 ecc. Molto meno costosi del Pt i composti del Ni molto usati a livello industriale, es Ni-Raney (ottenuto con una soluzione di NaOH su una lega di Ni/Al)

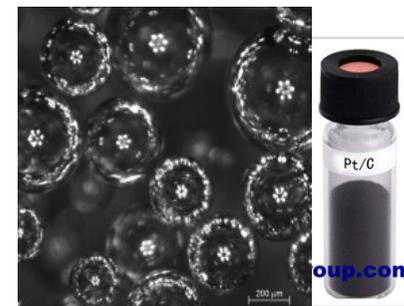
Ma dei catalizzatori abbiamo già parlato nel capitolo delle ossidazioni! Nelle normali reazioni di idrogenazione i più usati sono il Pt e il Pd sia in forma di metallo finemente suddiviso che in forma supportata (Pd/C)!

La **inattivazione di un catalizzatore** può dipendere da vari fattori, fra i quali il più comune è la presenza dello zolfo, sia come impurezza nei solventi, sia come **zolfo organico** nei composti da idrogenare! Infatti in tal caso l' idrogenazione non procede affatto o avviene con desolforazione del substrato!

Questo problema viene risolto parzialmente con l' uso di particolari catalizzatori a base di **solforo di Pt** o di **Re_2S_7** che si mostrano insensibili allo zolfo organico.

Anche le amine aromatiche ed eterocicliche si comportano da veleni nei confronti del catalizzatore, in tal caso si risolve il problema aggiungendo nuovo catalizzatore durante il processo di idrogenazione, in modo da avere sempre una certa quantità di metallo attivo.

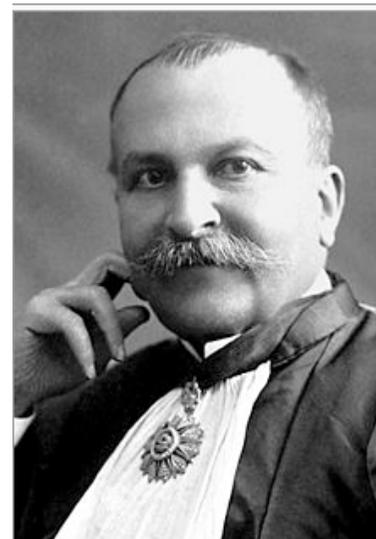
Un altro fattore determinante per la riuscita della riduzione è la scelta del solvente di reazione; dipendentemente dalle esigenze si usano idrocarburi saturi o alcoli, esteri, eteri, ac acetico. Da evitare solventi troppo volatili che potrebbero creare problemi; l' acqua talvolta è tollerata ma generalmente è meglio evitare per problemi collaterali di idrolisi.



Riduzioni

Idrogenazione catalitica

Studiò e fu assistente di Marcellin Berthelot presso il Collegio di Francia dove discusse la sua tesi nel [1877](#). Fu nominato professore titolare di Chimica Generale all'Università di [Tolosa](#). Nel [1899](#) mise a punto un metodo per l'[idrogenazione](#) catalitica degli oli in presenza di [nichele](#) o di altri [metallo](#) finemente polverizzati, ottenendo [saponi](#) a basso costo, con l'uso di olio di pesce in sostituzione di altri grassi animali!



Paul Sabatier in una foto del 1915

L' idrogenazione catalitica fu inventata da Paul Sabatier nel 1897 che per questo motivo vinse il Nobel per la chimica nel 1913.

Fattori che influenzano la reazione:

A) Un fattore determinante per la riuscita della riduzione è la scelta del **solvente di reazione**; i migliori solventi sono gli alcani (pentano, esano) che tuttavia non sono i migliori solventi per il substrato da idrogenare; per queste reazioni sono generalmente scelti solventi idrossilati come gli alcoli inferiori (MeOH o EtOH) dipendentemente dalle esigenze si usano, esteri, eteri, diossano, ac acetico.

Da evitare solventi troppo volatili che potrebbero creare problemi; l' acqua talvolta è tollerata ma generalmente è meglio evitarla per problemi collaterali di idrolisi.

B) Altro elemento importante può essere il **pH** che in molti casi deve essere controllato

C) La **T** influenza la velocità della reazione di idrogenazione e anche la selettività del catalizzatore

D) **L' aumento di pressione** a cui si conduce la idrogenazione può influire sulla selettività del catalizzatore

Per saperne di più: <http://www.digplanet.com/wiki/Hydrogenation>

Riduzioni

Idrogenazione catalitica



Chemists who created margarine and later, hydrogenation: Michel-Eugène Chevreul, Hippolyte Mège-Mouriés, Paul Sabatier, Wilhelm Normann

Trans fats

A report on fats issued by the Food and Agriculture Organization of the UN in 2010 (14) states as follows, specifically on the issue of *trans* fats. (Paragraphing has been introduced).

'There is convincing evidence that TFA [trans fatty acids] from commercial partially hydrogenated vegetable oils (PHVO) increase CHD risk factors and CHD events – more so than had been thought in the past. There also is probable evidence of an increased risk of fatal CHD and sudden cardiac death in addition to an increased risk of metabolic syndrome components and diabetes.

Seven objections to hydrogenation

The hydrogenation process became a feature of industrial food systems almost a century ago. It was well-intentioned. At that time, consumption of fat and of saturated fat was generally low, and energy-dense foods were often needed. Chronic diseases were not a big issue. This was decades before domestic refrigeration became common, and well over half a century before the identification of the toxic effects of *trans* fats. But hydrogenation, in all its forms, is a malign food process. Its cheapness and its technical, industrial and commercial benefits do not justify its use.

La **margarina** è un prodotto alimentare, a base di grassi principalmente vegetali e per la maggior parte saturi, succedaneo del burro. È una emulsione di lipidi ed acqua, a volte con aggiunta di sale e di altri additivi alimentari. A determinare la consistenza e il punto di fusione della margarina è soprattutto la percentuale e il grado di saturazione dei grassi saturi che contribuiscono di più alla cristallizzazione del grasso nel prodotto, rendendolo quindi più solido. Nella composizione della margarina entrano grassi vegetali non idrogenati e oli vegetali che vengono idrogenati secondo il processo di indurimento. Tali grassi induriti sono poco digeribili dal metabolismo umano e contribuiscono al formarsi di placche arteriosclerotiche e ad altre conseguenze negative date dall'accumularsi di residui grassi. La margarina contiene acido stearico, costituito da 18 atomi di carbonio, che è un acido carbossilico saturo.



Shortening and margarines with images of homely, country and glamorous women: 1912, 1930s, 1954. Historic products like these are now reformulated.

Reactions of alkenes

Uses for Hydrogenation

Alkenes have lower MP and BP than alkanes.
Vegetable oils contain -C=C- groups.



Riduzioni

Il parametro pressione abbiamo detto essere un elemento che facilita l'adsorbimento dell'idrogeno sul catalizzatore ed il suo trasferimento al substrato, pertanto le idrogenazioni ad alta pressione sono particolarmente importanti nell'industria che lavora con catalizzatori poco attivi come Co, Ni Raney, cromito di rame. A livello di laboratorio si lavora prevalentemente a P ambiente, nel caso tuttavia di substrati resistenti all'idrogenazione è necessario operare a P superiori (alcune atmosfere) si usa l'apparecchio di Parr, costituito da una bottiglia cilindrica di vetro massiccio, munita di tappo a tenuta e mantenuta in agitazione per mezzo di un meccanismo automatico di scuotimento. Per pressioni più alte si rende necessario l'uso di autoclavi in acciaio.



Parr Instrument Company



Professor S.W. Parr



Il meccanismo non è del tutto chiaro ma Horiuti e Polanyi nel 1934 ne hanno proposto uno che contiene gli elementi in grado di fornire le spiegazioni della stereoselettività, oltre che dell'addizione cis dell' H_2 e dell'isomerizzazione cis-trans delle olefine

Riduzioni

Fra i metalli più comunemente usati come catalizzatori di idrogenazione l'ordine di attitudine a promuovere migrazione di doppi legami è:

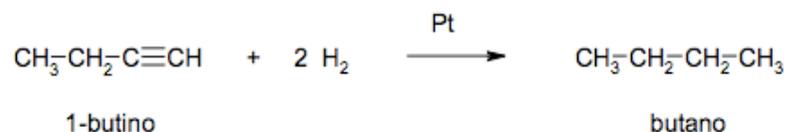
Pd>Ni-Raney>Ru>Os>Ir>Pt, ordine che coincide con le capacità del metallo di adsorbire l'idrogeno! Perciò se vogliamo evitare isomerizzazioni il catalizzatore più indicato è il Pt o l'Ir.

Rh e Ru sono anch'essi usati, ma più specificatamente se si vogliono evitare concomitanti idrogenolisi.

Un caso particolare di idrogenazione è dato dalla **Catalytic Transfer Hydrogenation CTH**.

Con questo metodo l'idrogeno è trasferito al substrato provenendo da un'altra molecola organica. Uno dei più comuni donatori di idrogeno è il cicloesene, che perdendo idrogeno si trasforma in benzene, in presenza di catalizzatori generalmente a base di Pd

L'idrogenazione di alchini ad alcani non presenta problemi particolarmente diversi dalla saturazione dei doppi legami e avviene direttamente



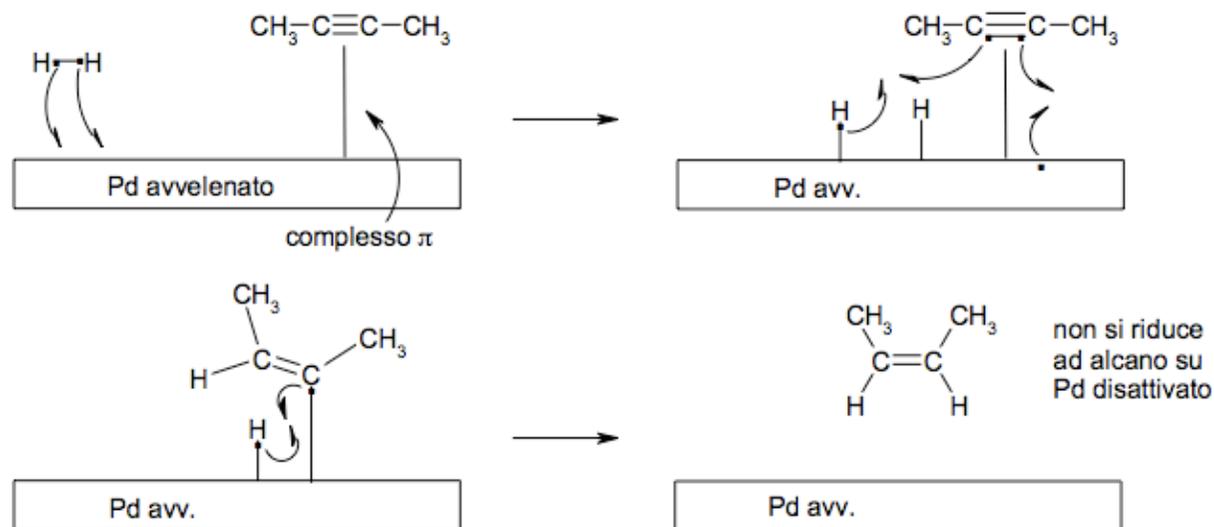
La difficoltà sorge quando è necessario effettuare un'idrogenazione parziale di un triplo legame, infatti l'apertura del triplo legame richiede condizioni di reazione più energiche di quelle della saturazione del doppio! Ne consegue che durante l'idrogenazione una volta superata la difficoltà di aggiungere la I molecola di idrogeno, è assai più facile che sia l'olefina formatasi a reagire con una II molecola di idrogeno per dare l'alcano, piuttosto che una II molecola di alchino subisca l'apertura del triplo legame. La possibilità di operare un'idrogenazione parziale dipende molto anche dal tipo di catalizzatore usato. Il più usato a questo scopo è il Pd (secondo Lindlar oppure Pd/BaSO₄, chinolina e piridina (usati come disattivanti). Questo tipo di idrogenazione è un esempio di i. eterogenea perché il catalizzatore è insolubile, il substrato è in soluzione e il trasferimento di H avviene sulla superficie del metallo.



Riduzioni

La riduzione di un alchino può essere fermata allo stadio di alchene usando catalizzatori avvelenati come Pd / BaSO₄ / chinolina. I due atomi di idrogeno si legano dalla stessa parte rispetto all'alchino lineare formando **alcheni cis**, se il triplo legame è interno alla molecola. La reazione è quindi una **sin-addizione** di H₂ al triplo legame ed avviene in un unico stadio sulla superficie del catalizzatore. L'alchino dà questa reazione con una velocità un po' superiore all'alchene a causa del suo minore ingombro sterico, così un catalizzatore disattivato è appena sufficiente per ridurre l'alchino, ma non è in grado di ridurre l'alchene con velocità apprezzabile

Meccanismo di reazione:

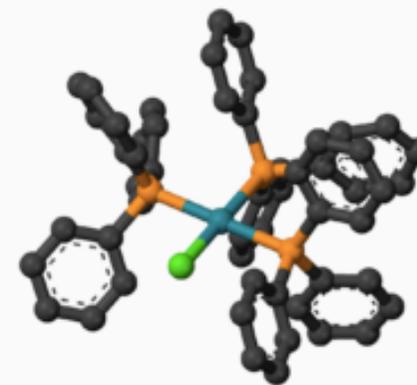
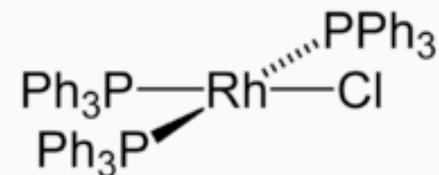


Riduzioni

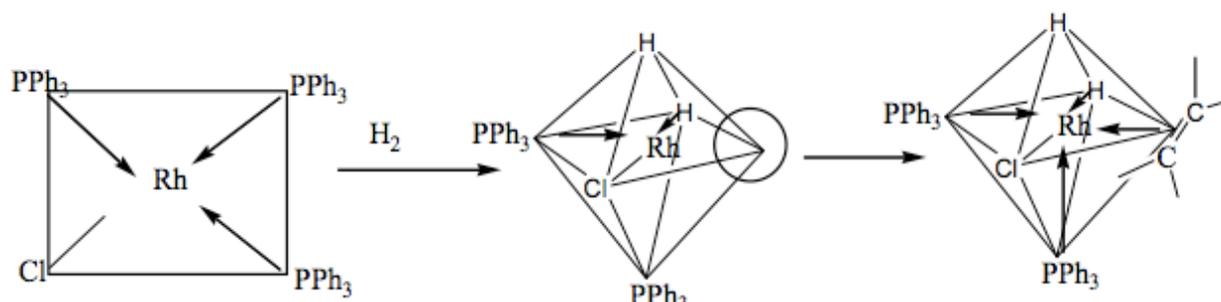
Esistono catalizzatori di idrogenazione costituiti da complessi metallici che, essendo solubili in molti solventi e trasferendo l'idrogeno al substrato in una soluzione che costituisce un'unica fase, sono detti di idrogenazione in fase omogenea. Fra questi il $\text{Rh}(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Cl}$ detto **catalizzatore di Wilkinson**.

La struttura del complesso è planare quadrata con l'atomo di Rh al centro, complessato da 3 molecole di trifenilfosfina e dallo ione cloruro in condizioni normali è di colore violetto; per reazione con l'idrogeno il complesso passa da quadrato ad ottaedrico, mentre il metallo sale da grado di ossidazione +1 a +3 con contemporanea eliminazione di una molecola di Ph_3P ed una molecola di H si lega al metallo, rimanendo libera una posizione coordinativa occupabile dal solvente. Questa posizione è quindi disponibile per una coordinazione con il doppio legame olefinico, a questo punto il complesso è sempre ottaedrico con sfera di coordinazione fatta da 18 elettroni

Catalizzatore di Wilkinson



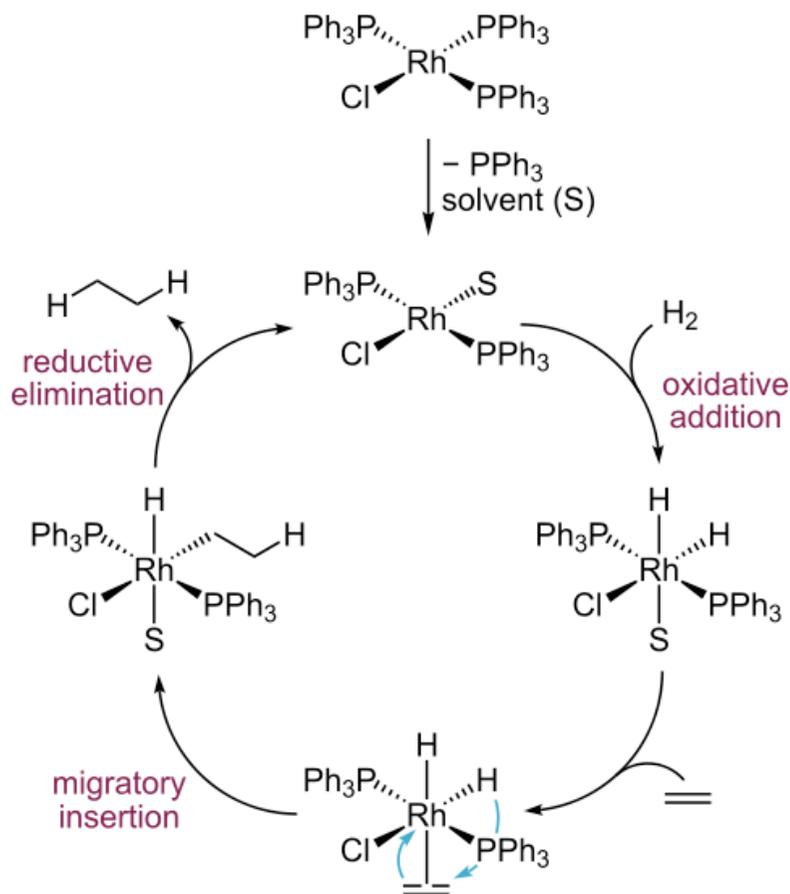
clorotris(trifenilfosfina)rodio



Riduzioni

Il meccanismo è illustrato nello schema seguente, e prevede i seguenti processi:

- 1- dissociazione iniziale di uno o due leganti PPh_3 per formare specie a 14 o 12 elettroni, rispettivamente
- 2- coordinazione di H_2 con una reazione di [addizione ossidativa](#)
- 3- [complessazione](#) dell'alchene in modalità π
- 4- trasferimento intramolecolare dell'idruro (inserzione dell'olefina)
- 5- eliminazione riduttiva dell'alcano prodotto.



Il catalizzatore deve il suo nome al chimico organometallico Sir [Geoffrey Wilkinson](#), premio Nobel nel 1973, che rese popolare il suo utilizzo. E' stato il primo [catalizzatore](#) in grado di [idrogenare alcheni](#) e [alchini](#) in soluzione omogenea a temperatura e pressione ambiente

Riduzioni

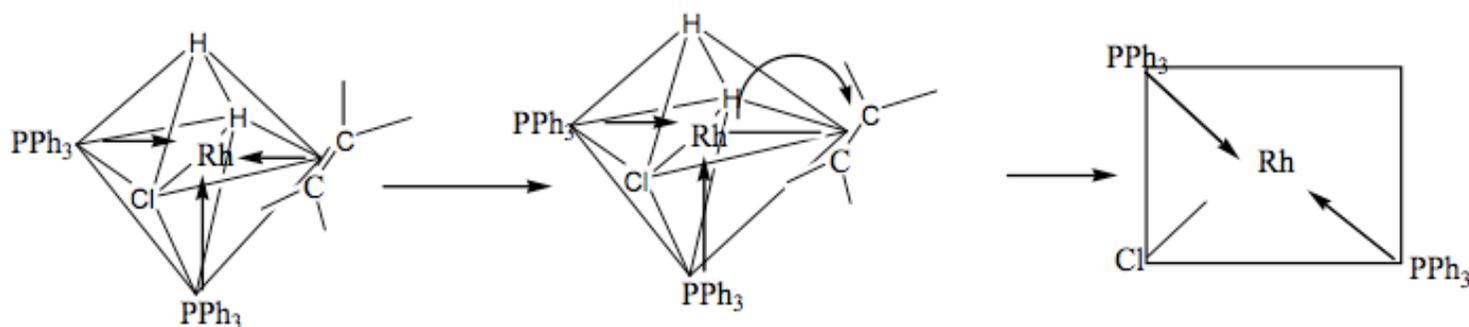
Il sistema olefina-metallo consiste di 2 componenti interdipendenti

- Una sovrapposizione dell'orbitale π dell'olefina con un orbitale σ del metallo
- Una retrodonazione, dovuta ad un flusso di densità elettronica dall'orbitale d_{xz} del metallo o da altri orbitali ibridi nell'orbitale di antilegame π^* sugli atomi di C

Tutto questo porta alla ritenzione di un apprezzabile grado di doppio legame sull'olefina anche se il legame C=C risulta generalmente; dal punto di vista elettronico la donazione del doppietto π e la retrodonazione degli elettroni del metallo si bilanciano, il legame metallo-olefina risulta neutro.

Quando il complesso è arrivato a questa configurazione un atomo di H si sposta con il suo doppietto dal metallo all'olefina, formando un complesso con 16 elettroni e contenente un legame metallo-alchile.

Questo passaggio può essere considerato come un'inserzione dell'olefina nel legame Rh-H. Il passaggio successivo è un'idrogenolisi del legame C-Rh del complesso intermedio di alchilrodio con rigenerazione del catalizzatore.

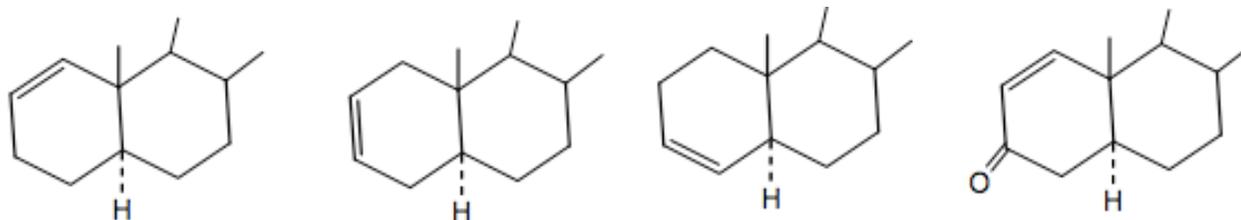


L'aggiunzione di H avviene sempre in modo stereospecifico CIS

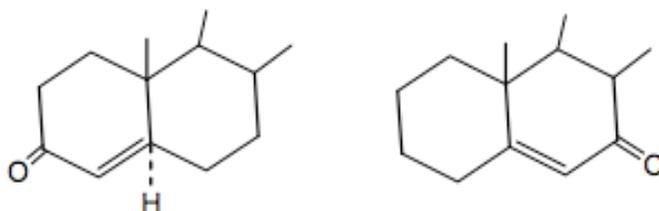
Altri gruppi eventualmente presenti sulla molecola quali -COOH, -CN, -CHO, -NO₂ non sono toccati

Riduzioni

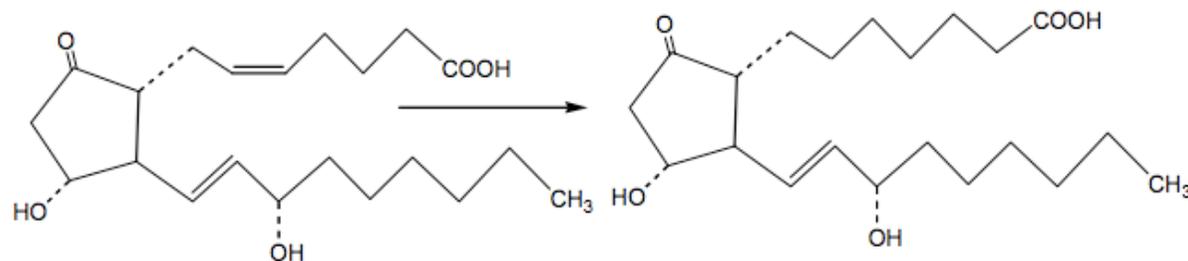
Doppi legami stericamente impediti come nel caso dei derivati steroidei subiscono riduzione con il catalizzatore di Wilkinson,



mentre i chetoni coniugati β - β -disostituiti non vengono attaccati:



Anche il doppio legame in posizione 5,6 della PGE2 viene selettivamente ridotto per dare PGE1:



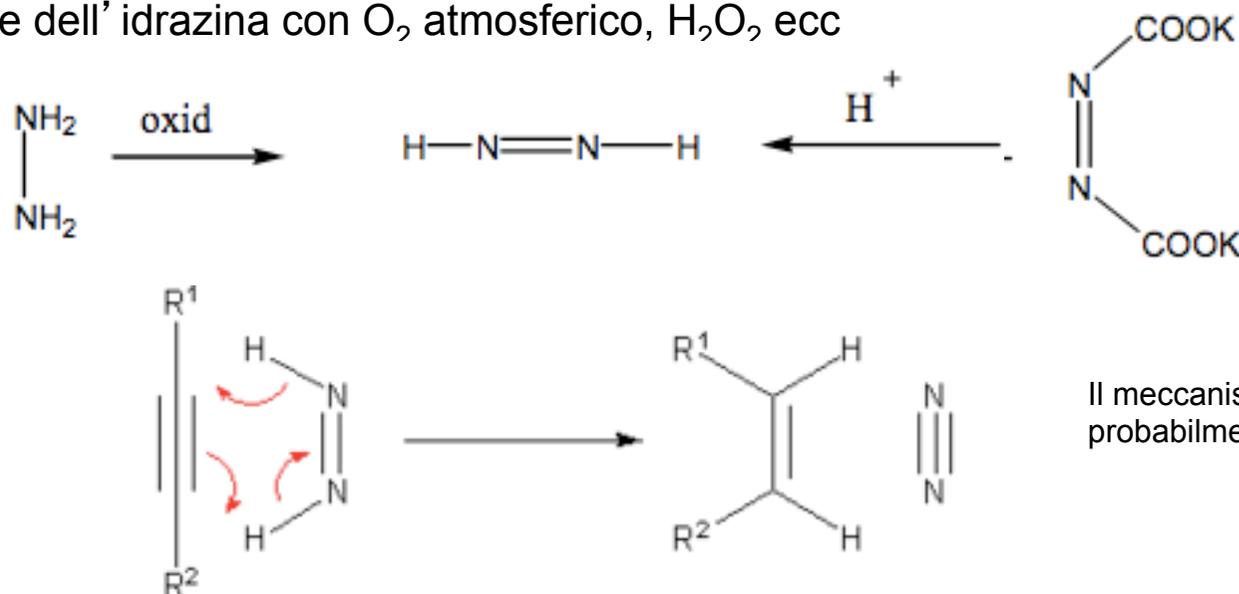
Altri catalizzatori di idrogenazione in fase omogenea sono il [(dimetilfenilfosfino)norborendiene].esafluorofosfato $C_7H_8(Me_2PhP)_3PF_6$ superiore al catalizzatore di Lindlar per l'idrogenazione degli alchini ad alcheni cis.

Sostituendo il Rh con il Ru nel catalizzatore di Wilkinson si ottiene un nuovo catalizzatore che idrogena selettivamente i doppi legami terminali mentre è inattivo su quelli interni

Riduzioni

Alcheni ed alchini riduzione per via chimica

Fra i reagenti per l'idrogenazione stereospecifica la diimide, il più semplice termine della serie degli azocomposti; è una molecola molto instabile che si genera nell'ambiente di reazione per ossidazione dell'idrazina con O_2 , atmosferico, H_2O_2 , ecc



Il meccanismo della reazione è probabilmente concertato.

Altri metodi di preparazione di questo composto sono la decomposizione in amb acido dell'azodicarbossilato di K, la decomposizione in amb alcalino della p.toluensulfonilidrazina o dell'ac idrossilaminsolfonico. A causa della rigidità imposta alla molecola dalla presenza del doppio legame, la diimide si forma come miscela di 2 isomeri cis e trans; poiché di essi solo la diimide cis è attiva come riducente, è necessario operare con un eccesso di reattivo.

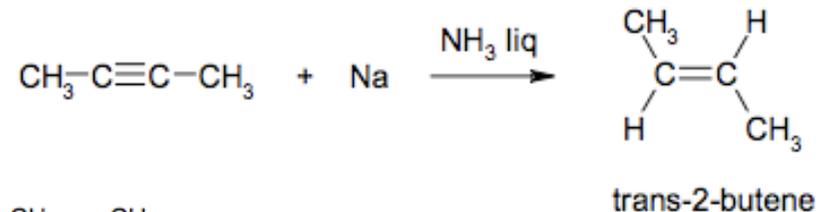
Si può lavorare con vari solventi, nei quali la velocità di reazione diminuisce nell'ordine:
piridina > diossano > DMSO > MeOH > EtOH > t.BuOH

La diimide oltre che ridurre legami multipli di alcheni e alchini riduce anche i legami doppi degli azocomposti, ma è molto poco reattiva nei confronti dei legami doppi di tipo polare come: $C=O$, CN .

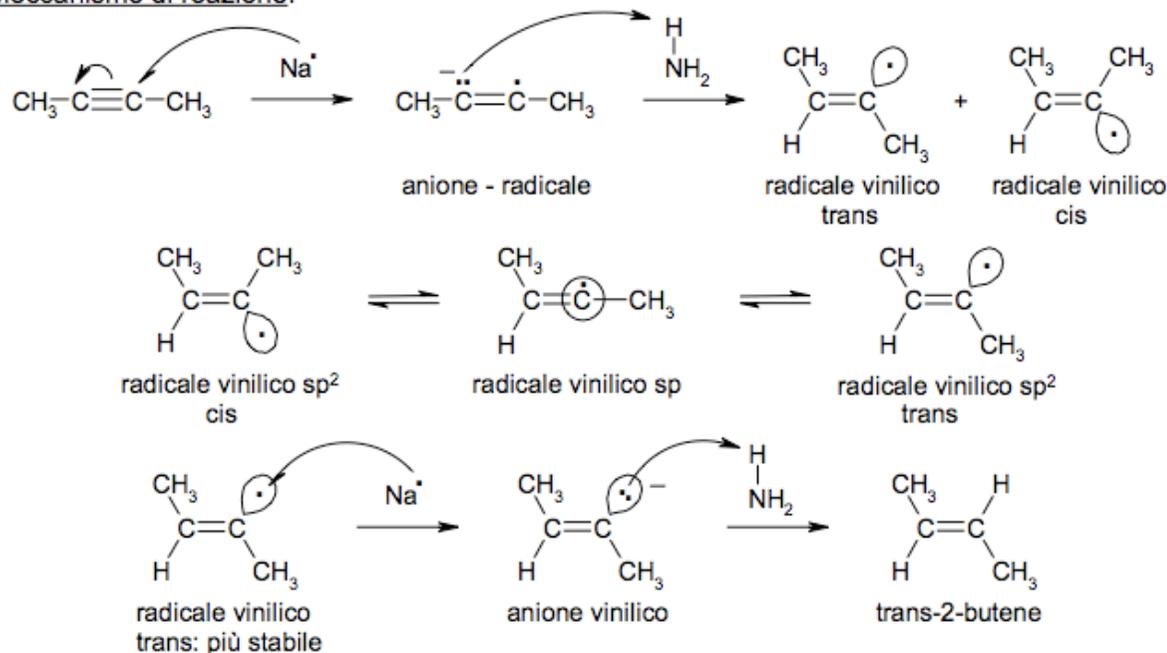
Riduzioni

Alcheni ed alchini riduzione per via chimica- alcheni trans

La riduzione degli alchini con Na metallico in NH_3 liquida produce gli alcheni trans se il triplo legame è interno alla molecola. Questo è possibile perché la reazione **avviene in due tempi**. I due elettroni necessari per la riduzione vengono ceduti uno alla volta all'alchino dal sodio metallico. L'intermedio di reazione può così sistemarsi nella configurazione più stabile, la trans, dato che, fino a quando non si è formato l'alchene finale, la barriera di interconversione cis-trans è molto bassa.

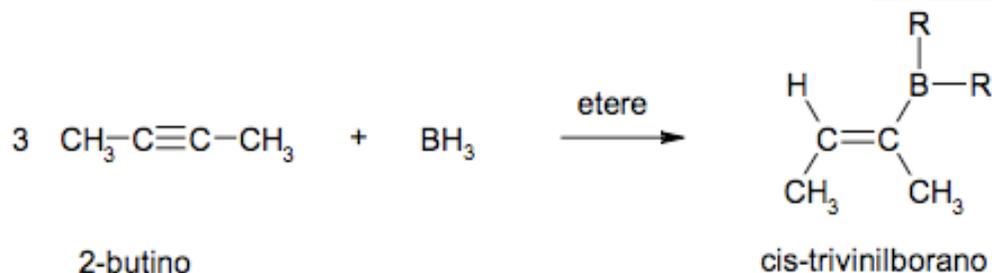


Meccanismo di reazione:



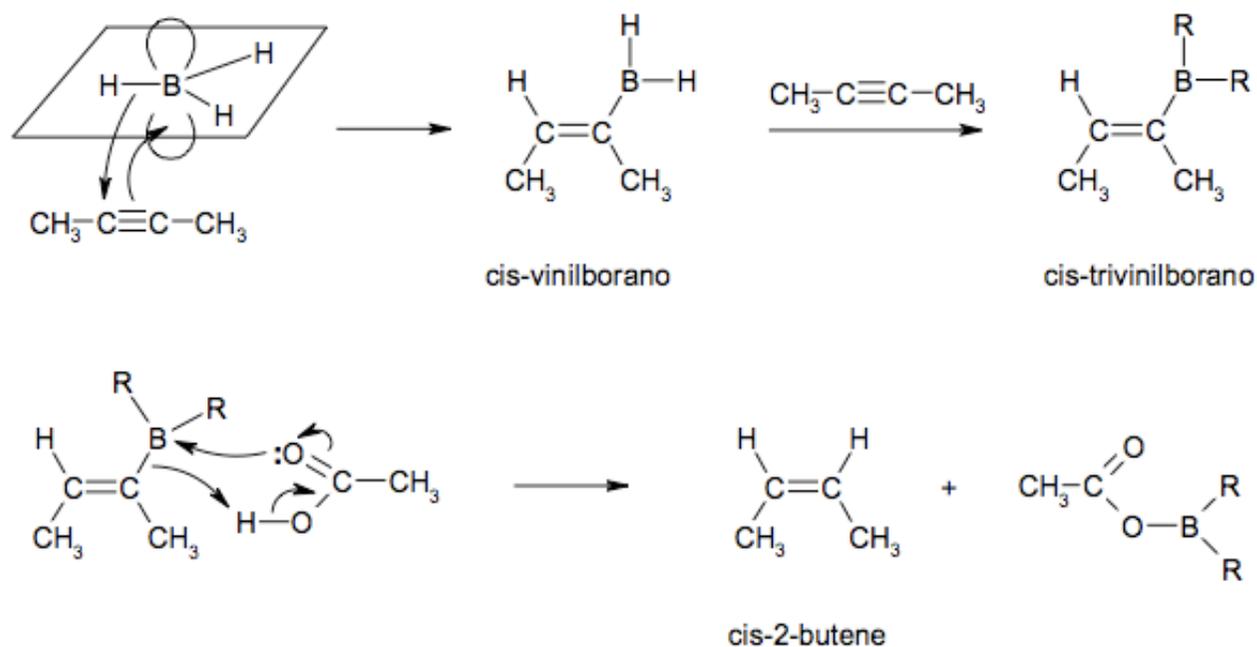
Riduzioni

Alcheni ed alchini riduzione per via chimica- alcheni cis



L'idrolisi acida si realizza con acido acetico piuttosto che con HCl. L'acido carbossilico reagisce più velocemente di HCl grazie all'assistenza anchimerica perché il carbossile ha due "braccia". Con una attacca il boro sul suo orbitale vuoto sp², con l'altra cede H⁺ al carbonio vinilico, nel totale si ha la sostituzione del boro δ⁺ con un H⁺.

Meccanismo di reazione:



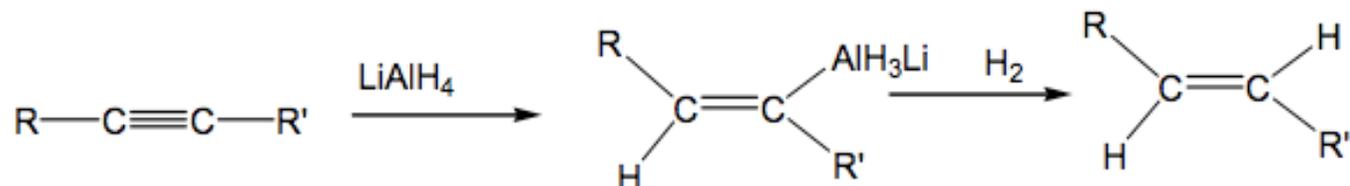
Riduzioni

Alcheni ed alchini riduzione per via chimica- **idruri misti**

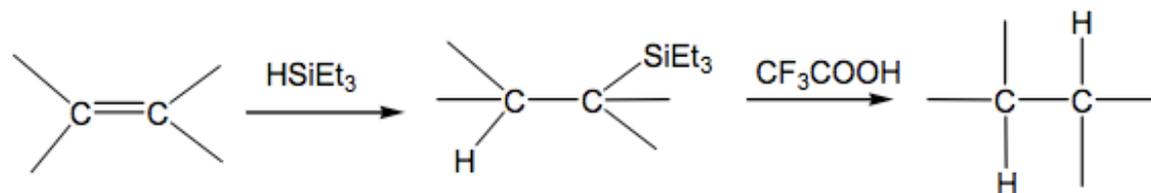
Altri reattivi come gli **idruri misti** sono poco attivi su legami multipli C-C. In presenza di sali di metalli di transizione le coppie $\text{LiAlH}_4/\text{NiCl}_2$ o CoCl_2 o TiCl_4 riducono i legami multipli con meccanismo di addizione **cis** specie a basse T! Ciò che reagisce in tal caso è AlH_3

Infine i metalli più usati come riducenti sono **Zn polvere in i.PrOH** a riflusso o la coppia **Zn/Cu** detto **reagente di Simmons e Smith** che riducono i tripli legami interni ad olefine cis con risultati spesso superiori all' idrogenazione con Pd di Lindlar

Tra gli idruri misti si ricorda il **LiAlH_4** in soluzione di THF o di diglyme, si addiziona ai tripli legami dando un alluminio-alchene dalla cui idrolisi si ottengono olefine **trans** con meccanismo:



Per reazione dei legami multipli con idruro di Si in amb fortemente acido si ha idrogenazione ionica. Il migliore donatore di ioni idruro è il trimetilsilano che dà un sililderivato intermedio

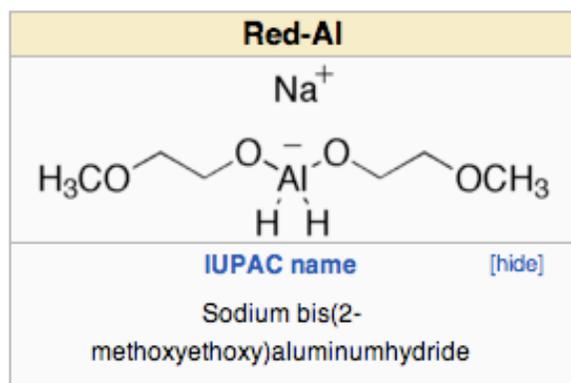


La riduzione di legami multipli con mecc di addizione trans è operata esclusivamente da riducenti di tipo chimico!

Riduzioni

Alcheni ed alchini riduzione per via chimica- **idruri misti**

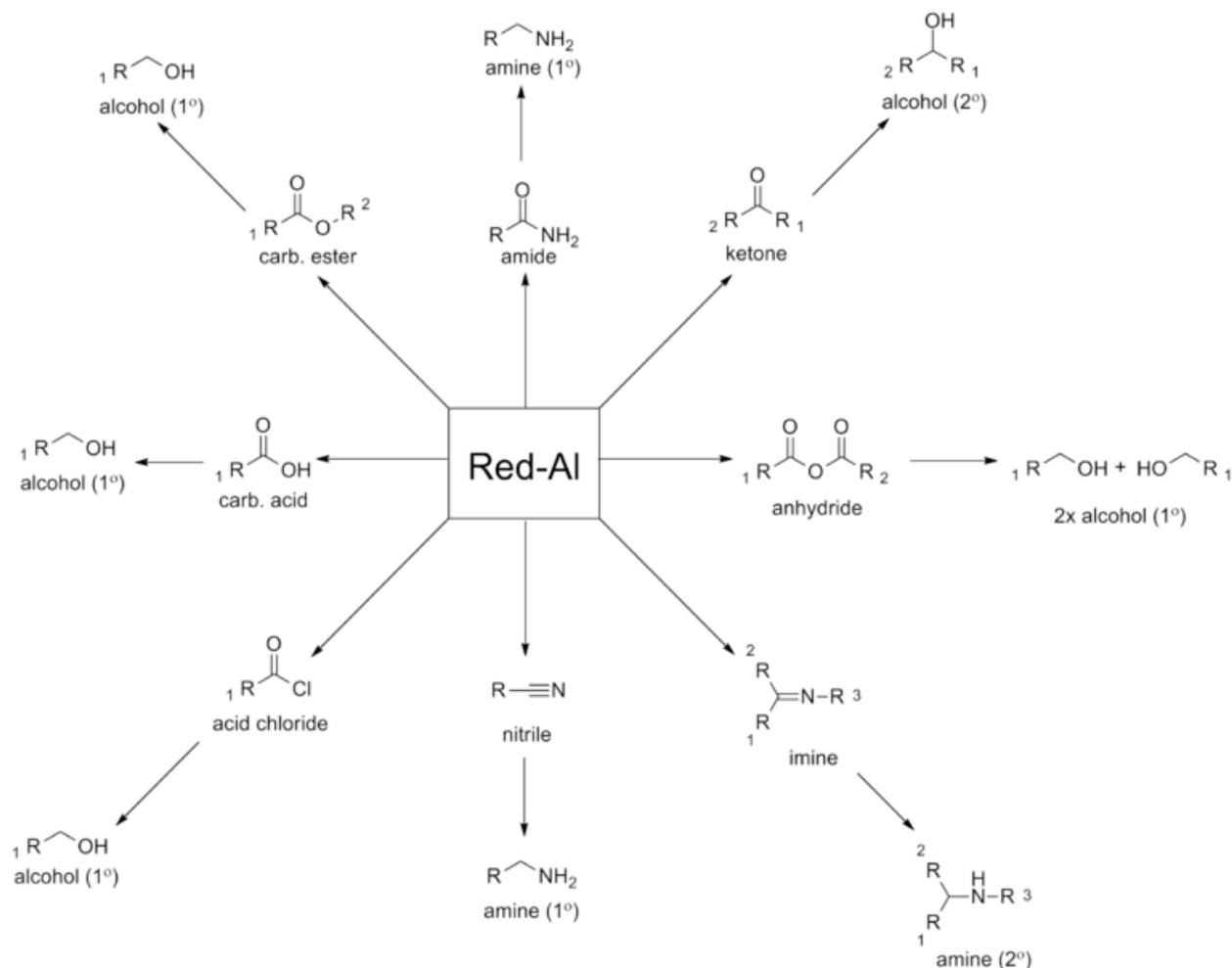
Altro reagente di riduzione trans tipo idruro misto è il Na metossietossialluminio idruro (SMEAH) detto anche red-Al o vitride, in cui l'Al è legato a due idruri e due alcossidi, infatti può essere visto come un derivato del metossietanolo, è quasi esclusivamente usato in soluzione di toluene, e riduce alcoli propargilici ed allilici trans con elevata stereoselettività, ma ha molte potenzialità



Red-Al converte anidridi, ac carbossilici e lattoni a dioli, amidi, nitrili e immine alle corrispondenti ammine!

Nitroareni possono essere convertiti ad azossiareni, azoareni, e idrazoareni dipendentemente dalle condizioni di reazione.

Come reattivo Red-Al è comparabile a LiAlH₄ ma ha migliore solubilità nei solventi aromatici, le sue soluzioni sono più stabili all'aria anche dal punto di vista termico, ha il vantaggio che tollera T dell'ordine di 200°C!



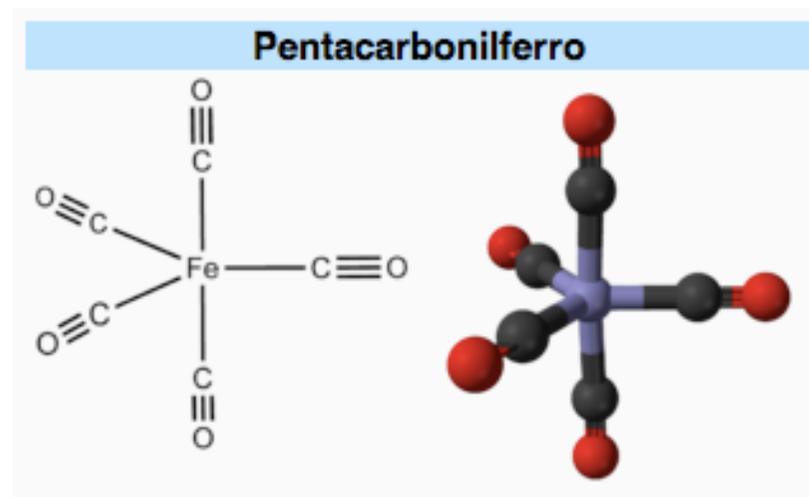
Riduzioni

Altri reattivi riducenti sali di Cr^{2+} , ottenuti per riduzione del solfato o del cloruro cromatico con Zn, il Mg in polvere in MeOH, in presenza di PdCl_2 . Quest'ultimo reagente risulta utile quando la presenza nel substrato di gruppi sensibili all'idrogenazione catalitica, come il ciclopropile, il benzile, proibisce l'uso di tale tecnica.

I riducenti chimici visti sono in genere energici e perciò poco specifici per la loro azione per cui nel caso che la molecola contenga altri gruppi riducibili il loro impiego è da evitarsi!

In questi casi l'uso di reagenti poco specifici per la riduzione dei doppi legami porterebbe ad una contemporanea indesiderata riduzione del gruppo carbonilico, per il quale invece esiste il $\text{Fe}(\text{CO})_5$ pentacarbonile o pentacarbonifero usato in soluzione idroalcolica basica ed in atmosfera inerte: tale reattivo risulta molto selettivo lasciando intatto il carbonile, si forma un anione ferridruro di colore rosso vino che riduce i doppi legami coniugati con il gruppo carbonilico in modo univoco!

Alcheni ed alchini riduzione per via chimica- **Altri riducenti**



La molecola ha la forma di una bipiramide trigonale con l'atomo di ferro al centro. Dal punto di vista della simmetria, i cinque leganti CO non sono tutti equivalenti: tre leganti sono disposti in posizione equatoriale e i rimanenti due in posizione assiale. I legami Fe-C-O sono tutti lineari. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ è l'archetipo di molecola flussionale; i leganti CO assiali ed equatoriali si scambiano rapidamente posizione.

Riduzioni

Alcheni ed alchini riduzione per via chimica- Altri riducenti

Altri reattivi riducenti selettivi del doppio legame di composti carbonilici coniugati con legami multipli C-C sono

- l' **idruro di trifenilstagno**.

- complessi aminici del Cr^{2+} come il **Cr etilendiamina acetato** che riduce i chetoni α,β - insaturi a chetoni saturi.

- **sec.butilboroidruro di Li**

- il Na BH_4 in presenza di boruro di Co boruro, Co_2B che coordinandosi con i gruppi funzionali forma un complesso che viene ridotto dall' eccesso di boroidruro contenuto nella soluzione di MeOH

- trifenilfosfina rame (I) idruro esamero $[(\text{PPh}_3)\text{CuH}]_6$ studiato da J.M: Stryker è un reattivo versatile regioselettivo per le riduzioni di carbonili α,β -insaturi, è chemoselettivo, infatti riduce alchini a cis- alcheni; la sua reattività può essere dosata variando T, P, solvente. E' stabile all' aria e di facile maneggevolezza ha vinto il premio reattivo dell' anno nel 1991.

The compound can effect highly regioselective conjugate reductions of various carbonyl derivatives including unsaturated aldehydes, ketones, and esters.



Stryker's reagent

