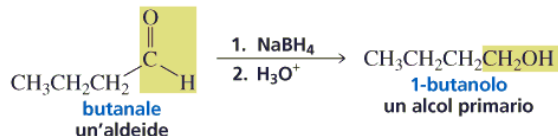
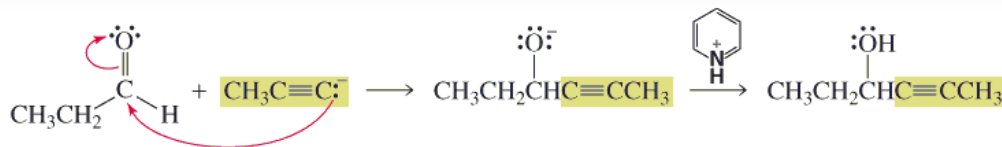
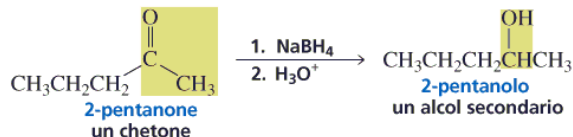


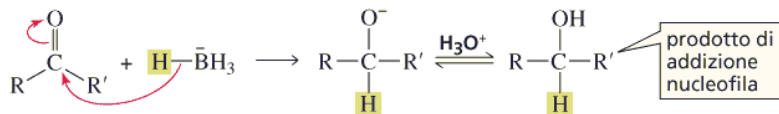
Reazioni di aldeidi e chetoni con acetiluri ed idruri



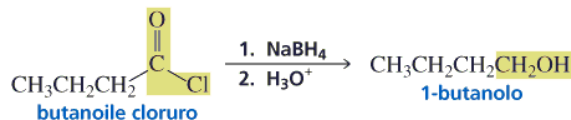
L'acetiluro si genera da un alchino terminale con una base forte, es. ammiduro di sodio



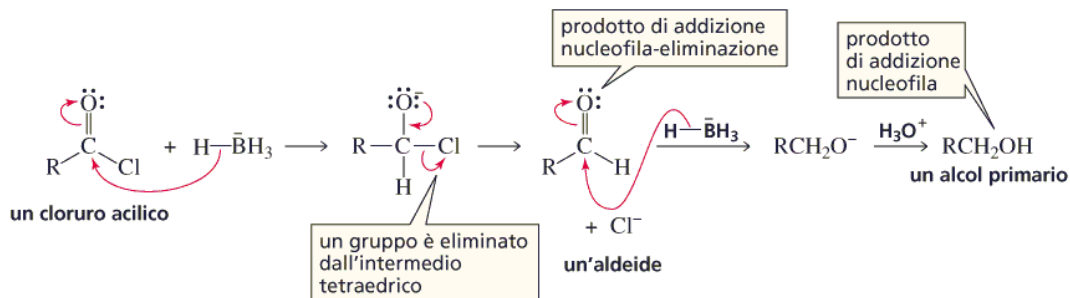
MECCANISMO DELLA REAZIONE DI UN'ALDEIDE O UN CHETONE CON LO IONE IDRURO



Reazioni di alogenuri acilici con idruri

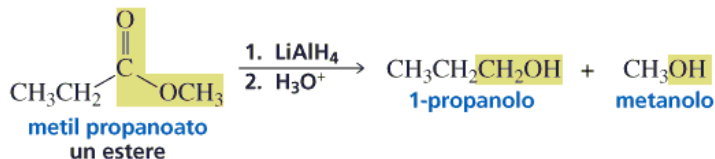


MECCANISMO DELLA REAZIONE DI UN CLORURO ACILICO CON LO IONE IDRURO

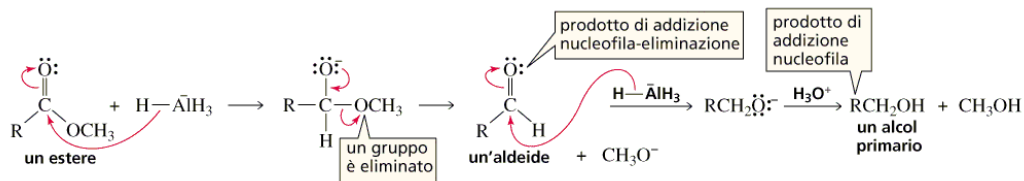


Reazioni di esteri con idruri

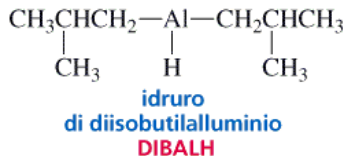
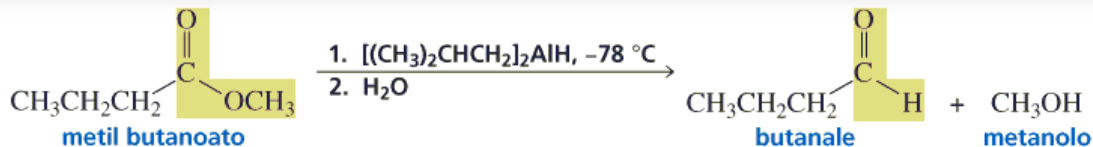
Aldeidi, chetoni, alogenuri acilici e anidridi si riducono con boroidruro, mentre derivati meno reattivi (esteri, acidi e ammidi) richiedono il litio tetraidroalluminato (litio alluminio idruro, LAH)



MECCANISMO DELLA REAZIONE DI UN ESTERE CON LO IONE IDRURO



La reazione degli esteri con idruri può essere arrestata allo stadio di aldeide

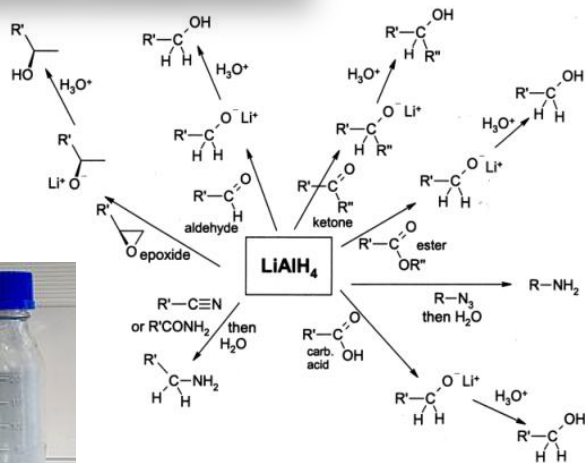


Di norma, la riduzione di un estere non si ferma ad aldeide perché quest'ultima è più reattiva e dà addizione di idruro. La reazione può essere però condotta con DIBALH a freddo (bagno ghiaccio secco in acetone, -78°C), avendo cura di eliminare il riducente prima di aumentare la temperatura

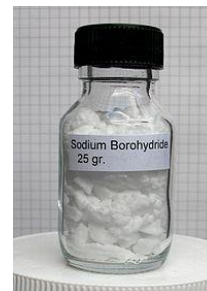


In laboratorio: gli idruri metallici complessi

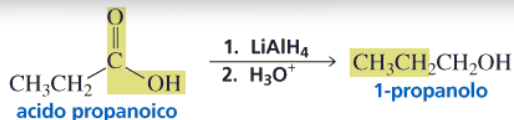
LAH reagisce con l'umidità atmosferica, e violentemente con l'acqua, sviluppando idrogeno: $\text{LiAlH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{Al(OH)}_3 + 4\text{H}_2$
NON SI USA IN SOLVENTI PROTICI



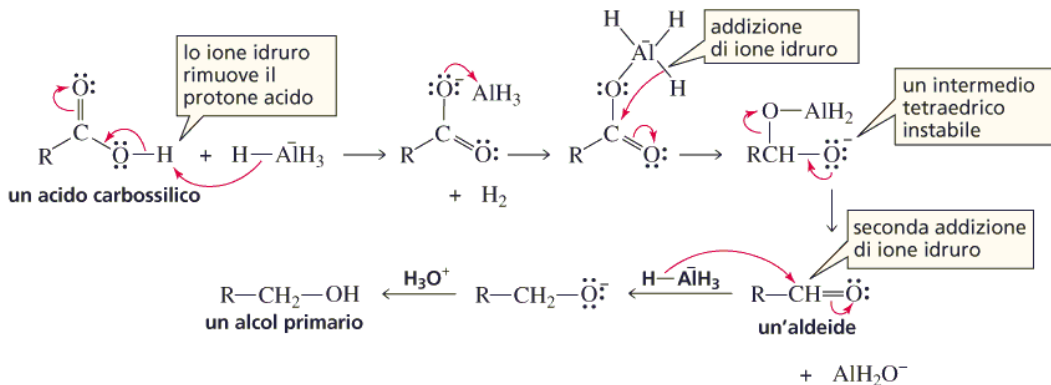
Il boroidruro di sodio è meno reattivo di LAH (legame B-H più forte). A temperatura ambiente è un solido in polvere, solubile in acqua fredda (il pH alcalino stabilizza notevolmente tali soluzioni) ed instabile in acqua calda. Reagisce lentamente in etanolo con sviluppo di idrogeno, più velocemente in metanolo. È praticamente insolubile in THF.



Riduzione degli acidi carbossilici ad alcoli primari con idruro di litio e alluminio

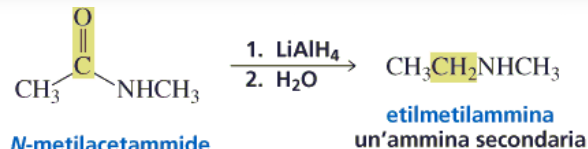
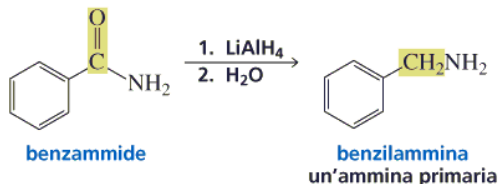


MECCANISMO DELLA REAZIONE DI UN ACIDO CARBOSSILICO CON LO IONE IDRURIO

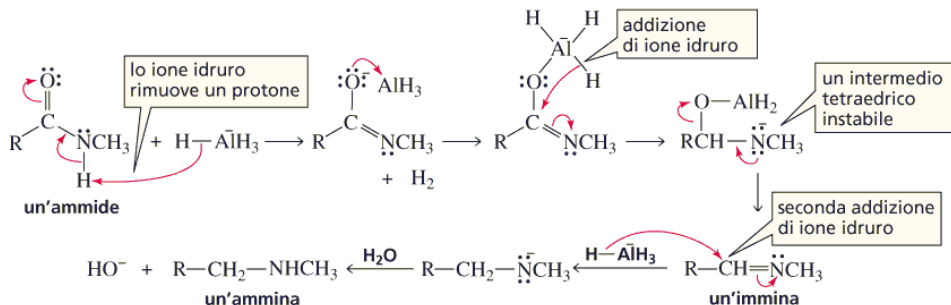


- 1) Si sviluppa idrogeno
- 2) AlH_3 è un acido di Lewis che attiva il carbossilato
- 3) AlH_2O^- è un buon gruppo uscente

Riduzione delle ammidi ad ammine primarie con idruro di litio e alluminio



MECCANISMO DELLA REAZIONE DI UN'AMMIDE *N*-SOSTITUITA CON LO IONE IDRURO



- 1) Si sviluppa idrogeno
- 2) AlH_3 è un acido di Lewis che attiva l'anione
- 3) AlH_2O^- è un buon gruppo uscente

Verifica

- Quali prodotti si generano per reazione di aldeidi e chetoni con acetiluri ? E con idruri ?
- Quali prodotti si ottengono per reazione degli alogenuri acilici e degli esteri con idruri ?
- E' possibile ottenere aldeidi dagli esteri ? Come ?
- Quali sono i principali idruri complessi di interesse sintetico ? In quali condizioni si usano ? Cosa è il DIBALH ?
- Come è possibile ridurre acidi carbossilici ad alcoli primari ?
- Quali prodotti si ottengono per reazione delle ammidi con LAH ?