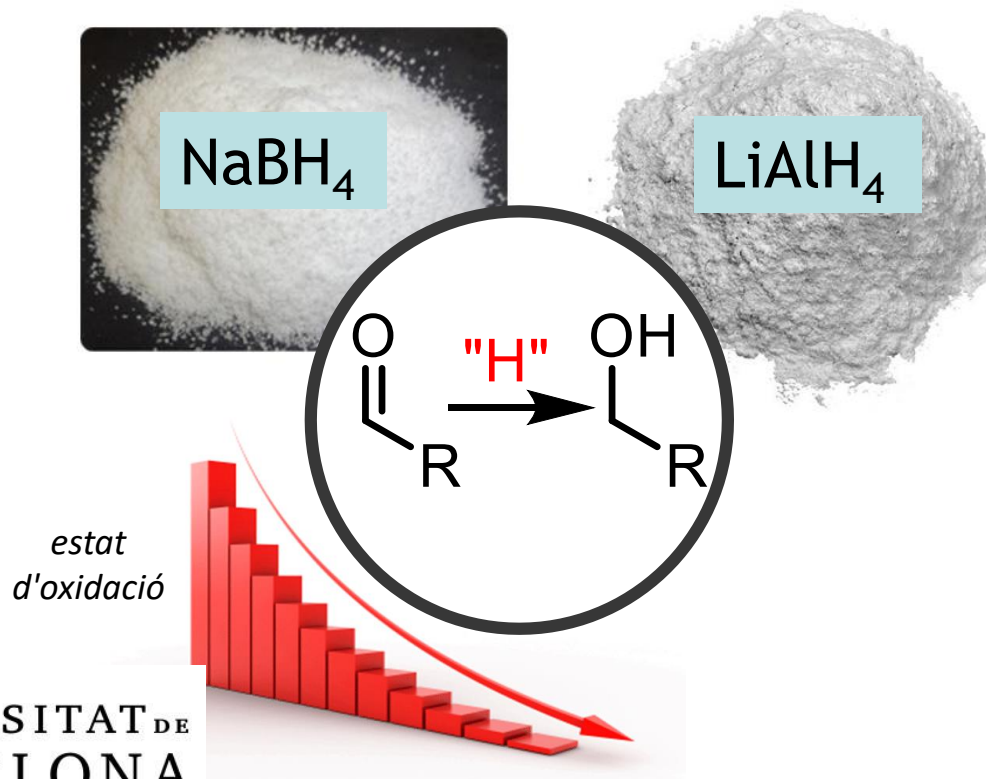


Bloc temàtic 3: Reaccions dels compostos carbonílics

TEMA 3.1. Aldehids i cetones. Reaccions d'addició nucleòfila

Classe 3.02: Addició nucleòfila d'H Reducció de compostos carbonílics



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Química Orgànica II
Curs 2023-24
Dr. Ben Bradshaw

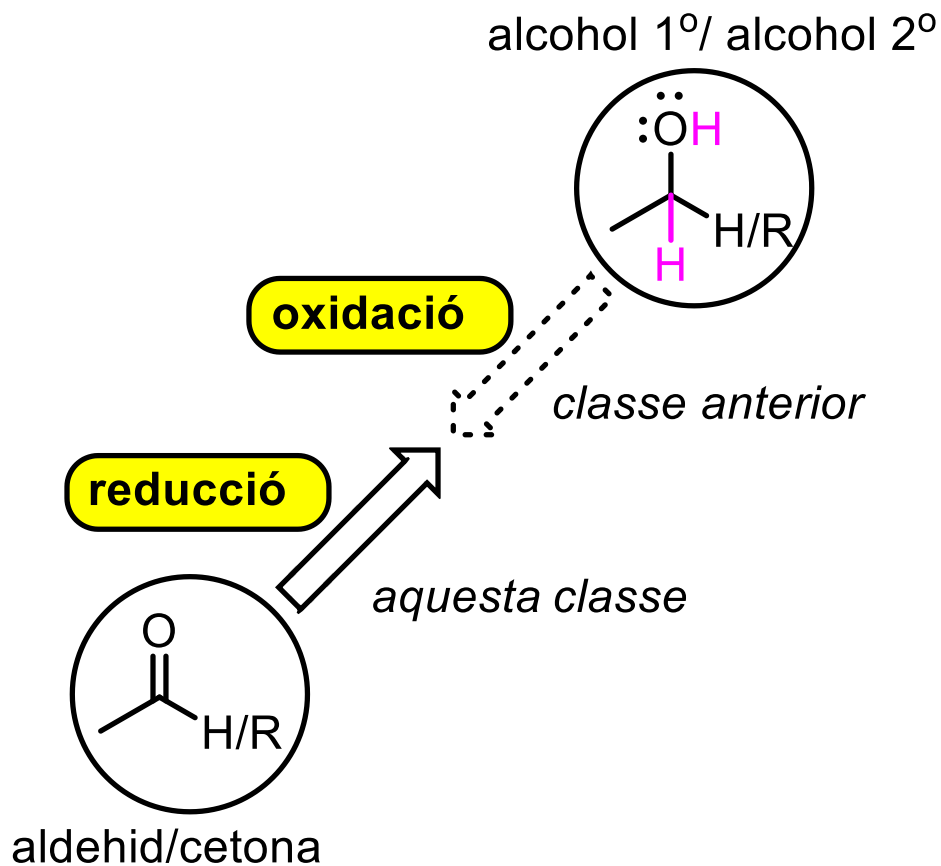
Classe 3.02: Objectius d'aprenentatge

- 1. Coneix quins reactius podem utilitzar per reduir aldehids o cetones a alcohols*
- 2. Coneix quin reactiu podem utilitzar per reduir els àcids carboxílics a alcohols.*
- 3. Com podem afavorir que el radical (i per tant l'halogenació) es produeixi en un lloc determinat?*

Introducció

A la classe anterior vam examinar com transformar els alcohols en compostos carbonílics

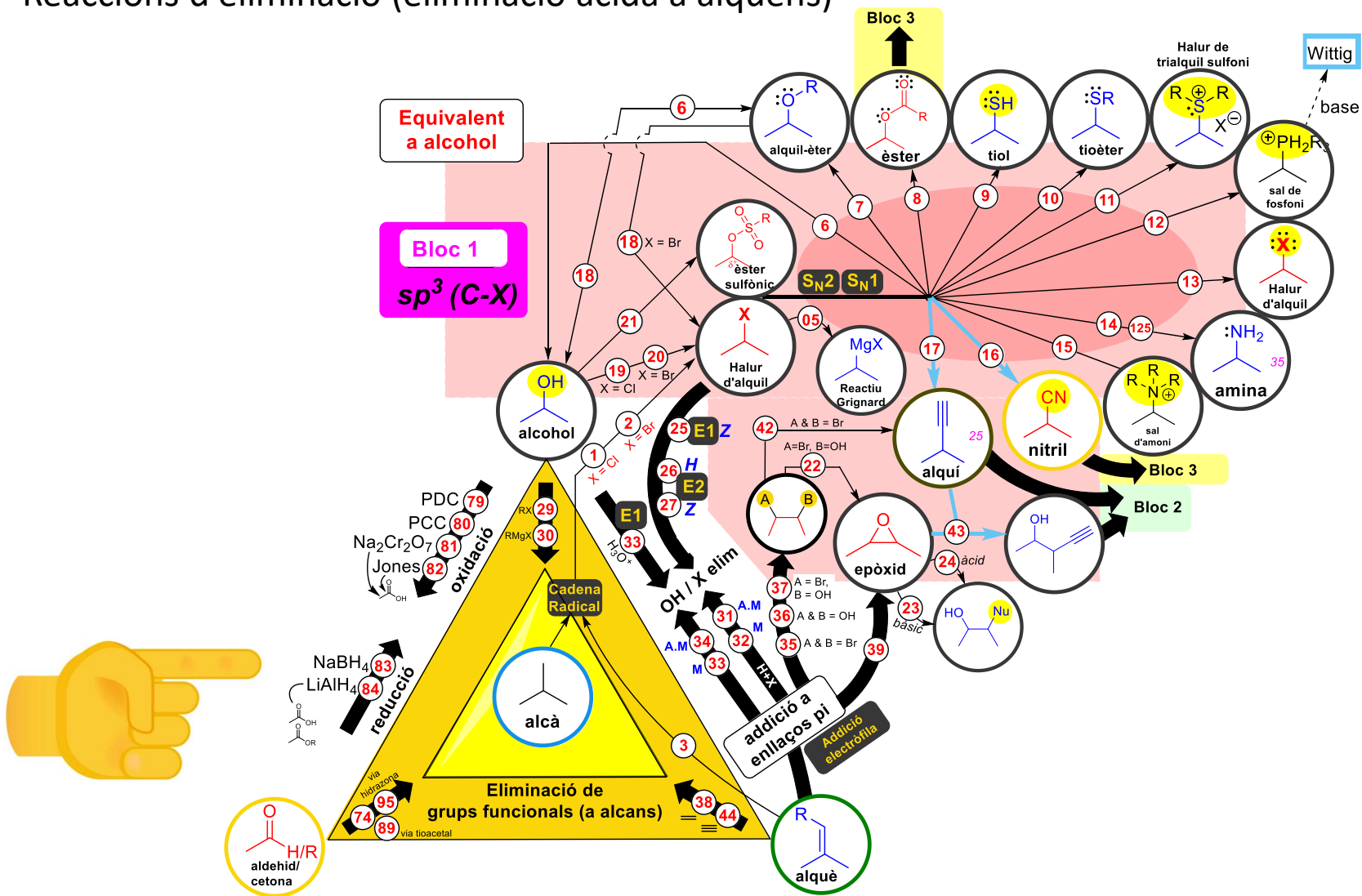
En aquesta classe veurem el procés invers: la reducció



Accés als alcohols: un dels grups funcionals més estables i versàtils

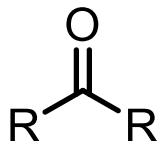
Poder sintetitzar alcohols per reducció ens permet accedir a tota la química disponible al bloc 1 d'aquest curs com:

- Reaccions de substitució (mitjançant halogenació o sulfonació)
- Reaccions d'eliminació (eliminació àcida a alquens)

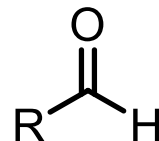


Estabilitat i reactivitat dels enllaços C = O

Les cetones i els aldehids són molt similars entre si en estructura i reactivitat



cetona



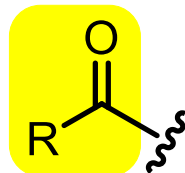
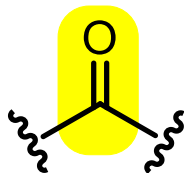
aldehid

Terminologia:

En lloc d'utilitzar constantment l'expressió "C=O doble enllaç", l'anomenarem grup carbonil. *Aquest terme NO s'utilitza per a la nomenclatura IUPAC.*

Més aviat, és només un terme que fem servir quan parlem de mecanismes, de manera que podem referir-nos ràpidament l'enllaç C=O.

Nota: No hem de confondre el terme "carbonil" amb el terme "acil". El terme "acil" s'utilitza per referir-se a un grup carbonil juntament amb un grup alquil:



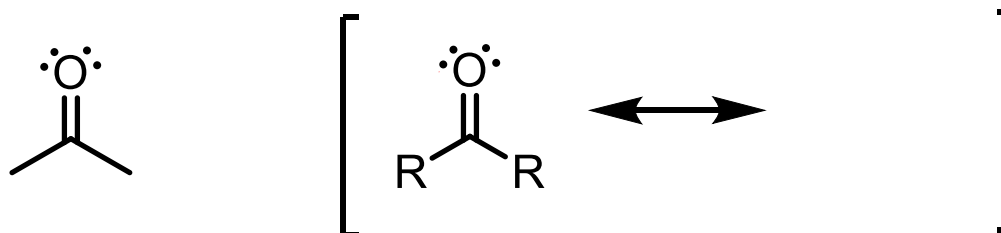
Els compostos carbonílics tenen un dipol cap a l'oxigen

Si volem saber com reaccionarà un grup carbonil, primer hem de considerar els efectes electrònics (les ubicacions de δ^+ i δ^-).

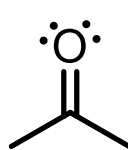
Sempre hi ha dos factors a explorar: la inducció i la ressonància.

l'oxigen és més electronegatiu que el carboni

l'àtom d'oxigen retirarà la densitat d'electrons:



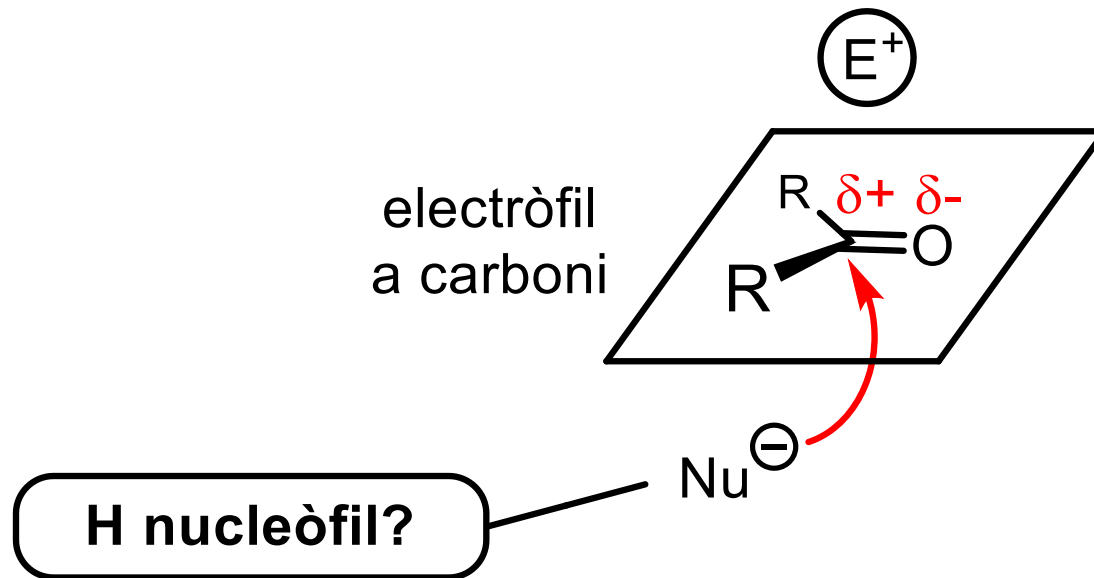
el grup carbonil és δ^+
i l'àtom d'oxigen és δ^- .



l'àtom d'oxigen és molt nucleòfil
l'àtom de carboni és molt electròfil,

La geometria dels compostos carbonílics

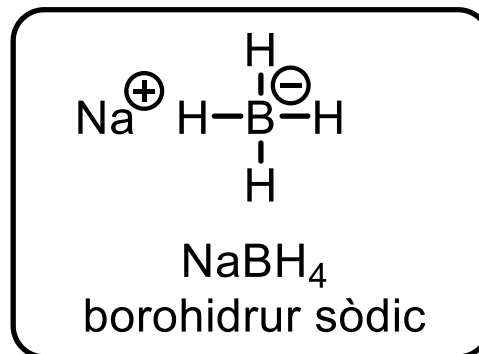
- La geometria d'un grup carbonil facilita que l'àtom de carboni funcioni com un electròfil.
- Els carbonils tenen àtoms de carboni hibridats amb sp^2 que tenen geometria **plana trigonal**:
- Això fa que un nucleòfil pugui atacar fàcilment el grup carbonil, perquè hi ha pocs obstacles estèrics que bloquegin el nucleòfil entrant:



H-nucleòfils: NaBH₄

Els nucleòfils “hidrogen” són una font d’un àtom d’hidrogen carregat negativament (que anomenem ió “hidrur”) que pot atacar una cetona o un aldehyd.

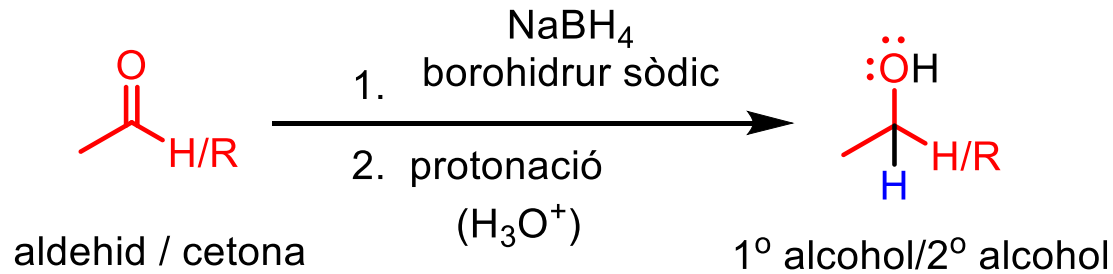
agent reductor
relativament suau



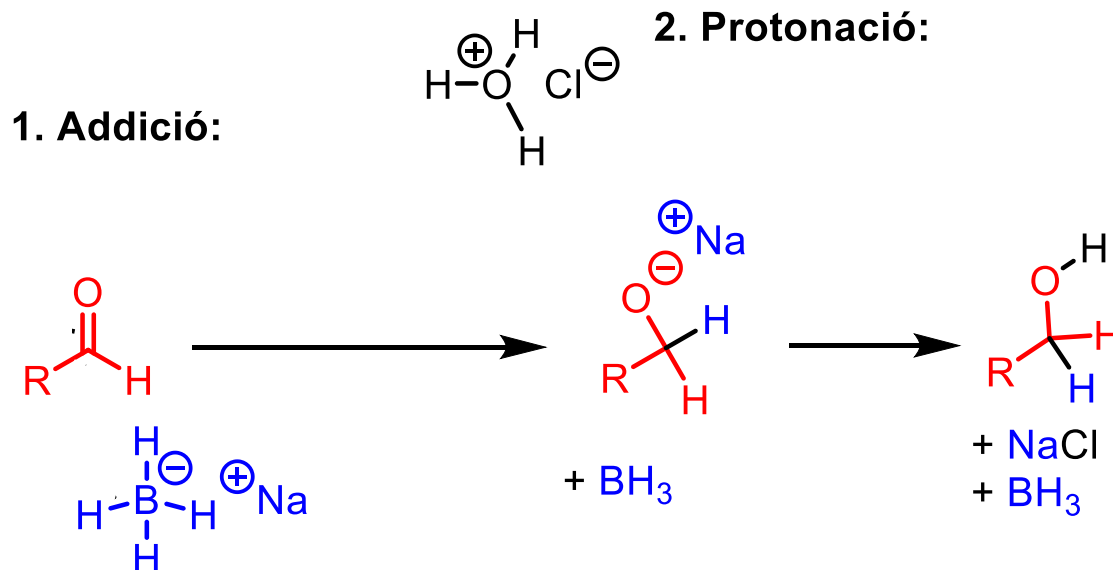
- El bor es troba a la columna 3A de la taula periòdica i, per tant, té tres electrons de valència.
- En conseqüència, pot formar tres enllaços. Però en el borohidrur de sodi (a dalt), l'àtom central de bor té quatre enllaços.
- Per tant, ha d'utilitzar un electró adicional i, per tant, té una càrrega formal negativa (podeu ignorar l'ió sodi, Na⁺, perquè és només el contraió). Aquest reactiu pot servir com a agent de distribució de H⁻.

Reducció amb NaBH₄

La reducció d'aldehyds o cetones amb borohidruir sòdic dona alcohols.

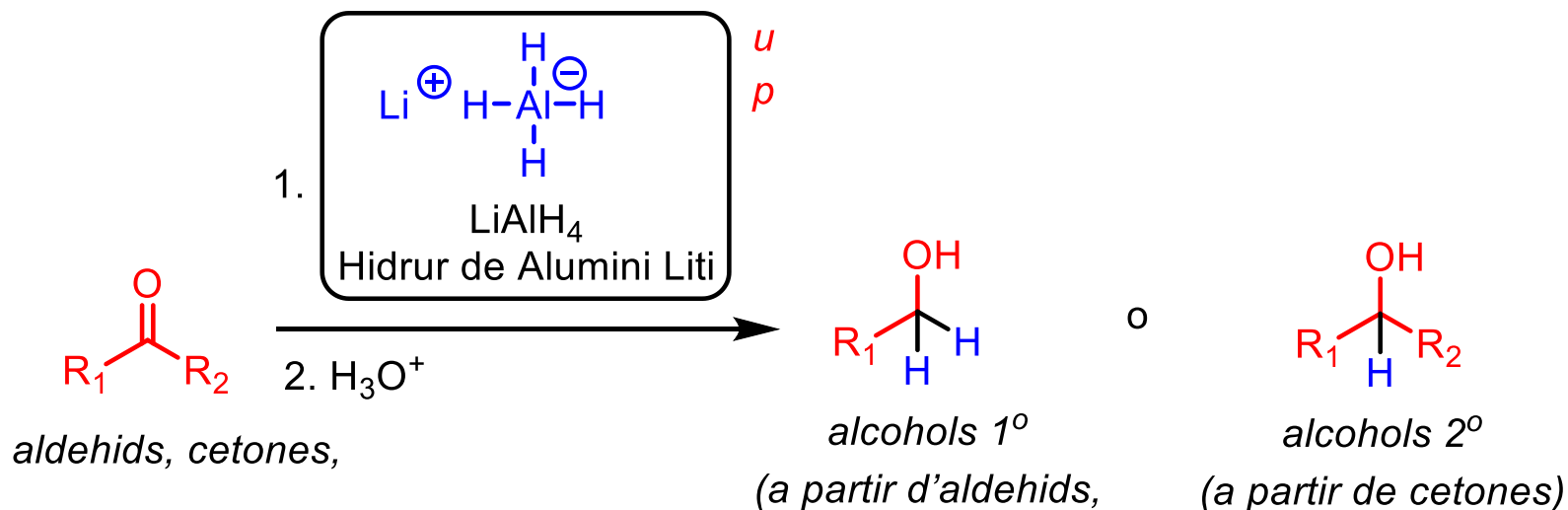


- En el primer pas, un H⁻ es desprèn del BH₄⁻ i s'afegeix al carboni del carbonil (un exemple d'addició [1,2]). Això forma l'enllaç C-H i trenca l'enllaç C-O, donant lloc a un nou parell solitari a l'oxigen, que fa que l'oxigen es carregui negativament.
- En el segon pas, s'afegeix un protó de l'aigua (o un àcid com el NH₄Cl) a l'alcòxid per donar l'alcohol. Això es realitza al final de la reacció.



H-nucleòfils: LiAlH₄

Hi ha un altre reactiu comú molt similar al borohidruir sòdic, però és molt més reactiu. Aquest reactiu s'anomena hidruir de liti i alumini (LiAlH₄).

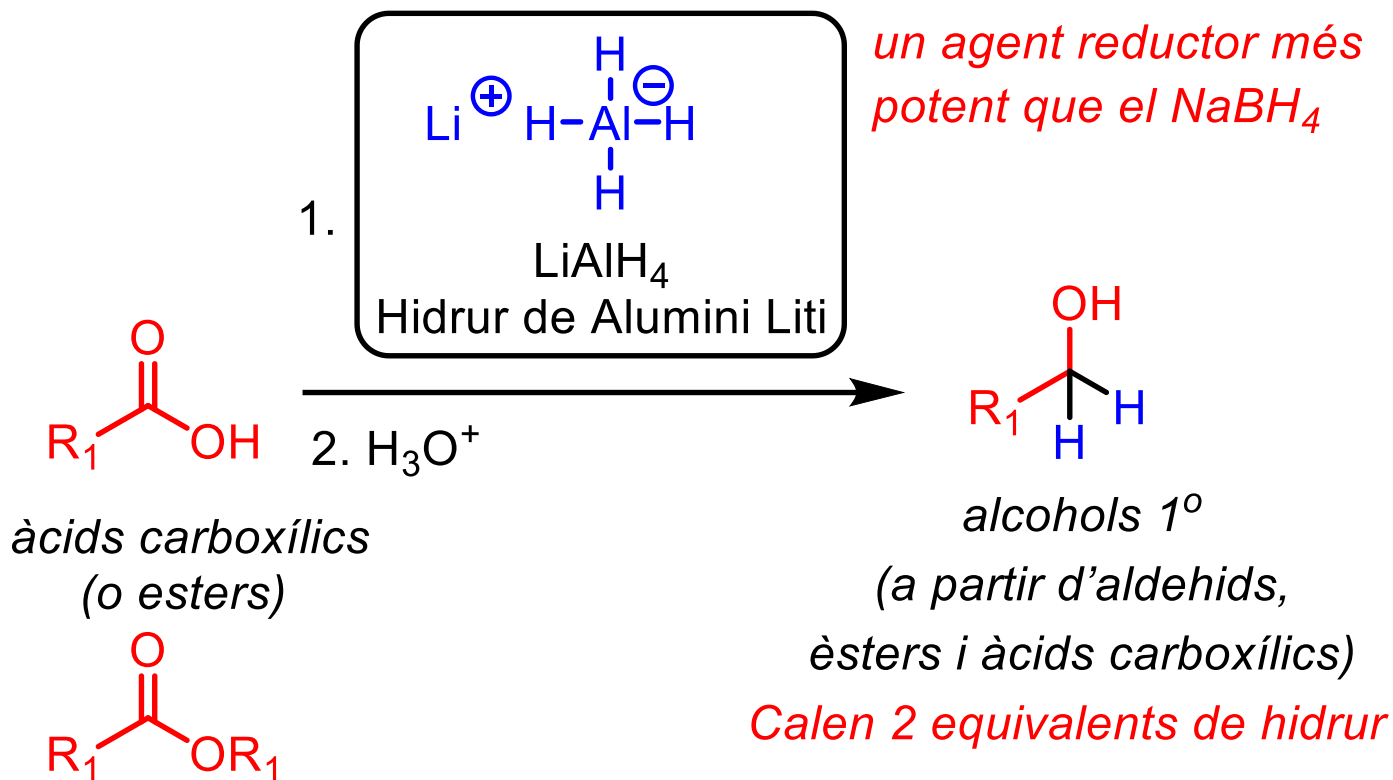


- L'alumini és més gran que el bor. Això vol dir que és més polaritzable i, per tant, LiAlH₄ és un nucleòfil molt millor que el NaBH₄.
- LiAlH₄ reaccionarà amb gairebé qualsevol grup carbonil (no només les cetones i els aldehids).
- El mecanisme és similar al NaBH₄

LiAlH₄: un potent reductor per reduir els àcids carboxílics

Els àcids carboxílics es redueixen a alcohols primaris amb LiAlH₄.

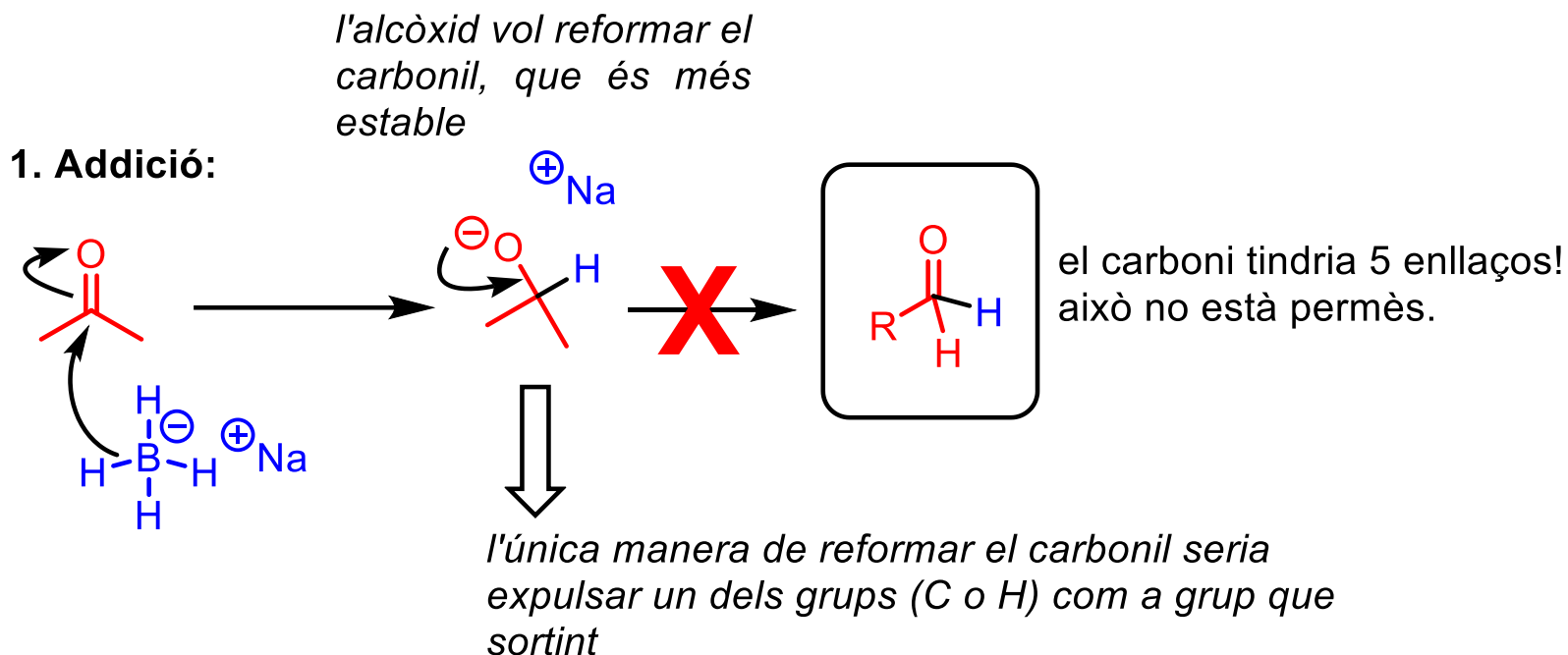
- Amb el primer equivalent d'hidrur, primer redueix l'àcid a un aldehyd
- Un segon equivalent d'hidrur redueix immediatament l'aldehyd a l'alcohol corresponent.



- LiAlH₄ is also powerful enough to reduce acyl chlorides, esters, amides
- NaBH₄ is a weak reductor and doesn't reduce carboxylic acids

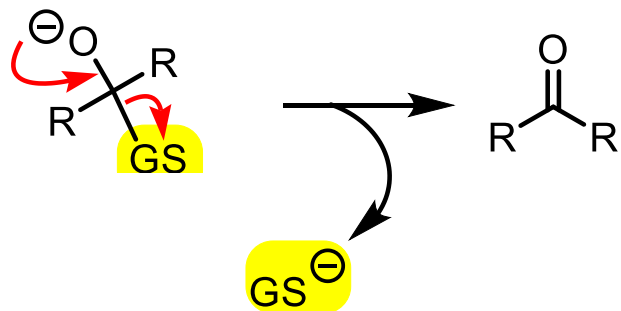
Els carbonils són estables i intenten reformar-los si poden

- Els grups carbonil són termodinàmicament molt estables; la formació d'un grup carbonil és generalment un procés que baixa en energia.
- A l'altra banda, convertir un enllaç C=O en un enllaç C-O és generalment un procés que puja en energia.
- Com a resultat, la formació d'un grup carbonil és sovint la força motriu d'una reacció i un cop atacat el grup carbonil, si és possible, intentarà tornar a formar-se..



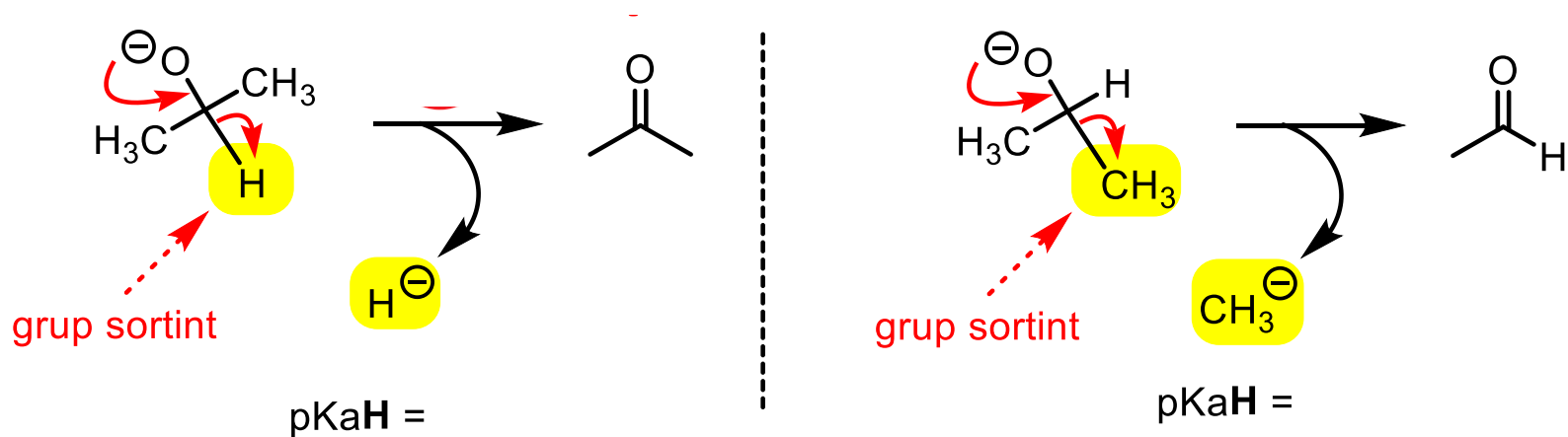
Grups que no funcionen com a grups sortints

Per tant, només necessitem saber quins grups poden funcionar com un grup sortint (GS).



Però, quin grup hauria de sortir H o C?

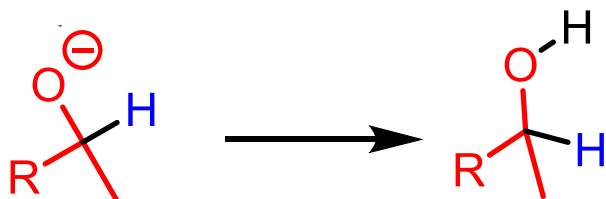
Afortunadament, hi ha una regla senzilla que us pot guiar:



Finalització de la reacció de reducció – el Font del hidrogen del grup alcohol

Una vegada que un nucleòfil d'hidrogen lliure H^- al grup carbonil, no serà possible que el grup carbonil es pugui tornar a formar. Per tant, la reacció és completa i només espera que introduïm una font de protons per apagar la reacció (per protonar l'ió alcoxid).

Protonació: la font de protons s'afegeix DESPRÉS que s'ha produït la reacció:

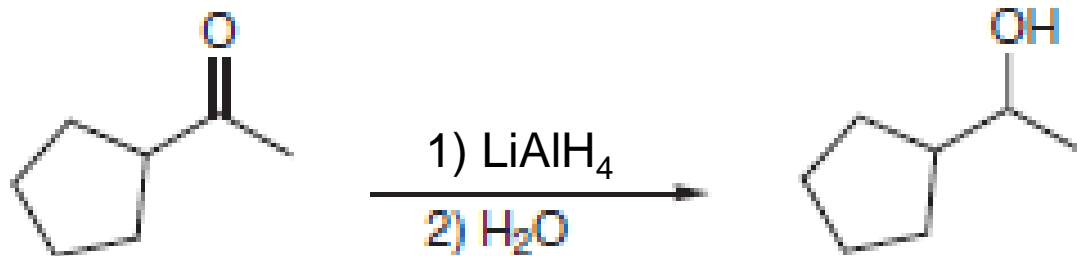


*no pot expulsar cap grup
per reformar el carbonil*

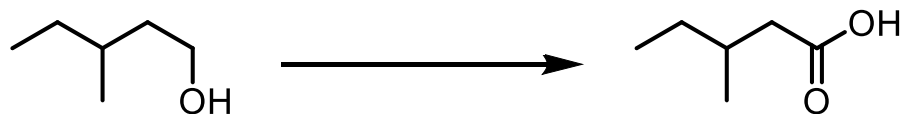
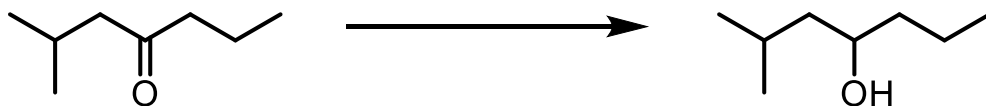
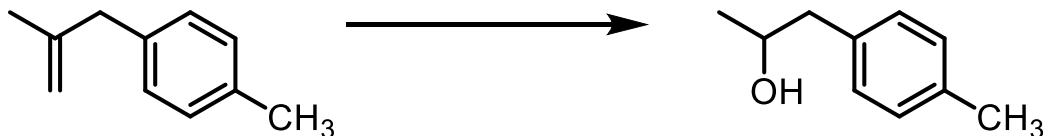
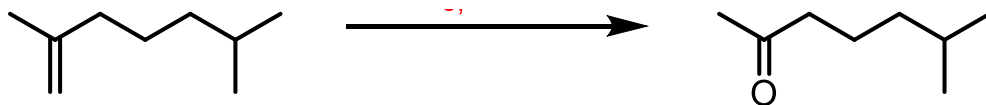
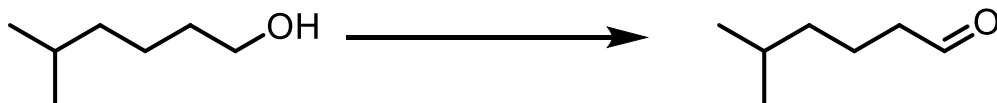
⇒ la reacció acaba aquí

- $LiAlH_4$ i H_2O no poden ser presents al mateix temps (reaccionarien violentament junts per formar gas H_2 (perquè H^+ i H^- reaccionarien entre ells).
- El $NaBH_4$ és una font d'hidrid més suau i, per tant, el $NaBH_4$ pot estar present al mateix temps que la font del protó (H_2O o $MeOH$)

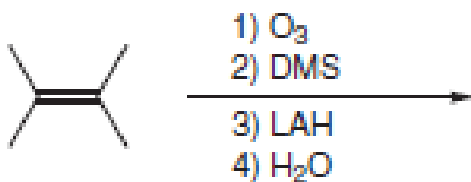
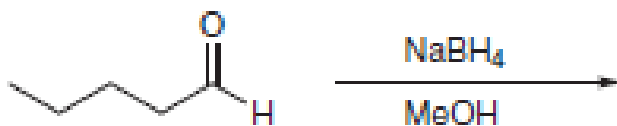
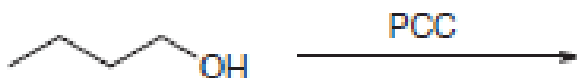
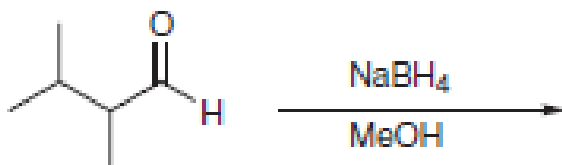
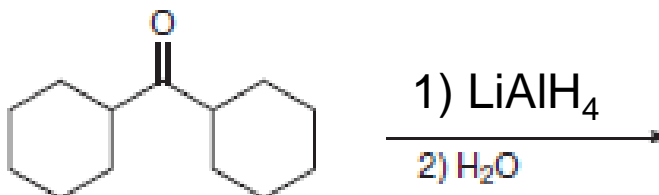
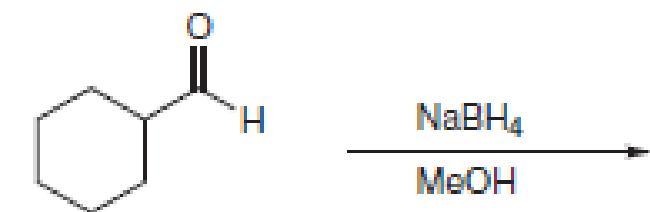
EXERCICI Dibuixeu un mecanisme per a la següent transformació:



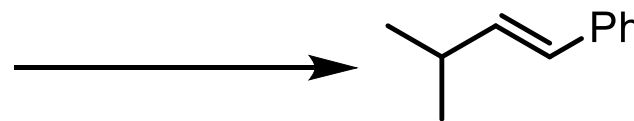
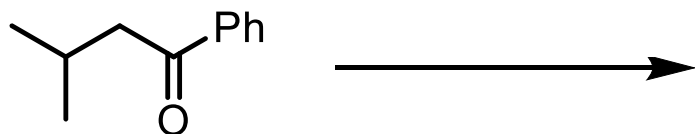
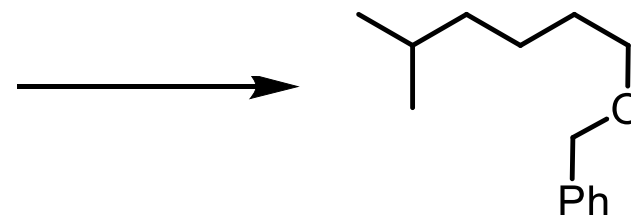
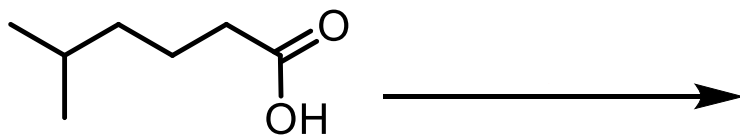
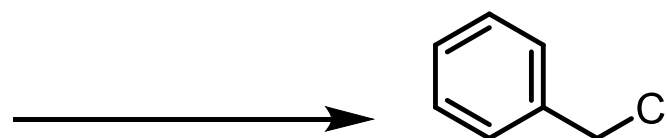
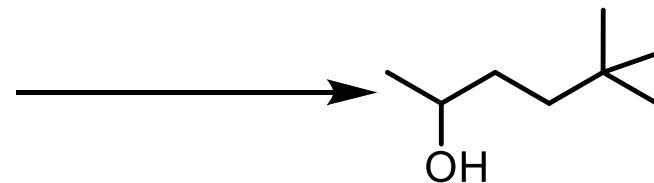
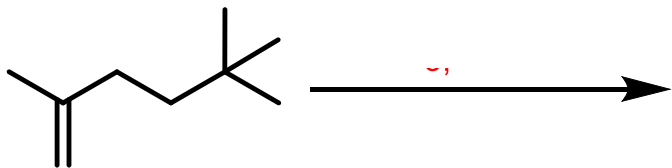
EXERCICI Quins són els reactius per a les transformacions següents:



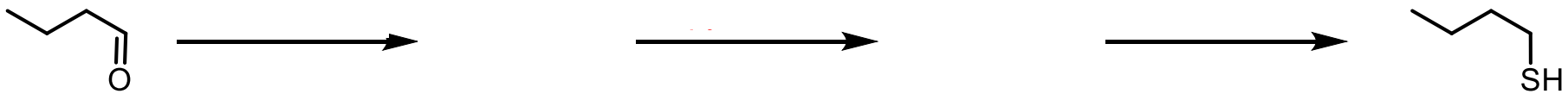
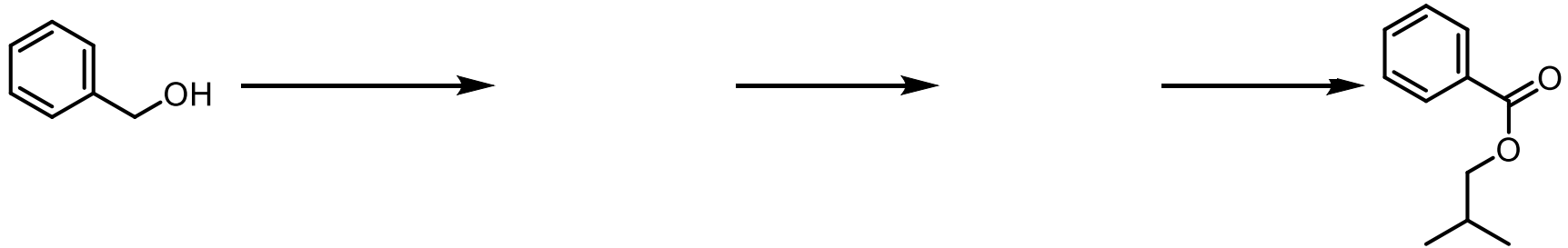
PROBLEMES Predicció del producte principal per a cadascuna de les reaccions següents:



PROBLEMES: Quins són els reactius (i l'intermediats) necessari per a les reaccions següents



PROBLEMES: Quins són els reactius (i l'intermediats) necessari per a les reaccions següents



Resum Classe 3.02: Addició nucleòfila d'H

Reducció de compostos carbonílics

