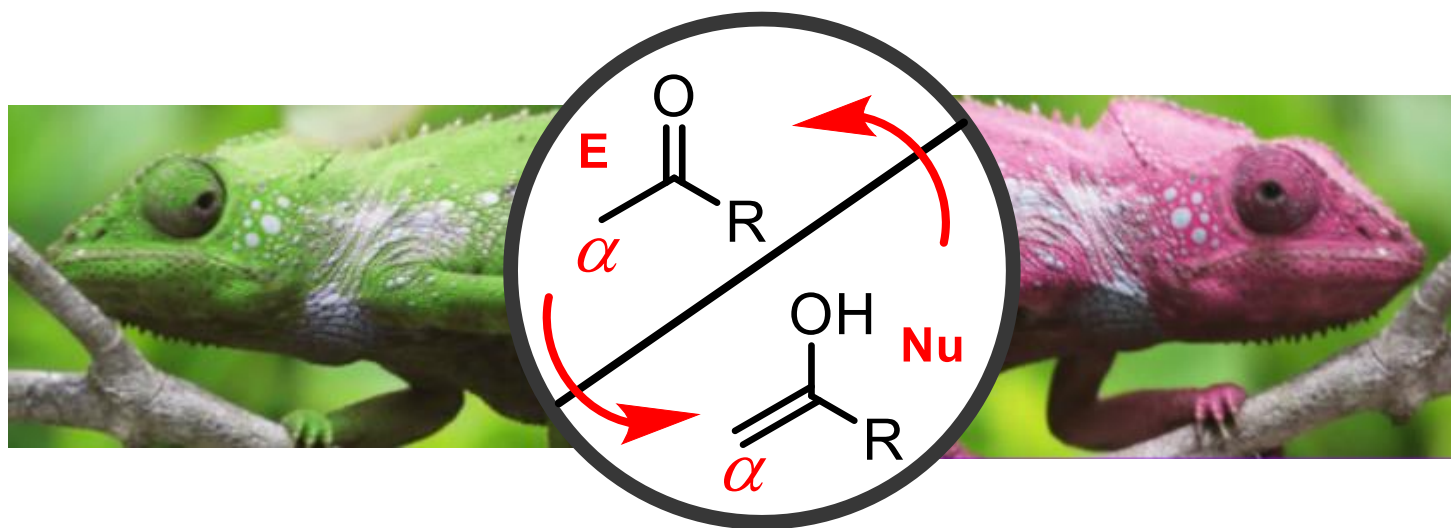


## Bloc temàtic 3: Reaccions dels compostos carbonílics

### TEMA 3.3: Compostos carbonílics. Reaccions sobre la posició alfa i reaccions de condensació

# Classe: 3.08: Aldehids i cetones: Reaccions a la posició alfa: Introducció



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

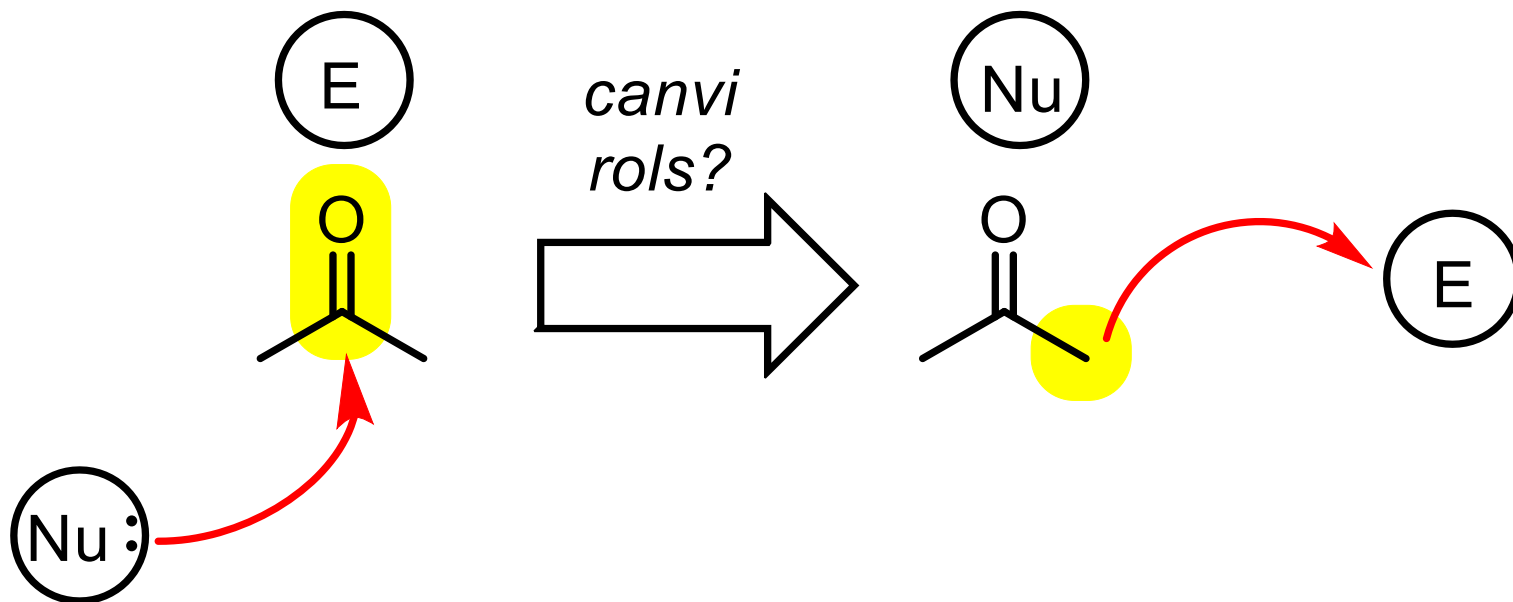
Química Orgànica II  
Curs 2023-24  
Dr. Ben Bradshaw

## Classe 3.08: Objectius d'aprenentatge

- 1. Entendre quina diferència hi ha entre un grup carbonil i la posició alfa respecte a aquest en termes de reactivitat fonamental.*
- 2. Saber com podem induir la formació d'enols.*
- 3. Ser capaç d'afegir un àtom de brom alfa a una cetona o àcid carboxílic.*

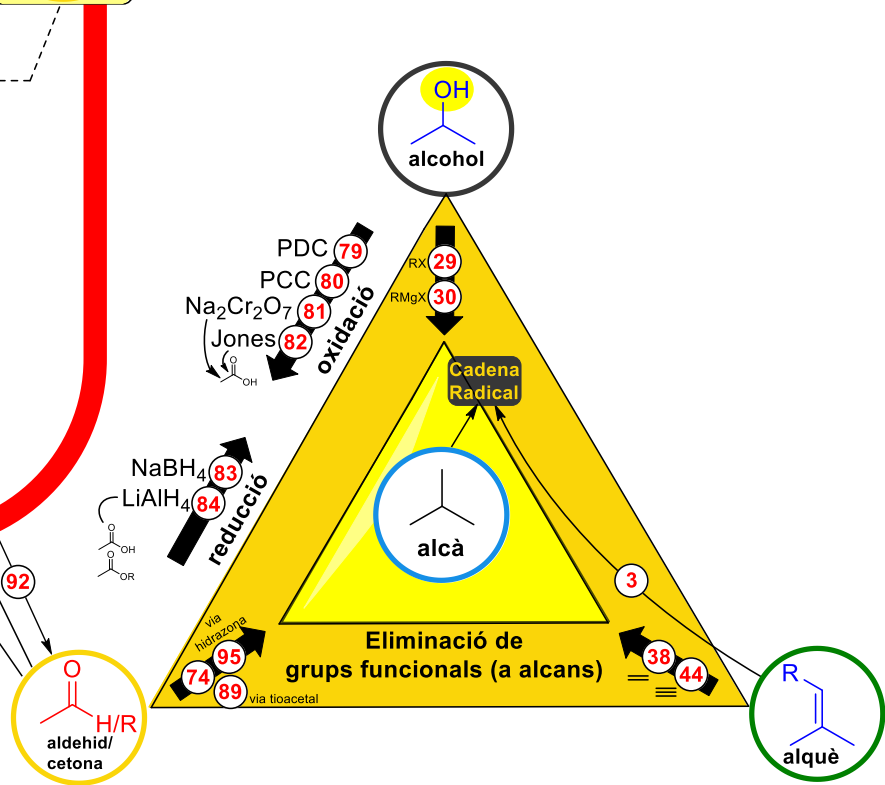
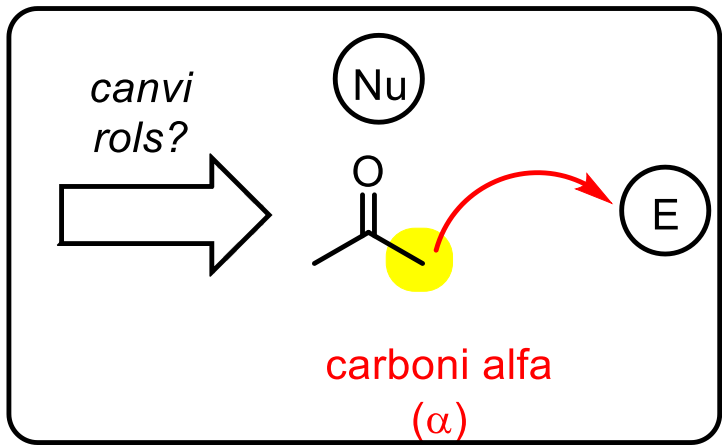
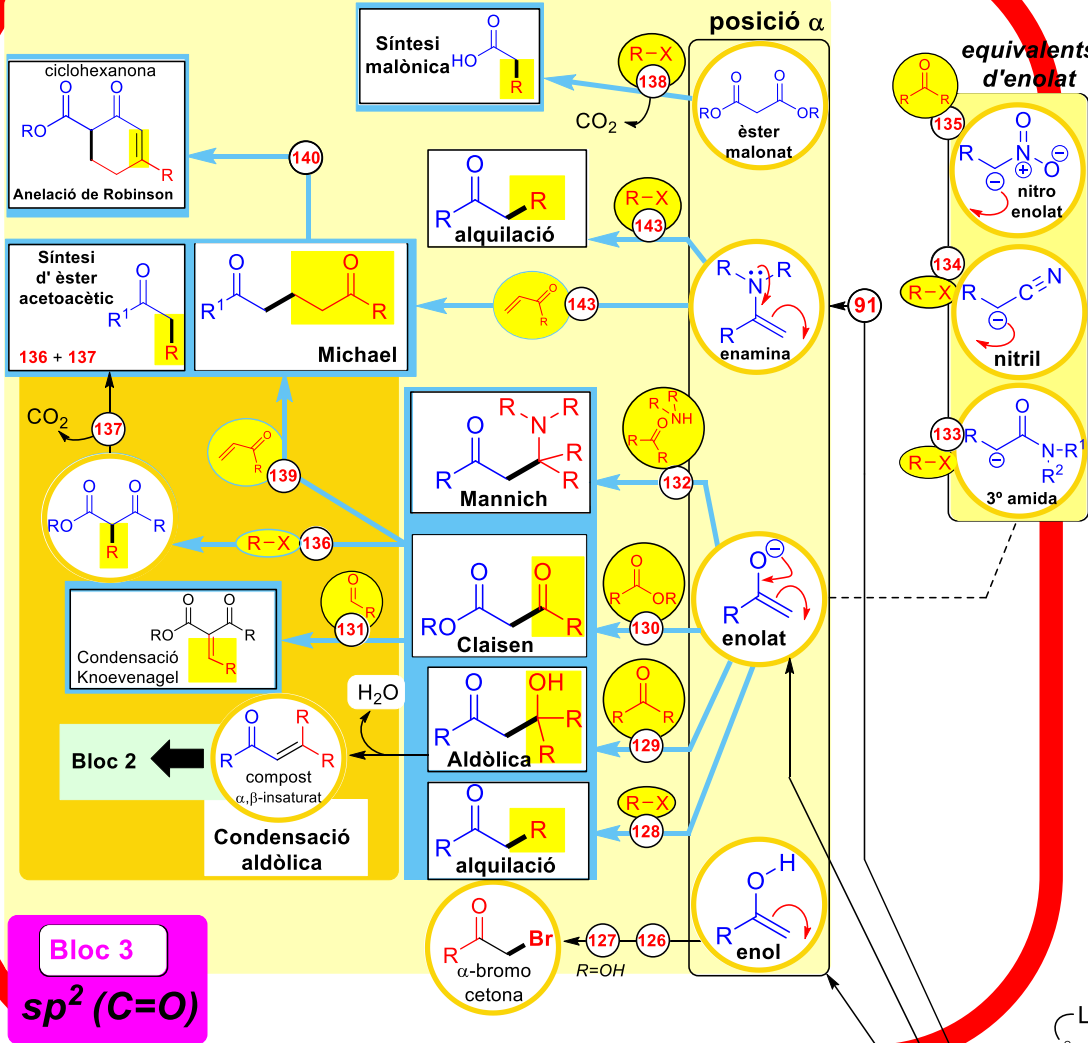
## Introducció

A les classes anteriors ens hem centrat en les reaccions que poden tenir lloc quan un nucleòfil ataca un grup carbonil:



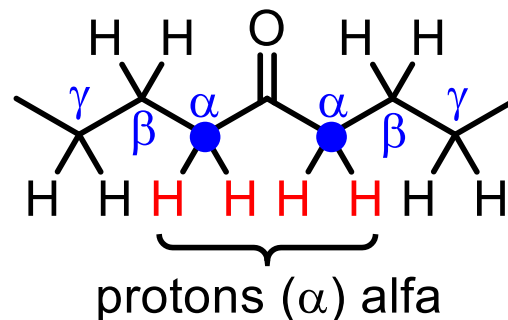
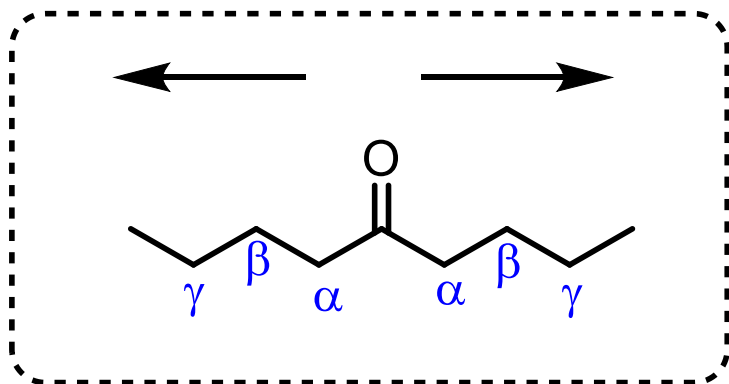
En aquesta classe ens fixem en canviar el paper d'un grup carbonil d'un electròfil a un nucleòfil i explorar la química que pot tenir lloc al carboni alfa ( $\alpha$ )

reactivitat en la posició  $\alpha$

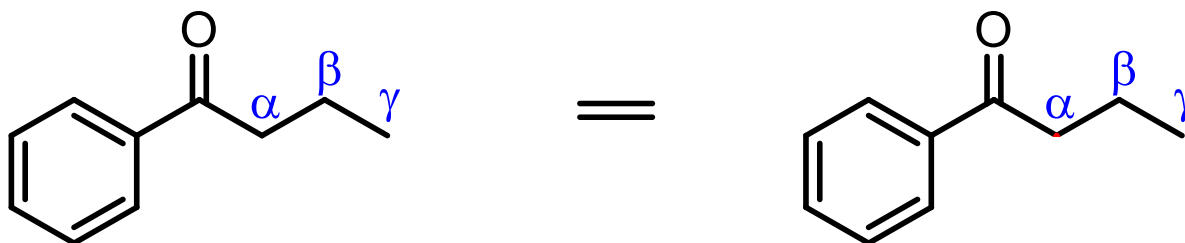


# Protons alfa: formació d'enols i enolats

- Anomenem això carboni alfa, perquè és l'àtom de carboni connectat directament al grup carbonil.
- Utilitzem l'alfabet grec per etiquetar els àtoms de carboni, allunyant-nos del grup carbonil, en qualsevol direcció:



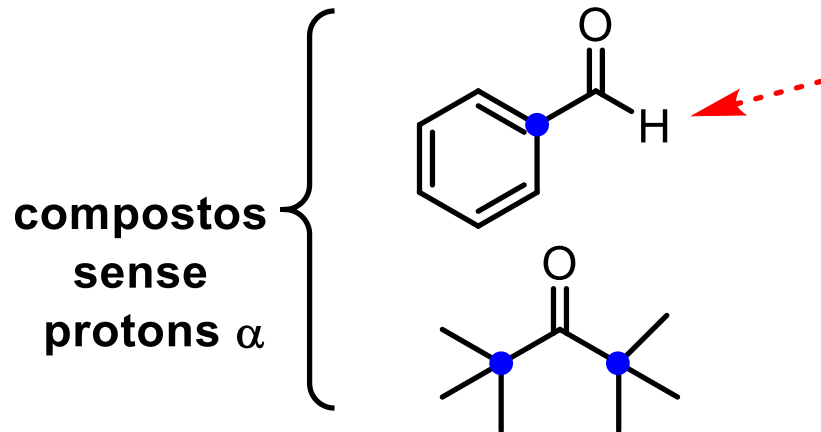
No sempre és obvi a partir d'un dibuix estàndard quants protons alfa hi ha, així que és una bona idea dibuixar-los.



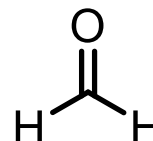
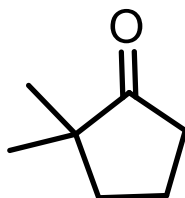
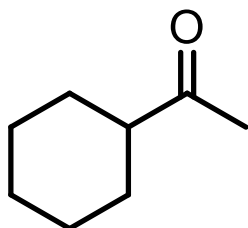
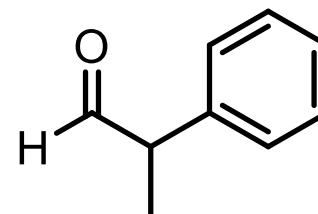
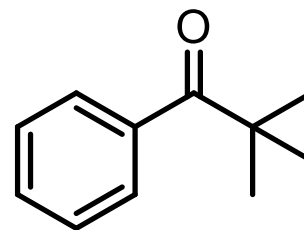
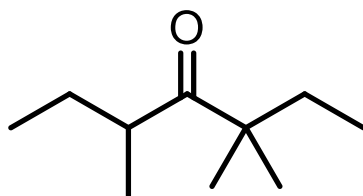
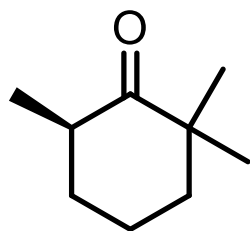
# Compostos carbonícs sense protons alfa

No tots els àtoms de carboni alfa tindran protons alfa.

Per exemple, tingueu en compte el compostos següents:

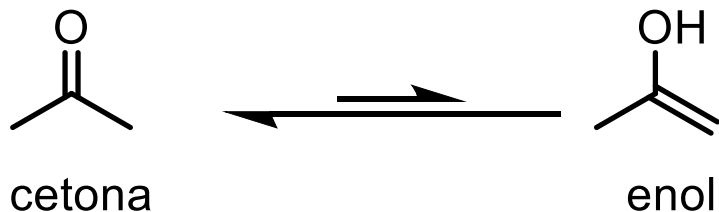


**PROBLEMES** Per a cadascun dels compostos següents, identifiqueu tots els protons alfa (és possible que alguns compostos no tinguin cap protó alfa).



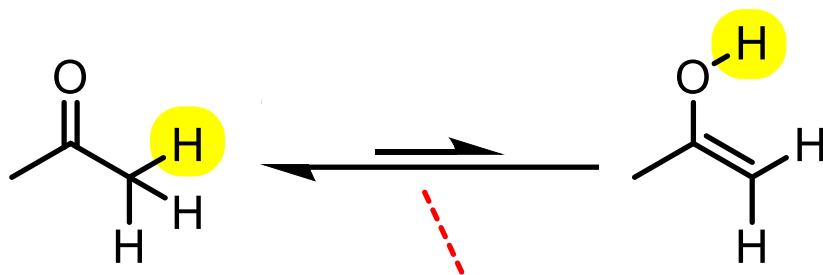
# Tautomerisme ceto-enol

Quan una cetona té un protó alfa, en presència d'àcid o de base, la cetona existeix en equilibri amb un altre compost anomenat **enol**



L'enllaç pi també es troba en una ubicació diferent.

La diferència clau està en la col·locació d'un sol protó.



compostos que difereixen entre si en situar només un protó = **tautòmers**.



**El tautomerisme ceto-enol NO és ressonància.**

- Els dos compostos mostrats anteriorment NO són dues representacions del mateix compost.
- De fet, són compostos diferents. Aquests dos compostos estan en equilibri entre si.

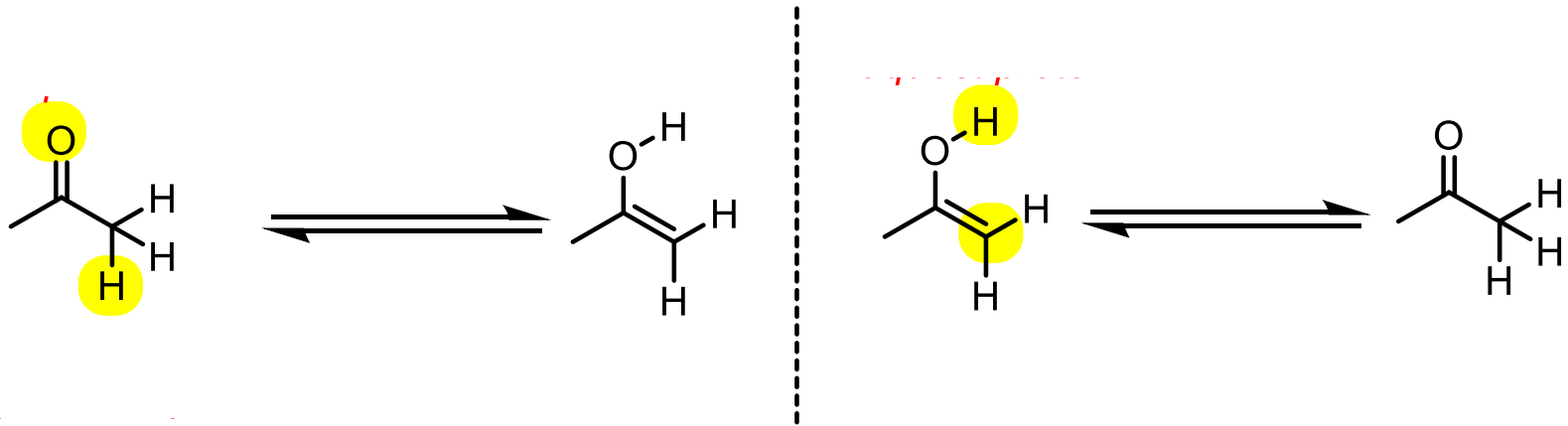


# Mecanisme per al tautomerisme ceto-enol

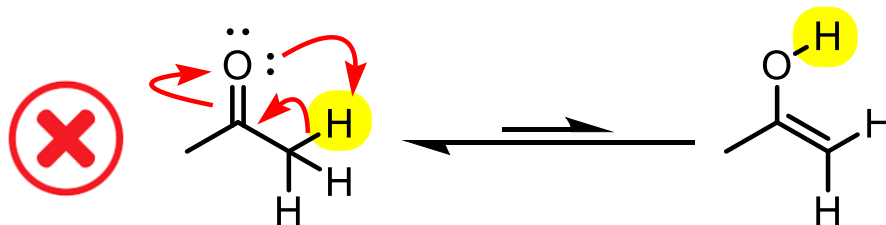
Hem dit que els compostos es tautomeritzaran en presència d'àcid o de base, per tant, haurem d'explorar dos mecanismes: un en condicions àcides i un en condicions bàsiques.

Vam veure que, per definició, els tautòmers difereixen en la posició d'un protó. Per tant, la conversió d'una cetona en enol requereix dos passos:

- 1) introduir un protó
- 2) eliminar un protó:

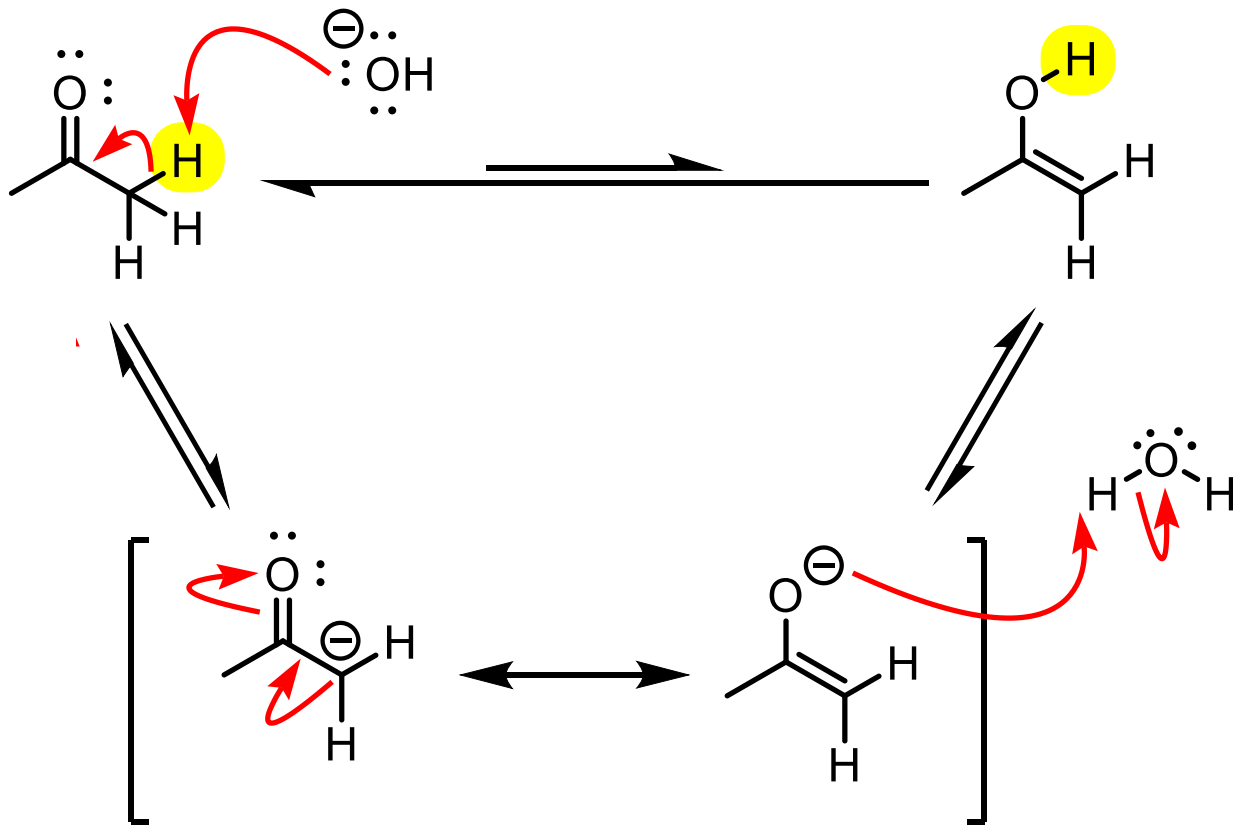


***no és possible una reacció intramolecular de transferència de protons*** perquè l'àtom d'oxigen està massa lluny (a l'espai) del protó que intenta eliminar:



# Mecanisme per al tautomerisme ceto-enol: en condicions bàsiques

En condicions bàsiques, el primer pas és la deprotonació.



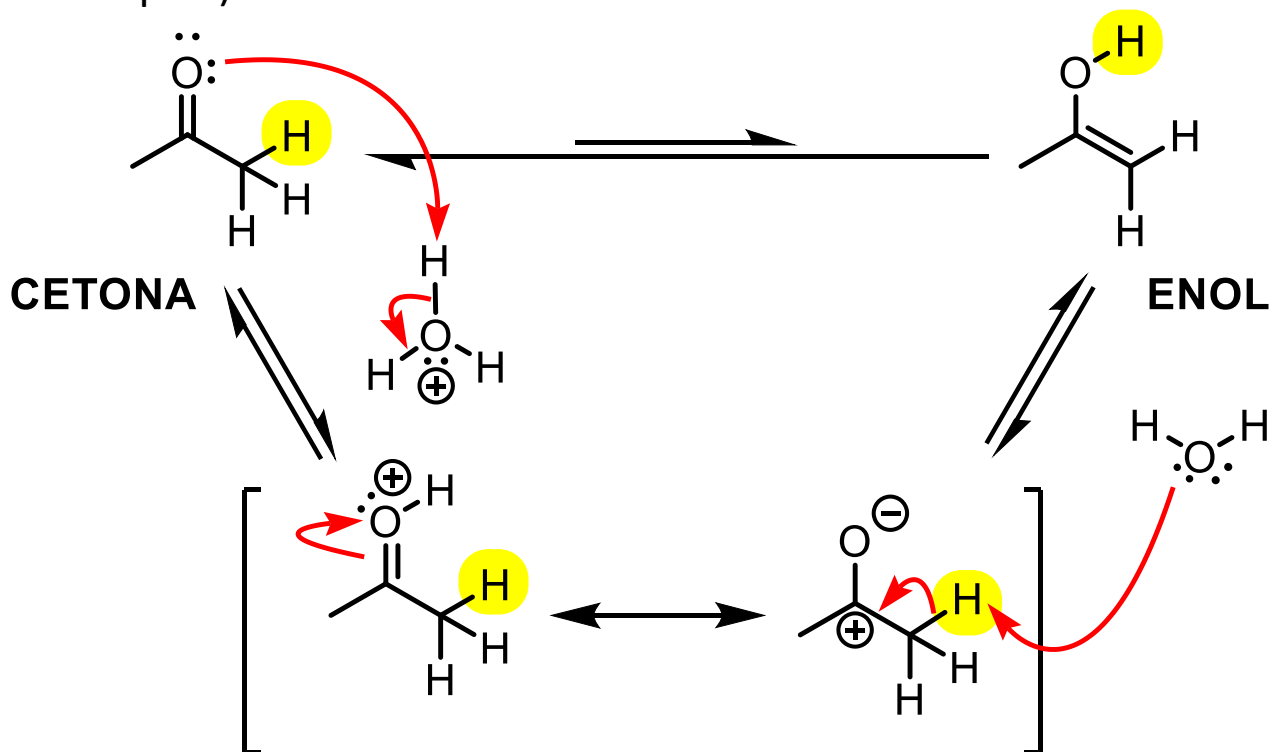
Fixeu-vos que hi ha un intermediari (per al qual hem de dibuixar estructures de ressonància), i aquest intermediari està carregat negativament: anomenem aquest intermediari un **enolat**.

# Mecanisme per al tautomerisme ceto-enol: en condicions àcides

Una vegada més, només hi ha dos passos aquí

Hi ha 2 estructures de ressonància, que estan carregades positivament.

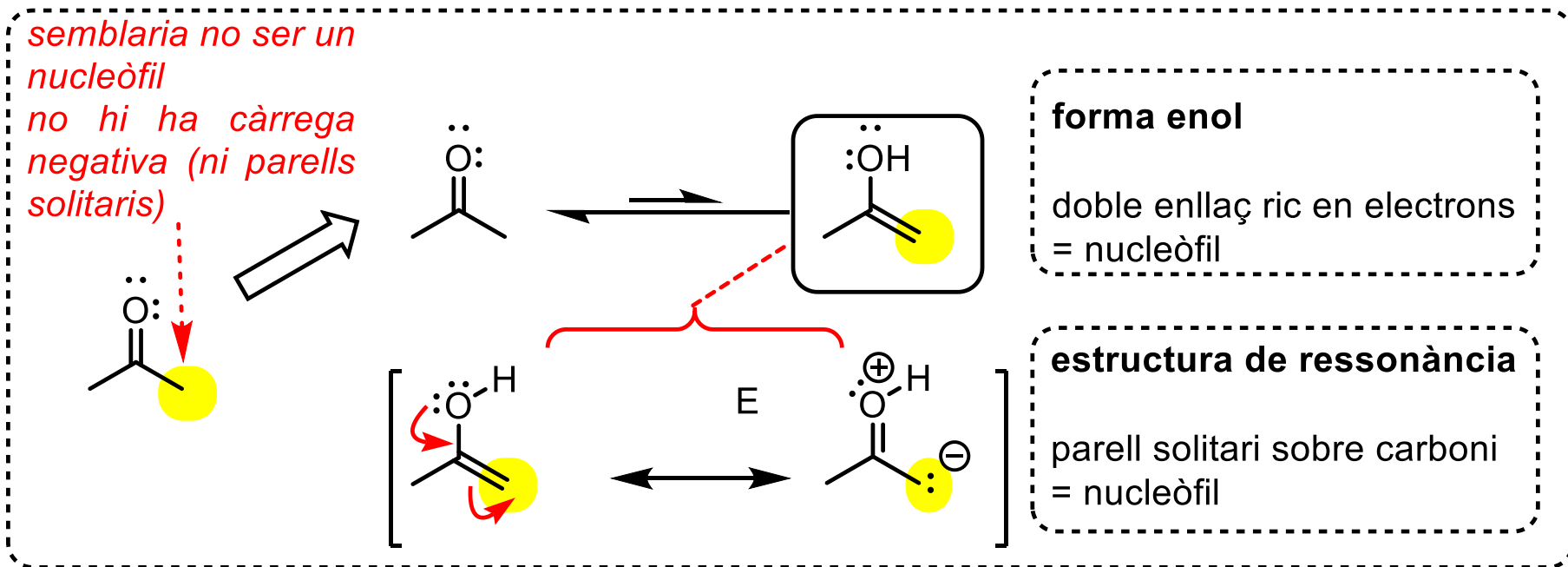
Aquesta és la diferència clau entre aquests dos mecanismes (condicions àcides vs. condicions bàsiques).



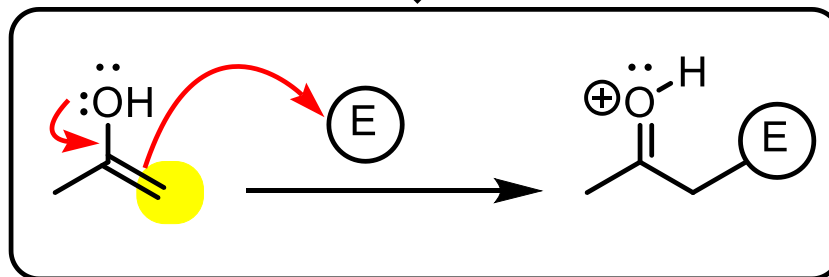
*En condicions àcides, primer es produeix la protonació, donant un intermediari carregat positivament, que és coherent amb les condicions àcides. Però en condicions bàsiques, la deprotonació es produeix primer, donant un intermediari carregat negativament, que és coherent amb les condicions bàsiques.*

# Reaccions relacionades amb enols

El carboni alfa no té un parell solitari ni un enllaç  $\pi$  que pugui funcionar com a centre nucleòfil.

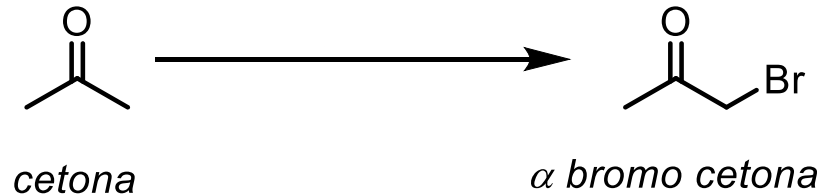


*el carboni alfa pot funcionar com a nucleòfil per atacar alguns electròfils:*

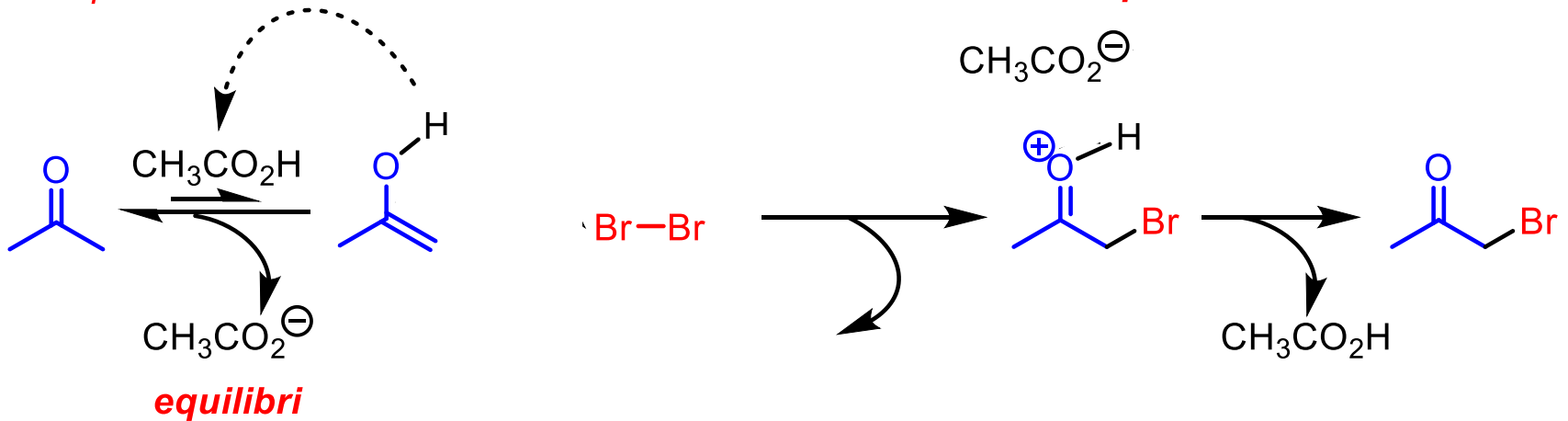


# Halogenació d'enols de cetona – un exemple de la reacció d'enols

La reacció de les cetones amb el brom en presència d'àcids acètics dona lloc a alfa bromo cetones.



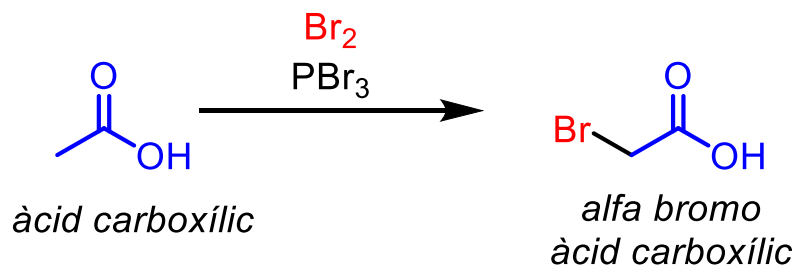
*Després que l'enol ataqüi l'electròfil, es restableix l'equilibri ceto-enol produint una mica més d'enol*



*Nota: l'àcid acètic té un proto alfa – però no hem de preocupar-nos que aquest àcid pateixi una halogenació perquè l'equilibri és a l'esquerra.*

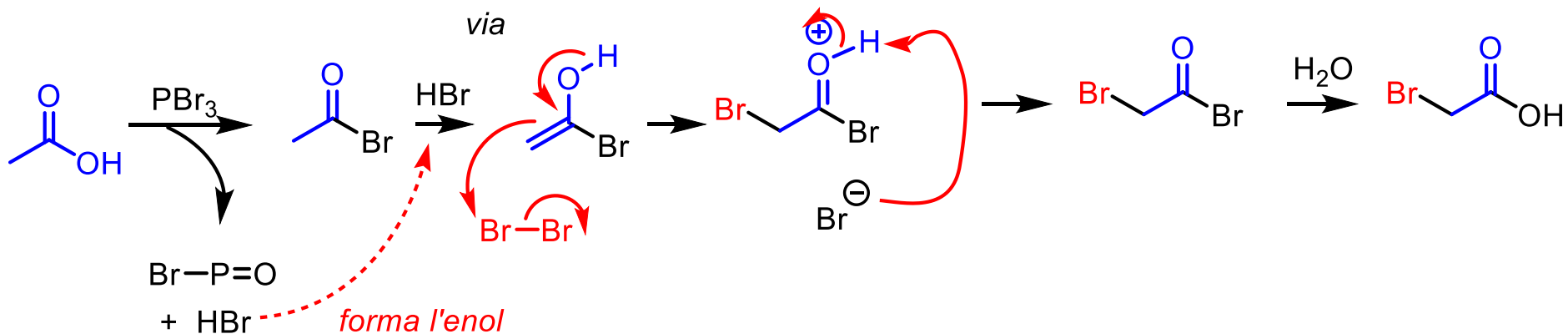
# Reacció de Hell-Volhard-Zelinsky

- Si volem afegir un halogen a la posició alfa d'un àcid carboxílic, caldrà alguns passos addicionals.
- Hem de convertir l'àcid a un bromur d'acil (amb  $\text{PBr}_3$ ) que condueix a la formació d'un enolate.

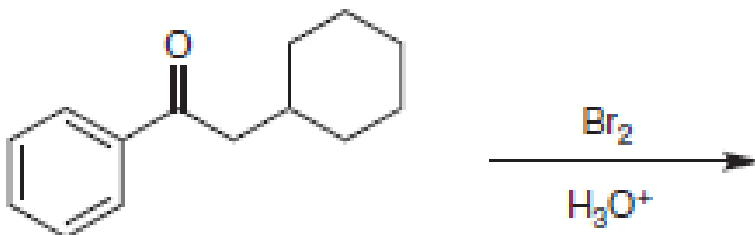
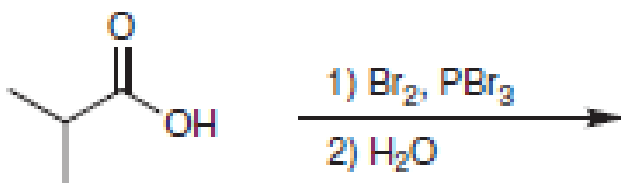
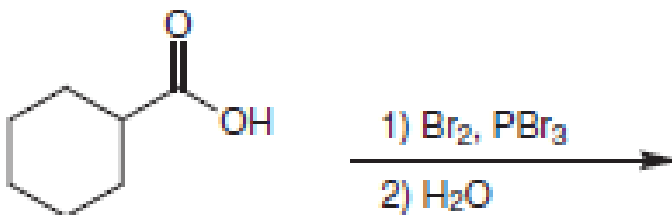
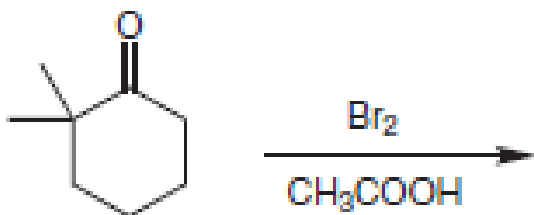


## Mecanisme

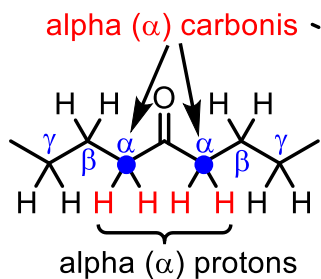
- Reacció de l'oxigen carbonílic amb el tribromur de fòsfor
- El bromur d'acil es tautomeritza a la forma enòlica (mitjançant l'HBr) que posteriorment ataca el brom per formar un halur d'acil.
- El bromur treu el protó per dona un alfa bromo bromur d'àcid.
- Al final la hidròlisi amb l'aigua produeix el producte final de l'àcid  $\alpha$ -bromo carboxílic.



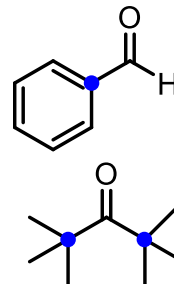
**PROBLEMES** Prediu els productes de cadascuna de les reaccions següents. Recordeu que només es pot halogenar una posició alfa que tingui protons.



# Resum Classe 3.08: Aldehids i cetones: Reaccions a la posició alfa

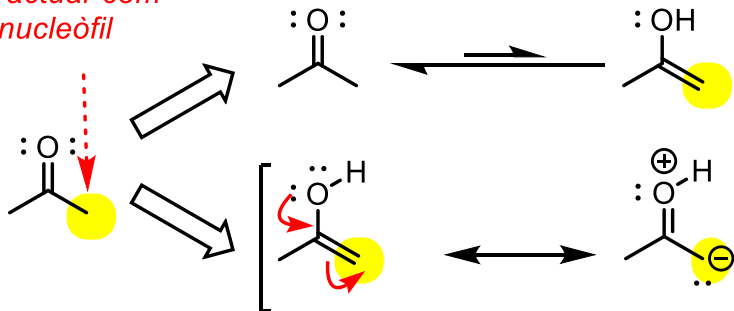


compostos sense protons  $\alpha$



pot actuar com un nucleòfil

perque?



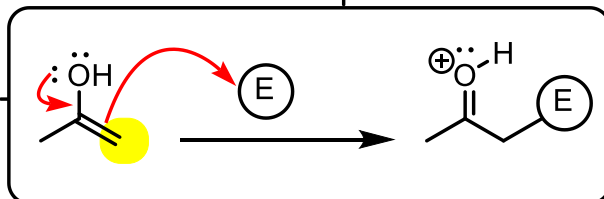
forma enol

doble enllaç ric en electrons = nucleòfil

estructura de ressonància

parell solitari sobre carboni = nucleòfil

formació del enol possible via condicions bàsiques o àcides



el carboni alfa pot funcionar com a nucleòfil per atacar alguns electròfils:

