

TEMA 11: aldehidos y cetonas.

Estructura d los compuestos carbonilicos.

El C y el O tienen hibridación sp^2 , x lo q están en el mismo plano q los 2 sustituyentes enlazados al C, formando un ángulo d 120° .

El O tiene 2 orbitales sp^2 con e- solitarios y es + electronegativo q el C, x lo q la nube electrónica pi está desplazada hacia el O. Esto produce q el C sea e-filo y q el O sea nucleofilo y ligeramente básico.

El grupo carbonilo posee 3 regiones reactivas: el O q reacciona con e-filos, el C q sufre el ataque d nucleofilos, y el proton ácido dl C en alfa al Cnilo.

Preparación d aldehidos y cetonas.

-Oxidación d alcoholes: se usan reactivos d Cr(VI) como CrO_3 , $Cr_2O_7K_2$ o $Cr_2O_7Na_2$ en medio ácido y agua. D esta forma un alcohol 2° se transforma en una cetona, y d un alcohol 1° se obtiene un aldehido q en presencia d agua se sobreoxida a ácido, x lo q xa obtener el aldehido se usa el clorocromato d piridinio (PCC).

-Hidratación d un triple enlace: usando un cata d Hg^{2+} se obtiene un enol q se transforma mayoritariamente en una cetona.

Reacciones d adición al grupo carbonilo.

-Hidrogenación: se puede hacer selectivamente usando baja T° y presión, y cata d Pt, se hidrogena el doble enlace q no pertenece al Cnilo; a altas T° y presiones, y usando el Ni-Raney se hidrogena (se reduce) el Cnilo y se obtiene un alcohol.

-Adiciones con reactivos iónicos: 1° se produce el ataque dl nucleofilo y luego ocurre la protonación dl O. Con nucleofilos iónicos suaves las adiciones son reversibles. Con hidruros y organometálicos las adiciones son irreversibles.

-Adiciones en medio ácido: 1° se protona el O y luego ataca el nucleofilo.

-Adición d H_2O : es una reacción q puede estar catalizada x ácido o x base, y da lugar a dioles geminales (2 -OH sobre el mismo C).

En catálisis básica se une un -OH al C carbonílico y luego se protona el O.

Si la catálisis es ácida se protona el O, luego se hidrata el doble enlace xa después perder un H, quedando d esta forma el diol geminal.

-Adición d alcoholes: se adicionan x un mecanismo similar al d la adición d agua en medio ácido, y se forman hemiacetales. Si hay exceso d alcohol se producirá una eliminación-adición en la q se formará un acetal.

-Adición d organometálicos: los organometálicos son nucleofilos fuertes q producen adiciones no reversibles, muy importantes x la formación d enlaces C-C.

-Adición d cianuro:

-Adición de amoníaco y derivados: es similar a la adición de agua. En aminas 1.ª se pierde una molécula de agua y se forma un doble enlace, obteniéndose la imina.

Iones enolatos.

La **acidez** de aldehídos y cetonas es mayor que la de los etinos, pero menores que las de los alcoholes. El producto final de la reacción de un compuesto **carbonílico** con una **base** (KH, LDA) es el **ion enolato**, que tiene forma **resonante**.

Reactividad de enolatos.

Los enolatos producidos por **aldehídos** son muy inestables y **reactivos**, ya que el **C** y el **O** tienen carácter **nucleófilo** y pueden reaccionar con π -filos (si el π -filo es un H^+ reacciona preferentemente con el O, si es un haluro de alquilo reacciona con el C). Se puede dar el problema de la dialquilación.

En las **cetonas**, sus **C en alfa** son susceptibles de ser **alquilados** (usando LDA) y dan lugar a compuestos diferentes.

Tautomeria ceto-enólica.

Un **enol** y su forma carbonílica (**cetona**) correspondientes se encuentran en un **equilibrio** catalizado por ácido o por base. La forma **cetónica predominante** ya que las formas enólicas son muy inestables.

Reducciones de aldehídos y cetonas.

La reducción de compuestos carbonílicos da lugar a **alcoholes** y se realiza mediante **hidruros**, que producen la reducción del carbonilo hasta formar un alcohol.

El **$LiAlH_4$** (hidruro de Al y Li) es **+ reactivo** que el **$NaBH_4$** (que no reduce ácidos) pero puede reducir **ácidos** hasta formar **alcoholes**.