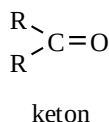
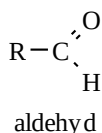


Reakcje związków karbonylowych

Maria Burgiel

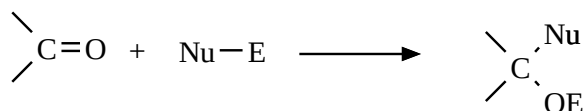
Związki zawierające grupę C=O nazywamy związkami karbonyłowymi. Do najprostszych związków karbonylowych należą aldehydy, w których grupa C=O jest połączona z jedną grupą alifatyczną lub aromatyczną i atomem wodoru oraz ketony zawierające dwie grupy (alifatyczne, aromatyczne lub alifatyczno-aromatyczne).



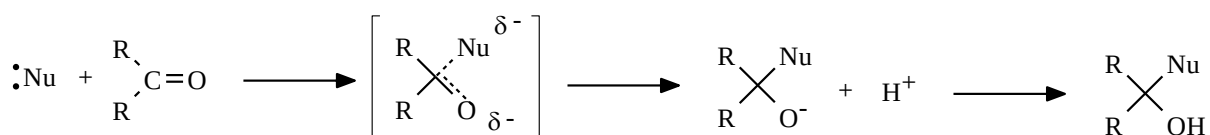
Obecność atomu wodoru przy węglu karbonylowym w aldehydach powoduje różnice reaktywności między aldehydami i ketonami. Aldehydy są bardziej reaktywne niż ketony np. w reakcjach addycji nukleofilowej charakterystycznej dla związków karbonylowych oraz łatwiej niż ketony ulegają reakcji utleniania.

Karbonylowy atom węgla ma hybrydyzację sp^2 wynika z tego jego płaska budowa przestrzenna. Elektrony karbonylowego wiązania podwójnego wiążą ze sobą atomy o różnej elektroujemności, dlatego chmura elektronów π jest silnie przyciągana w kierunku bardziej elektroujemnego atomu tlenu, który ma nadmiar elektronów, a atom węgla grupy karbonylowej wykazuje deficyt elektronów.

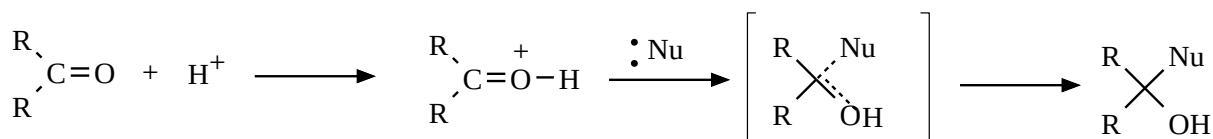
Grupa karbonylowa odznacza się dużą reaktywnością. Większość reakcji nasyconych aldehydów i ketonów odbywa się w jej obrębie, albo przy sąsiadujących z nią atomach węgla. Dla grupy karbonylowej charakterystyczne są reakcje przyłączenia przebiegające wg schematu.



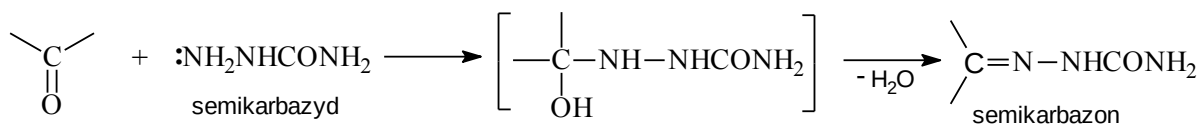
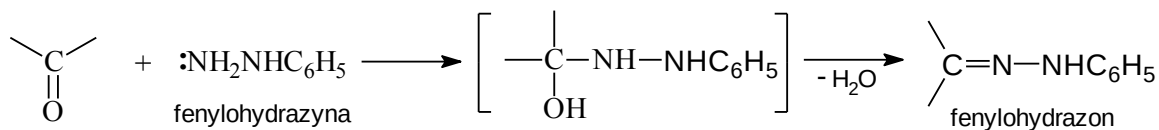
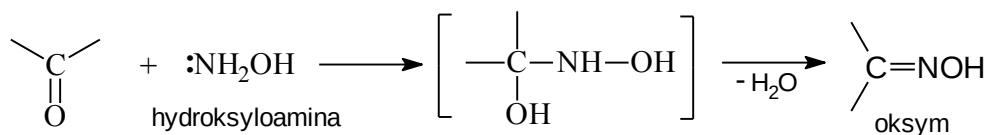
Reakcje nukleofilowe przyłączania są katalizowane przez zasady i kwasy. W środowisku zasadowym pierwszym etapem jest przyłączenie czynnika nukleofilowego do atomu węgla, a następnie przyłączenie protonu lub innego jonu dodatniego do atomu tlenu.



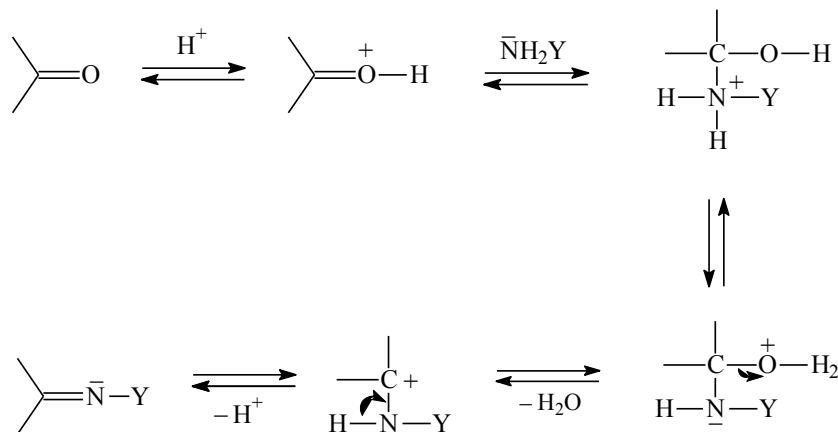
W środowisku kwaśnym następuje przyłączenie protonu lub kwasu Lewisa do atomu tlenu, dzięki czemu karbonylowy atom węgla jest bardziej podatny na atak czynnika nukleofilowego.



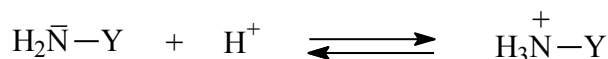
Przykładem addycji nukleofilowej jest reakcja pochodnych amoniaku typu $\text{H}_2\text{N}-\text{Y}$ z karbonylowym atomem węgla. W wyniku tej reakcji powstają związki w których, karbonylowy atom tlenu zostaje zastąpiony atomem azotu. Reakcja ta przebiega według wspólnego mechanizmu addycji-eliminacji.



Są to reakcje katalizowane przez kwasy, polegające na nukleofilowym przyłączeniu związku azotowego do karbonylowego atomu węgla, po czym następuje odłączenie wody.



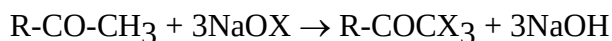
Najwolniejszym etapem decydującym o szybkości reakcji jest powstanie wiązania C-N. Etap ten zależy od kwasowości środowiska. Wzrost stężenia jonów wodorowych aktywuje związek karbonylowy, ale powoduje zmniejszenie stężenia wolnej zasady azotowej wg równowagi:

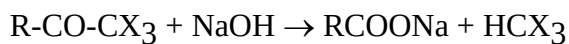


W rezultacie reakcje grupy karbonylowej z pochodnymi amoniaku przebiegają najszybciej przy pewnym optymalnym stężeniu pH, przy którym stężenie protonowanej formy związku karbonylowego jest już dostatecznie duże, a jednocześnie w roztworze znajduje się jeszcze wystarczająca ilość cząsteczek wolnej zasady.

Inną reakcją zachodzącą na grupie karbonylowej jest reakcja utleniania. Jest to reakcja, która odróżnia aldehydy od ketonów. Utlenianie aldehydów zachodzi łatwo, nawet pod wpływem tlenu atmosferycznego i prowadzi do powstawania kwasów karboksylowych. Reakcja zachodzi na wiązaniu C-H w grupie aldehydowej. Najczęściej stosowanymi utleniaczami są Ag_2O , CuO lub H_2O_2 , a w przypadku, gdy nie ma obawy reakcji utleniania w innych częściach cząsteczki można stosować silne utleniacze np. KMnO_4 . Do utleniania grupy karbonylowej stosowany bywa również brom i związki chromu sześciowartościowego.

Brak atomu wodoru przy karbonylowym atomie węgla w ketonach nie pozwala na utlenianie ketonu do kwasu bez naruszenia szkieletu węglowego. Pod wpływem bardzo silnych utleniaczy następuje rozerwanie wiązań C-C przy grupie karbonylowej i powstają kwasy karboksylowe o skróconych łańcuchach węglowych. Wyjątkiem jest tu reakcja haloformowa, która przebiega łatwo i polega na utlenianiu metyloketonów podchlorynem, podbrominem lub podjodynem sodu.

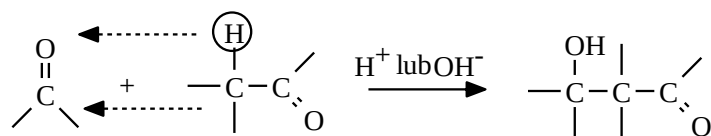




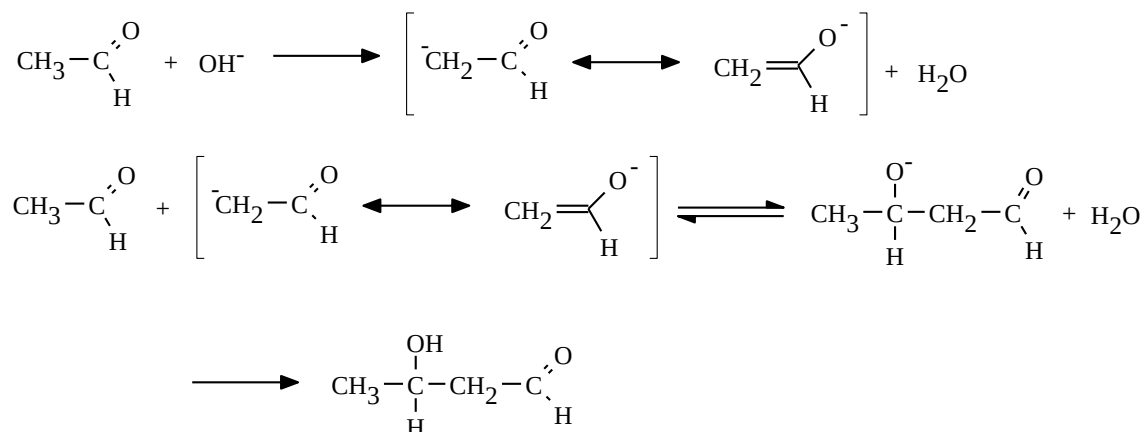
X= Cl, Br, I

Jeśli X=I to produktem jest jodoform, stały krystaliczny produkt. Reakcja ta jest reakcją charakterystyczną dla związków zawierających ugrupowanie $\text{CH}_3\text{CO-}$ i jest wykorzystywana w analizie jakościowej.

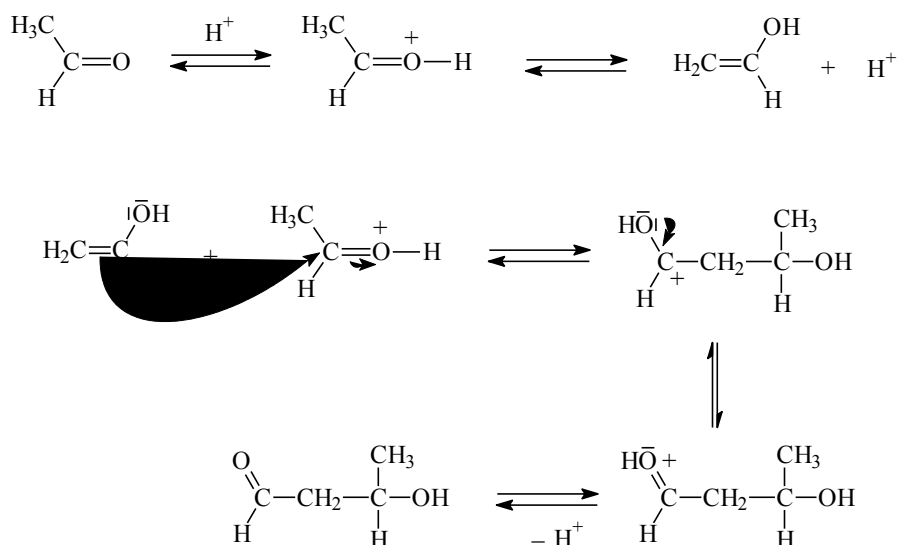
Bardzo ważną reakcją, której ulegają aldehydy i ketony jest reakcja kondensacji aldolowej. Przebiega ona wg następującego schematu.



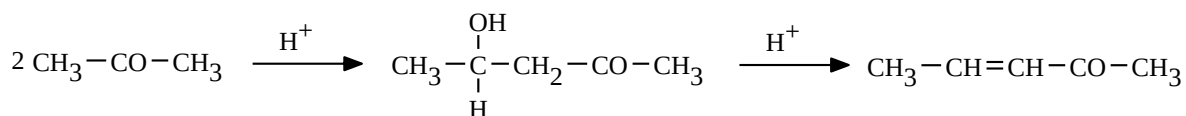
Produktami kondensacji aldolowej są związki β -hydroksykarbonyłowe. Jest to reakcja nukleofilowego przyłączania anionów enolanowych lub enoli do grupy karbonyłowej. Reakcja ta jest katalizowana przez zasady, lub kwasy, ich rola polega na przekształcaniu aldehydów i ketonów w reaktywne aniony enolowe lub enole, które reagują z grupą karbonylową. Mechanizm reakcji w środowisku zasadowym jest następujący.



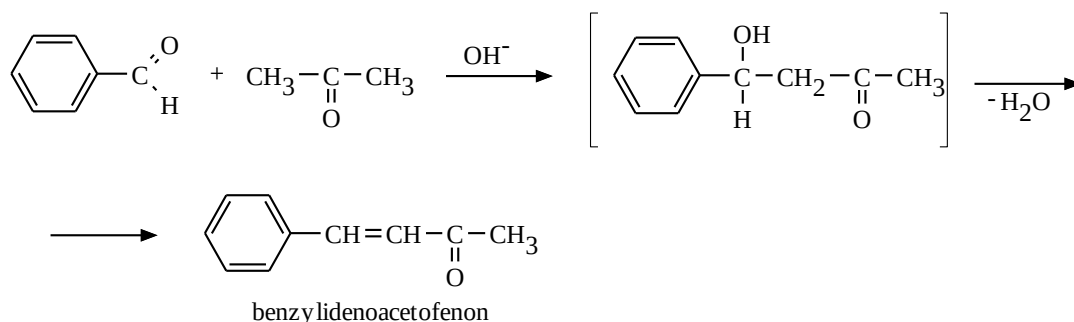
W środowisku kwasowym najważniejszym etapem kondensacji aldolowej jest reakcja enolu z protonowaną grupą karbonylową.



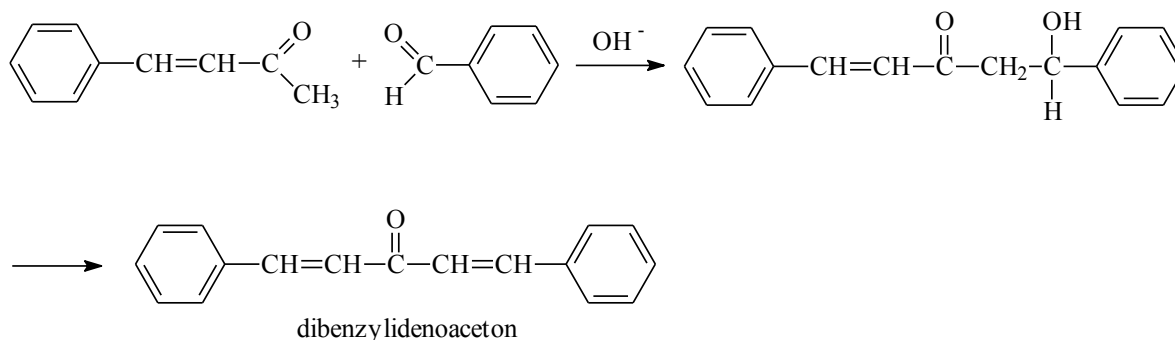
Aldehydy ulegają łatwo reakcji kondensacji aldolowej, natomiast w przypadku ketonów, równowaga jest przesunięta w kierunku substratów. Kondensację ketonów przeprowadza się najczęściej w środowisku kwasowym, ale w tych warunkach następuje dalsza reakcja polegająca na dehydratacji hydroksyketonów do nienasyconych ketonów.



Kondensacji aldolowej mogą ulegać tylko aldehydy i ketony, które mają atom wodoru w pozycji α , czyli są zdolne do utworzenia formy enolowej. Okazuje się jednak, że warunek ten musi spełniać tylko jedna z dwóch cząsteczek, są więc możliwe reakcje kondensacji aldolowej polegające na reakcji enoli z grupami karbonyłowymi aldehydów i ketonów niezdolnych do enolizacji. Np. w reakcji aldehydu benzoesowego z acetonem otrzymujemy nienasycony keton, który powstaje przez dehydratację nietrwałego hydroksyketonu.

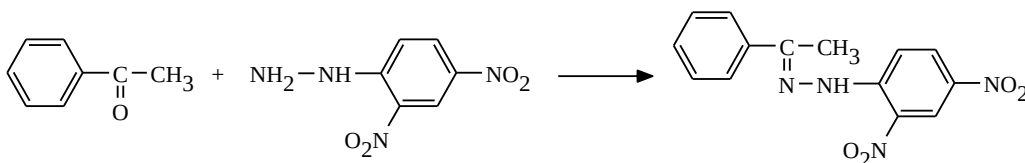


Obecność atomów wodoru przy węglu α powoduje, że z benzylidenoacetone może reagować następna cząsteczka aldehydu benzoesowego.



Kondensacja aldolowa i różne podobne reakcje oparte na przyłączeniu enoli i anionów enolanowych do grupy karbonylowej znajduje szerokie zastosowanie w syntezie organicznej.

2,4-Dinitrofenylohydrazon acetofenonu



Odczynniki:

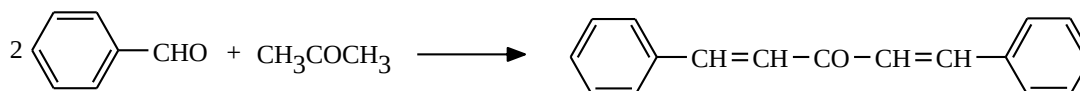
2,4-dinitrofenylohydrazyna	2,0 g (0,01 m)
acetofenon	2,5 g (2,4 cm ³ , d = 1,03 g/cm ³ , 0,02 m)
stęż. kwas siarkowy (VI)	10 cm ³
etanol	70 cm ³

Aparatura:

kolba stożkowa 100 cm³
łaźnia wodna
dwie zlewki 100 cm³
zestaw do sączenia

W kolbie stożkowej o poj. 100 cm³ umieszcza się 2,0 g 2,4-dinitrofenylohydrazyny i dodaje 10 cm³ stężonego kwasu siarkowego, a następnie kroplami 15 cm³ wody, mieszając aż do całkowitego rozpuszczenia. Do ciepłego roztworu dodaje się 50 cm³ etanolu. W zlewce rozpuszcza się 2,5 g acetofenonu w 20 cm³ etanolu, po czym dodaje się świeżo przygotowany roztwór 2,4-dinitrofenylohydrazyny. Jeżeli osad nie wydzieli się natychmiast, całość ogrzewa się do wrzenia na łaźni wodnej przez 2-5 min. i odstawia się do krystalizacji. Osad odsącza się na lejku Büchnera. Otrzymuje się pomarańczowy drobnokrystaliczny osad o t.t. 250 °C. Wydajność 4-5 g,

Dibenzylidenoaceton.



Odczynniki:

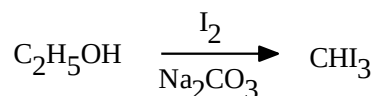
aldehyd benzoesowy	3,1 cm ³ (3,2 g, 0,03 m)
aceton	1,1 cm ³ (0,9 g, 0,015 m)
etanol	
wodorotlenek sodu	2,8 g

Aparatura:

kolba stożkowa o poj. 150 cm³
mieszadło magnetyczne
krystalizator z lodem
termometr
zestaw do sączenia

Do zlewki lub kolby stożkowej z szeroką szyją o poj. 150 cm³, ustawionej w łaźni lodowej na mieszadle magnetycznym, wlewa się roztwór NaOH w 30 cm³ wody i 28 cm³ etanolu. Następnie energicznie mieszając, dodaje się do roztworu połowę uprzednio przygotowanej mieszaniny: świeżo przedestylowanego aldehydu benzoesowego i acetonu. Po upływie 15 min. wlewa się drugą połowę utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej w granicach 20-25^o C i miesza jeszcze przez 0,5 godz. Jasnożółty, kłaczkowaty osad odsącza się na lejku Büchnera, przemywa zimną wodą, aż do obojętnego odczynu przesącza i suszy na powietrzu. Surowy produkt krystalizuje się z etanolu. Wydajność 3,2 g, tt. 112 °C.

Jodoform.



Odczynniki:

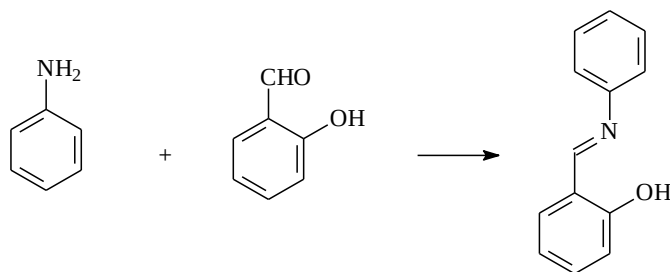
węglan sodu	10 g (0,1 m)
jod	5 g (0,02 m)
etanol	6,5 cm ³ (5,2 g, 0,11 m)

Aparatura:

kolba stożkowa 150 cm³
łaźnia wodna
termometr

Do roztworu węglanu sodu w 50 cm³ wody, umieszczonego w kolbie stożkowej o poj. 150 cm³, dodaje się 6,5 cm³ etanolu i ogrzewa na łaźni wodnej do temp. 70 °C. Wówczas dodaje się małymi porcjami sproszkowany jod, wstrząsając przy tym kolbą. Z początku jod rozpuszcza się zabarwiając roztwór na czerwonożółto, po czym barwa ta znika. Po dodaniu całej ilości jodu i gdy roztwór stanie się bezbarwny, kolbę chłodzi się. Wydzielony jodoform odsącza się na lejku Büchnera i przemywa wodą do zaniku reakcji na chlorowce. W tym celu do 1 cm³ przesącza dodaje się roztwór AgNO₃. Pojawienie się osadu świadczy o obecności jonów I⁻. Osad jodoformu suszy się chroniąc od światła. Krystalizację przeprowadza się z etanolu, otrzymując jasnożółte blaszki o tt. 120 °C. Wydajność ok. 4,5 g (55%).

N-(o-hydroksybenzylideno)anilina



Odczynniki:

aldehyd salicylowy	2,5 g (2,2 cm ³ , 0,02 m)
anilina	1,86 g (1,8 cm ³ , d = 1.022 g/cm ³ , 0,02 m)
metanol	25 cm ³
etanol	

Aparatura:

kolba okrągłodenna dwuszyjna o poj. 250 cm³
mieszadło magnetyczne
wkrapłacz
zestaw do sączenia

W kolbie okrągłodennej dwuszyjnej zaopatrzonej w wkrapłacz, ustawionej na mieszadło magnetyczne, sporządza się roztwór aniliny w 20 cm³ metanolu. Następnie, mieszając wkrapla się w temp. pokojowej aldehyd salicylowy. Wkrapłacz spłukuje się ok. 2 cm³ metanolu i roztwór ten także wkrapla się do mieszaniny. Po 10 min. mieszania krystalizuje żółty osad, który należy odsączyć na lejku Büchnera i przemyć 3 cm³ oziębionego metanolu. Po krystalizacji z etanolu otrzymuje się 3,9 g produktu w postaci żółtych igieł, o tt. 49-51 °C.