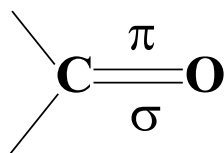
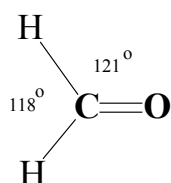




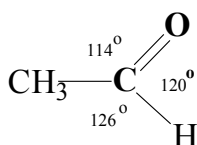
GRUPA KARBONYLOWA - budowa płaska



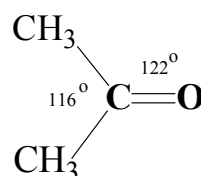
Kąty między wiązaniami



FORMALDEHYD
metanal

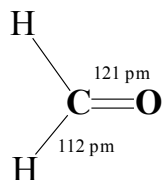


ACETALDEHYD
etanal

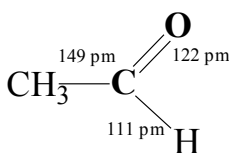


ACETON
propanon

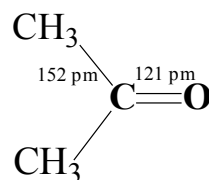
Długości wiązań



FORMALDEHYD
metanal

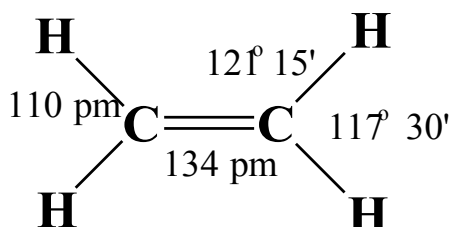


ACETALDEHYD
etanal



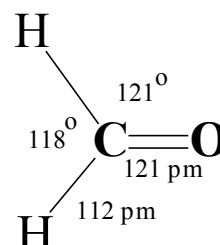
ACETON
propanon

PORÓWNIANIE Z ALKENAMI



Energia wiązania σ (C-C): 398 kJ/mol
Energia wiązania π : 285 kJ/mol

Energia wiązania podw (C=C) 683 kJ/mol

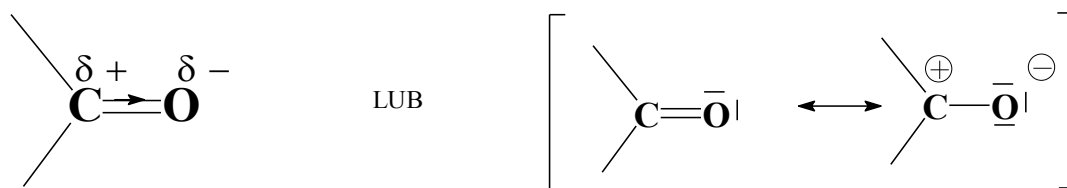


Energia wiązania σ (C-O): 358 kJ/mol
Energia wiązania π : 387 kJ/mol

Energia wiązania podw.(C=O) 745 kJ/mol

Energia wiązania C=O : 745 kJ/mol

Grupa karbonylowa jest spolaryzowana (na skutek różnicy elektroujemności atomów: węgla i tlenu). Fakt ten ilustruje się w dwojaki sposób:



Na **karbonylowym atomie węgla** istnieje zatem DEFICYT ELEKTRONOWY, co powoduje, że atom ten wykazuje **powinowactwo** do CZYNNIKÓW NUKLEOFILOWYCH.

Na **atomie tlenu** występuje cząstkowy ładunek ujemny i może on ulegać protonowaniu.

Aldehydy i ketony zatem ulegają różnorodnym reakcjom addycji, które mogą przebiegać w środowisku zasadowym bądź są katalizowane kwasem. Kataliza ta polega na protonowaniu atomu tlenu, co prowadzi do zwiększenia cząstkowego ładunku dodatniego na karbonylowym atomie węgla.

Z porównania momentów dipolowych alkoholi oraz związków karbonylowych wynika, że deficyt elektronów na atomie węgla sp^2 w **aldehidach i ketonach** jest ZNACZĄCO WYŻSZY niż deficyt elektronów na atomie węgla sp^3 w **alkoholach**. Przyjmując długości wiązań:

142 pm dla wiązania C–O

oraz

121 pm dla wiązania C=O

oraz wartości momentów dipolowych:

1,69 D dla metanolu

oraz

2,35 D dla formaldehydu:

można wyliczyć **przybliżone wartości** (nie uwzględnia się tutaj udziałów wiązań C–H) **cząstkowych ładunków dodatnich** na atomach węgla w każdym z powyższych związków (metanolu i formaldehydu):



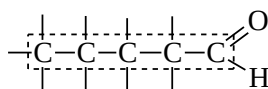
Uwaga: podane wyżej wartości stanowią **ułamek ładunku elementarnego** (ładunku protonu).

Aldehydy i ketony

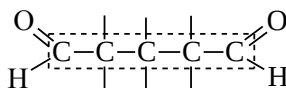
Nomenklatura aldehydów

I system nazewnictwa

(szkielet węglowy odpowiadający podstawie nazwy zawiera atom węgla grupy karboksylowej). Do nazwy węglowodoru odpowiadającego szkieletowi węglowemu dodaje się końcówkę **-al** lub **-odial**



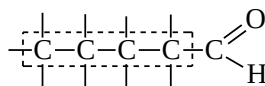
al
nazwa węglowodoru



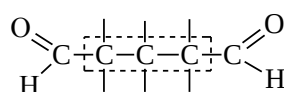
odial
nazwa węglowodoru

II system nazewnictwa

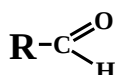
(szkielet węglowy odpowiadający podstawie nazwy nie zawiera atomu węgla grupy karboksylowej). Do nazwy węglowodoru odpowiadającego szkieletowi węglowemu dodaje się końcówkę **-okarboaldehyd**, **-odikarboaldehyd**, ... itd. oraz lokanty grup aldehydowych



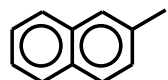
okarboaldehyd
nazwa węglowodoru



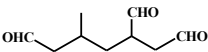
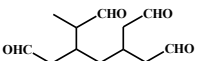
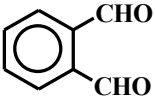
odikarboaldehyd
nazwa węglowodoru



Związki z jedną grupą aldehydową

R	I SYSTEM NAZEWNICTWA	II SYSTEM NAZEWNICTWA	Nazwa ZWYCZAJOWA (Nazwa poch. od grupy acylowej)
H-	Metanal	-	Aldehyd MRÓWKOWY (Formaldehyd)
CH ₃ -	Etanal	Metan okarboaldehyd	Aldehyd OCTOWY (Acetaldehyd)
C ₂ H ₅ -	Propanal	Etan okarboaldehyd	Aldehyd PROPIONOWY (Propionaldehyd)
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	Butanal	propano-1- karboaldehyd	Aldehyd MASŁOWY (Butyraldehyd)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ -	2-metylopropanal	propano-2- karboaldehyd	Aldehyd IZOMASŁOWY
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Pentanal	butano-1- karboaldehyd	Aldehyd WALERIANOWY
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$ -	-	Cyklopentan okarboaldehyd	-
	-	Benzen okarboaldehyd	Aldehyd BENZOESOWY (Benzaldehyd)
CH ₃ - 	-	4-metylobenzeno- karboaldehyd	Aldehyd p-TOLUILOWY
	-	naftaleno-2- karboaldehyd	Aldehyd 2-NAFTOESOWY
CH ₂ =CH-	prop-2-enal	Eten okarboaldehyd	AKROLEINA
CH ₂ =CH-CH ₂ -	but-3-enal	prop-2-eno-1- karboaldehyd	Aldehyd IZOKROTONOWY

Związki z wieloma grupami aldehydowymi

	I SYSTEM NAZEWNICTWA	II SYSTEM NAZEWNICTWA	Nazwa ZWYCZAJOWA
OHC-CHO	Etanodial	-	GLIOKSAL
OHCCH₂CHO	Propanodial	metanodialkarboaldehyd	Aldehyd MALONOWY
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CHO} \\ \\ \text{CH}_2\text{---CHO} \end{array}$	Butanodial	etano-1,2-dikarboaldehyd	Aldehyd BURSZTYNOWY
$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ / \quad \backslash \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \backslash \quad / \\ \text{CHO} \end{array}$	Pentanodial	propano-1,3-dikarboaldehyd	Aldehyd GLUTAROWY
$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ / \quad \backslash \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \backslash \quad / \\ \text{CHO} \end{array}$	Heksanodial	butano-1,4-dikarboaldehyd	Aldehyd ADYPINOWY
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CHO} \\ \backslash \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{CHO} \end{array}$	(Z)-but-2-enodial	(Z)-eteno-1,2-dikarboaldehyd	Aldehyd MALEINOWY
	3-formylo-5-metylo-heptanodial	4-metylo-pentano-1,2,5-trikarboaldehyd	-
	3,5-bis(formylometylo)- 2-metyloheptanodial	3,5-bis(2-oksoetylo)heksano-1,5-dikarboaldehyd	-
	-	benzeno-1,3-dikarboaldehyd	Aldehyd FTALOWY



Nomenklatura ketonów

1. Nomenklatura podstawnikowa:

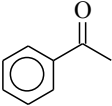
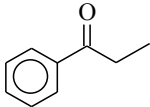
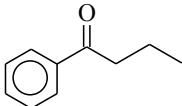
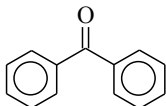
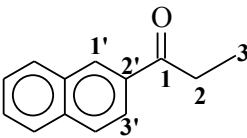
Obecność grupy ketonowej (karbonylowej) uwidacznia się w nazwie w postaci przyrostka **-on** (w przypadku jednej grupy karbonylowej przy najdłuższym łańcuchu lub wybranym szkielecie węglowym), **-dion** – w przypadku dwóch grup karbonylowych, **-trion** – w przypadku trzech, itd.... Przyrostek ten dodaje się do nazwy węglowodoru odpowiadającego najdłuższemu łańcuchowi lub wybranemu szkieletowi węglowemu wraz z odpowiednimi lokantami. W przypadku, gdy grupa ketonowa nie jest grupą główną, wyszczególnia się ją w nazwie w postaci przedrostka **okso-**

Ketony niearomatyczne

$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	heksan-2-on
	4-etylo-5,6-dimetyloheptan-3-on
	4,4,5-trimetyloheks-5-en-2-on
	4,5-dimetylocykloheks-2-en-1-on
	1-cykloheksylopropan-1-on
	6-oksoheptanal
	5-metylo-4-(1-oksoetylo)nonano-2,7-dion

Ketony alkilowo-fenyłowe lub alkilowo-naftyłowe posiadają alternatywny system nazewnictwa wywodzący się od nazwy grupy acylowej związanej z układem aromatycznym. W nazwie tej grupy zamienia się przyrostek **-yl** lub **-oil** na **-ofenon** (lub **-onafton** w przypadku ketonu z grupą naftyłową)

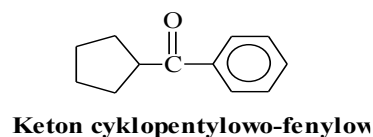
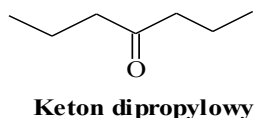
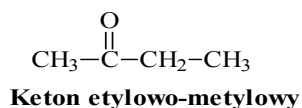
Ketony fenyłowe lub naftyłowe

WZÓR	NAZWA SYSTEMATYCZNA	Nazwa wywodząca się od GRUPY ACYLOWEJ
	fenyloetan-1-on	ACETOFENON
	1-fenylopropan-1-on	PROPIOFENON
	1-fenylobutan-1-on	BUTYROFENON
		BENZO FENON
	1-(naft-2-ylo)propan-1-on	2'-PROPIONAFTON

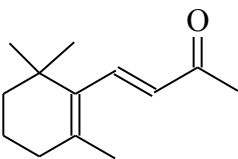
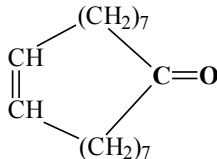
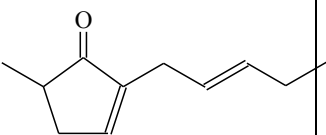
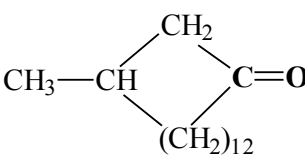
2. Nomenklatura grupowo-funkcyjna:

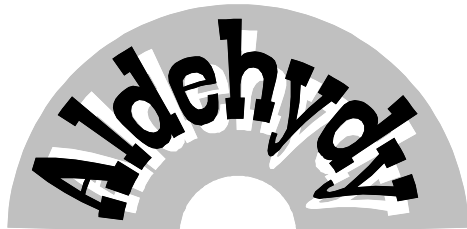
Jest to nomenklatura analogiczna do nomenklatury ETERÓW. Nazwę tworzy się dodając do słowa KETON nazwy grup węglowodorowych w porządku alfabetycznym.

PRZYKŁADY:



Ketony naturalne

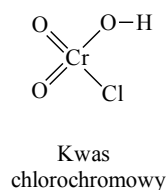
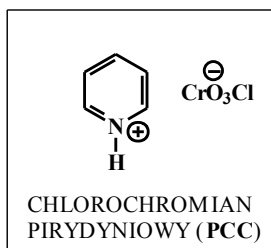
	β-Jonon (zapach fiołków – <i>Viola odorata</i>)		Cybeton (w gruczole <i>Vivera cibeta</i>)
	Jasmon (olejek <i>Jasminum grandiflorum</i>)		Muscon (w gruczole piżmowca <i>Moschus Moschiferus</i>)



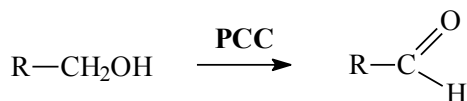
Synteza

1. Utlenianie alkoholi I-rzędowych

Utlenianie alkoholi I-rzędowych za pomocą typowych utleniaczy (CrO_3 , KMnO_4 , itp.) prowadzi do powstawania kwasów karboksylowych (w pierwszym etapie tworzą się aldehydy, które jednakże utleniają się znacznie łatwiej niż same alkohole). Metodą tą można otrzymać jedynie niskowrzące aldehydy, które można w sposób ciągły oddestylowywać z mieszaniny reakcyjnej (wydajność reakcji wynosi ok. 40%). OGÓLNĄ METODĄ utleniania alkoholi I-rzędowych do aldehydów jest reakcja z zastosowaniem specyficznego utleniacza – CHLOROCHROMIANU PIRYDYNIOWEGO (**PCC**)

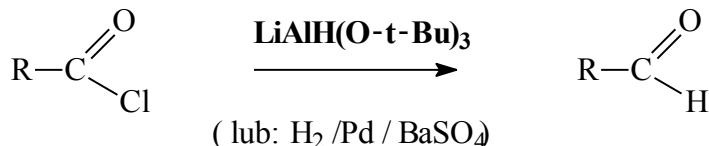


Reakcja PCC z alkoholami I-rzędowymi przebiega w łagodnych warunkach i pozwala na uzyskanie aldehydów z dobrymi wydajnościami.



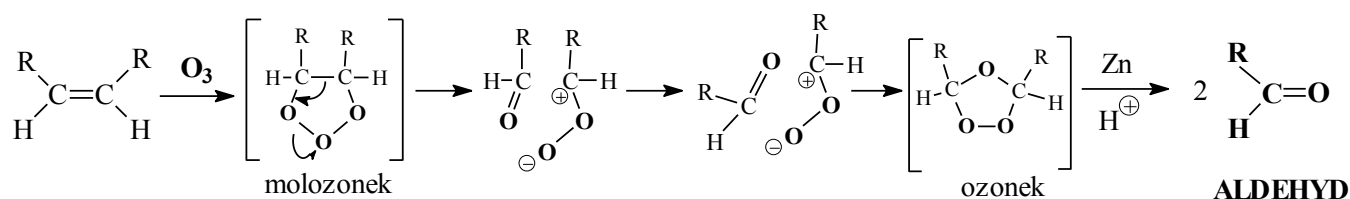
2. Redukcja chlorków kwasów karboksylowych (redukcja Rosenmunda)

Chlorki kwasów karboksylowych można zredukować do aldehydów bądź w procesie katalitycznej redukcji wodorem wobec palladu osadzonego na siarczanie baru (redukcja Rosenmunda), bądź za pomocą wodorku tri(t-butoksy)litowo-glinowego - $\text{LiAlH}(\text{O}-t\text{-Bu})_3$. (wodorek ten jest łagodniejszym środkiem redukującym niż LAH, który redukuje również grupę karbonylową, co powoduje, że chlorki kwasowe redukują się pod wpływem LAH do alkoholi).

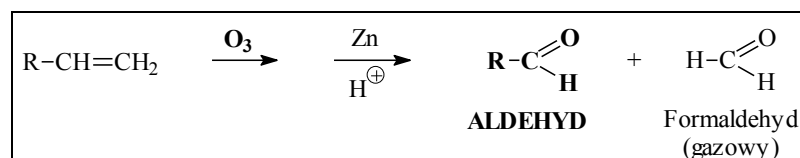


3. Reakcja OZONOLIZY

W reakcji ozonolizy alkenów symetrycznych bądź alkenów terminalnych (zawierających atomy wodoru przy węglach sp^2) otrzymuje się aldehydy.

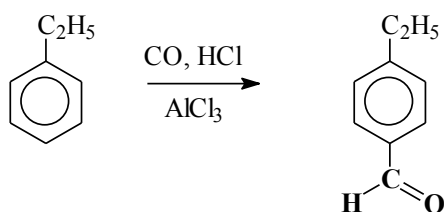


PRZYKŁAD:

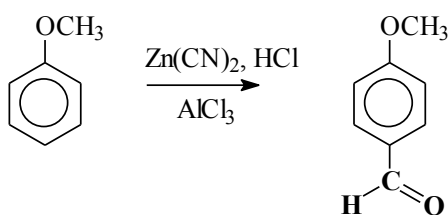


4. Formylowanie związków aromatycznych

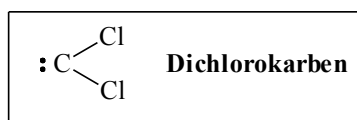
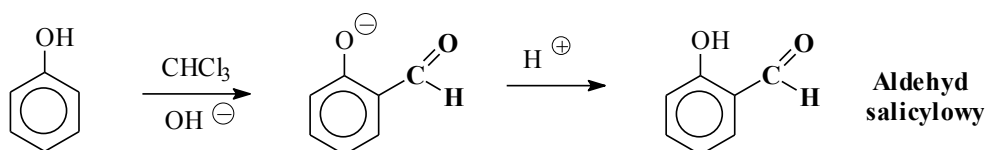
4a. Reakcja Gattermana-Kocha (jest to reakcja S_E związku aromatycznego z tlenkiem węgla i suchym chlorowodem w obecności $AlCl_3$). Ulegają jej areny i alkoksyareny.



4b. Reakcja Gattermanna (jest to reakcja S_E związku aromatycznego z cyjanowodem w obecności $AlCl_3$). Ulegają jej fenole i alkoksyareny.

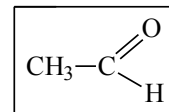
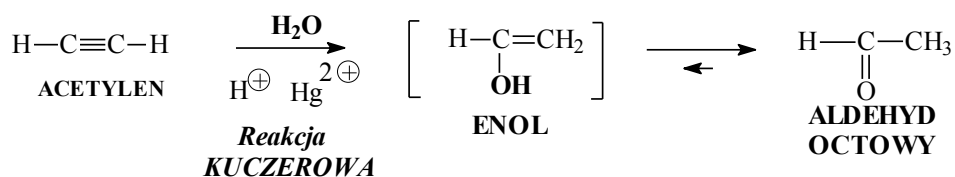


4c. Reakcja Reimera-Tiemanna (jest to reakcja S_E związku aromatycznego z chloroformem w środowisku zasadowym). Ulegają jej fenole a grupa formylowa podstawia się w pozycji *orto*-. Elektrofilem jest tu bardzo reaktywny i nietrwały DICHLOROKARBEN



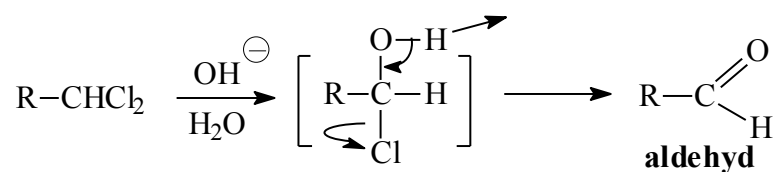
5. Addycja wody do acetylenu

W wyniku addycji wody do acetylenu otrzymuje się aldehyd octowy



6. Hydroliza terminalnych gem-difluorowcopochodnych

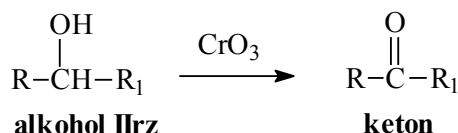
W wyniku hydrolizy terminalnych *gem*-difluorowcopochodnych w środowisku zasadowym można otrzymać aldehyd. Przejściowo powstaje tu *gem*-fluorowcohydryna, która eliminuje fluorowcowodór przechodząc w aldehyd. Metoda ta jest rzadko stosowana.





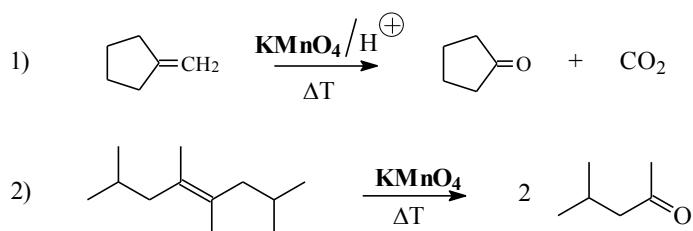
1. Utlenianie alkoholi II-rzędowych

Utlenianie alkoholi II-rzędowych za pomocą typowych utleniaczy (CrO_3 , KMnO_4 , itp.) prowadzi do ketonów. Reakcja ta jest często stosowaną metodą syntezy ketonów.



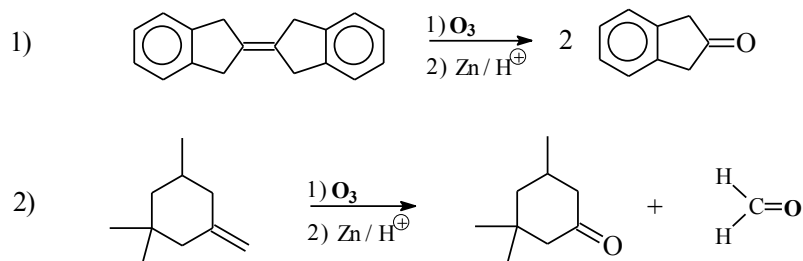
2. Utlenianie niektórych alkenów za pomocą KMnO_4 na gorąco

Reakcja przebiega z całkowitym rozerwaniem podwójnego wiązania. Można ją przeprowadzać w środowisku obojętnym (w tym przypadku środowisko reakcji zmienia się najczęściej w miarę postępu reakcji na zasadowe) lub w kwaśnym. Anion MnO_4^- redukuje się w środowisku obojętnym (zasadowym) do MnO_2 , zaś w środowisku kwaśnym do jonu Mn^{2+} . Ketony otrzymuje się w tej reakcji utleniając alkeny **symetryczne** (nie zawierające atomów wodoru przy węglach sp^2) LUB alkeny **terminalne** (nie zawierające atomów wodoru przy jednym z węgli sp^2)



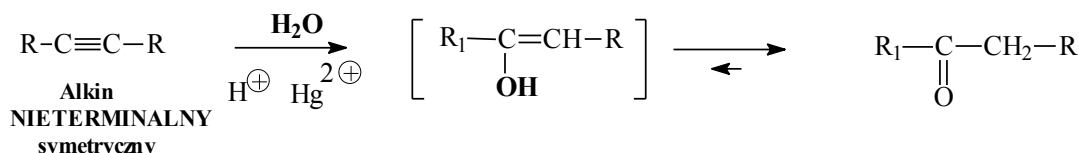
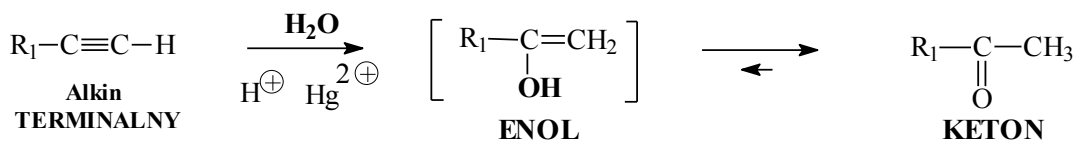
3. Reakcja OZONOLIZY

W reakcji ozonolizy alkenów **symetrycznych** (nie zawierających atomów wodoru przy węglach sp^2) LUB alkenów **terminalnych** (nie zawierających atomów wodoru przy jednym z węgli sp^2) otrzymuje się ketony.



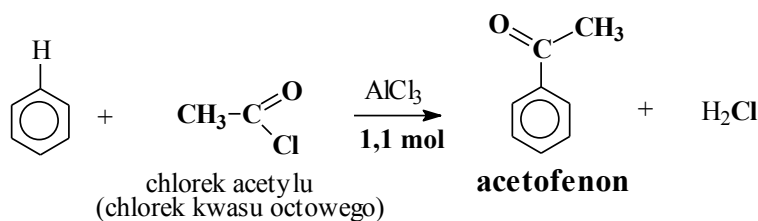
4. Addycja wody do alkinów

Ketony można otrzymywać w wyniku addycji wody do alkinów terminalnych (wyłączając acetylen) lub symetrycznych-nieterminalnych

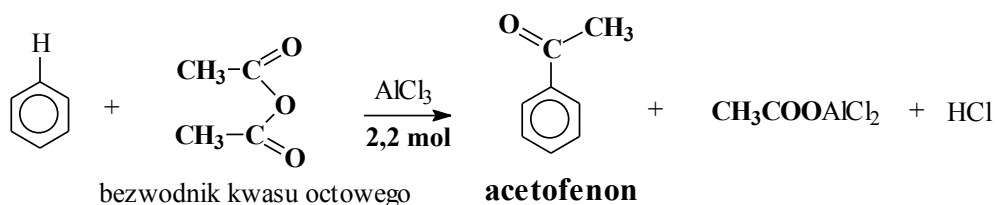


5. Reakcje acylowania Friedla-Craftsa (ketony zawierające co najmniej jedną grupę aromatyczną)

5a Reakcja **arenów** z CHLORKAMI KWASOWYMI w obecności AlCl_3

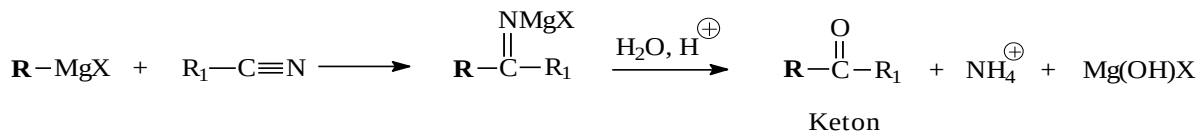


5b Reakcja **arenów** z BEZWODNIKAMI KWASOWYMI w obecności AlCl_3



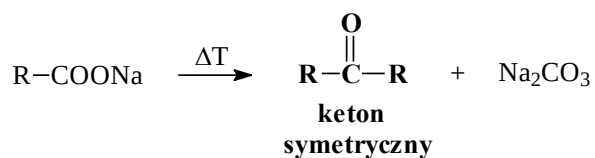
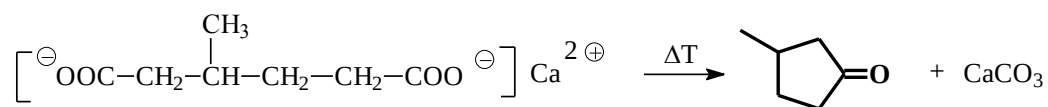
6. Reakcja NITRYLI ze związkami magnezo- lub litoorganicznymi

Wygodną i wydajną metodą syntezy jest reakcja związków lito i magnezoorganicznych z NITRYLAMI. W wyniku hydrolizy powstającego w tej reakcji adduktu, tworzą się ketony.



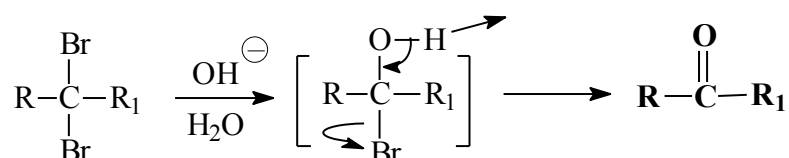
7. Piroliza soli kwasów karboksylowych

Ketony cykliczne lub SYMETRYCZNE ketony acykliczne można otrzymywać przez pirolizę kwasów karboksylowych



7. Hydroliza nieterminalnych *gem*-difluorowcopochodnych

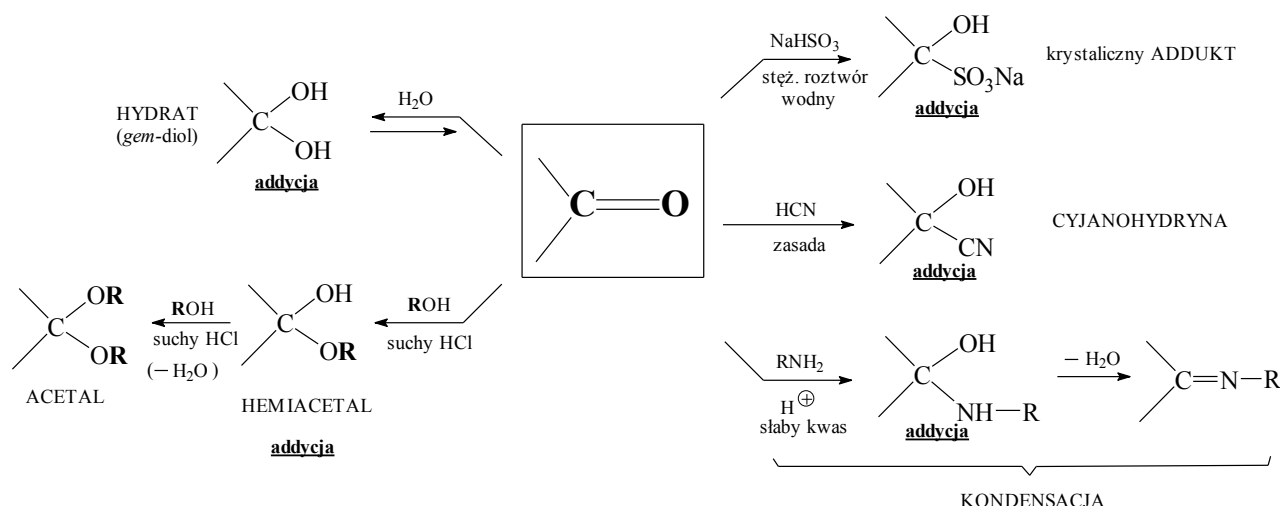
W wyniku hydrolizy nieterminalnych *gem*-difluorowcopochodnych w środowisku zasadowym otrzymuje się ketony (metoda analogiczna do metody syntezy aldehydów).



Własności chemiczne

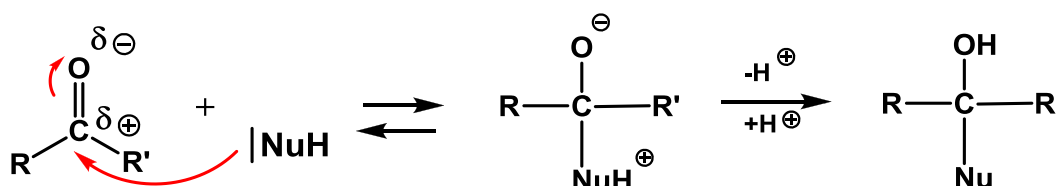
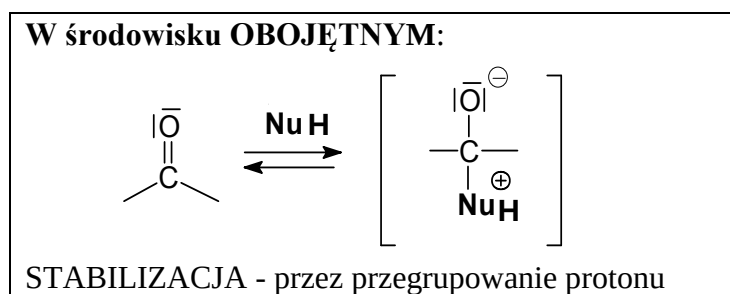
1. Reakcje ADDYCJI do grupy karbonylowej

Deficyt elektronów na karbonylowym atomie węgla umożliwia addycję CZYNNIKÓW NUKLEOFILOWYCH. Aldehydy i ketony ulegają następującym reakcjom:

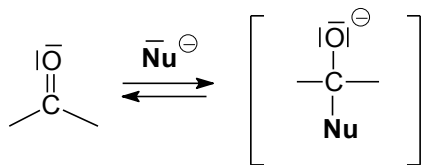


Reakcja ta może przebiegać w środowisku obojętnym lub zasadowym lub może być katalizowana kwasem **Kataliza kwasowa** polega tu na protonowaniu atomu TLENU grupy karbonylowej, co **powoduje zwiększenie deficytu elektronów na karbonylowym atomie węgla**

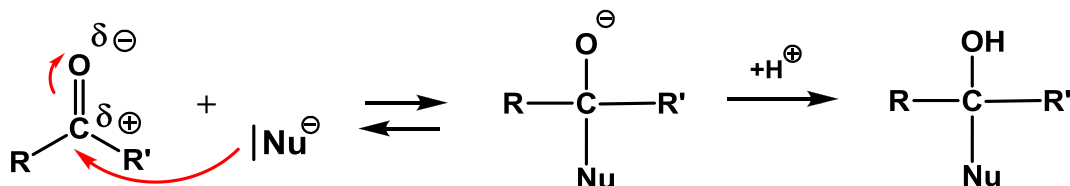
Addycja nukleofila (**Nu**)



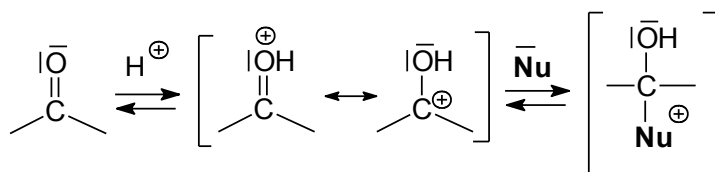
W środowisku **ZASADOWYM**:



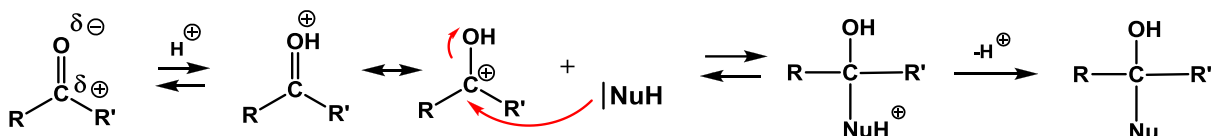
STABILIZACJA - przez przyłączenie protonu



W środowisku **KWAŚNYM**:



STABILIZACJA - przez odszczepienie protonu



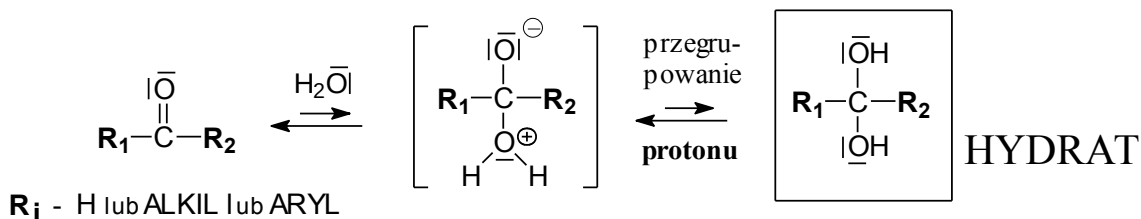
1a. Addycja wody

Reakcja ta jest odwracalna i w przypadku **WIĘKSZOŚCI** aldehydów i ketonów jej równowaga jest przesunięta w lewo. Jednym z wyjątków jest aldehyd trichlorooctowy (trichloroetanal – CHLORAL), który bardzo szybko ulega reakcji z wodą tworząc **krystaliczny HYDRAT**

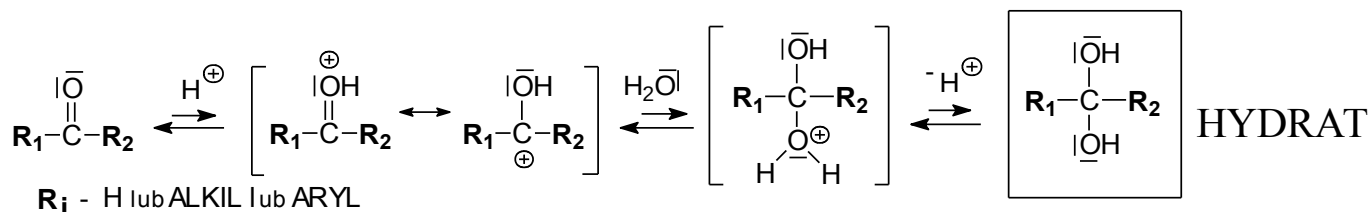
MECHANIZM Addycja nukleofilowa WODY

Równowaga tej reakcji na ogół przesunięta jest zdecydowanie NA LEWO. Jedynie w przypadku niecyklicznych aldehydów (np. zawierających grupy silnie elektronoakceptorowe) tworzą się krystaliczne HYDRATY

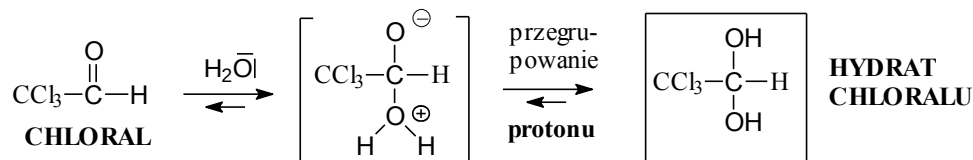
W środowisku **OBOJĘTNYM**:



W środowisku KWAŚNYM:



PRZYKŁAD:



Komentarz:

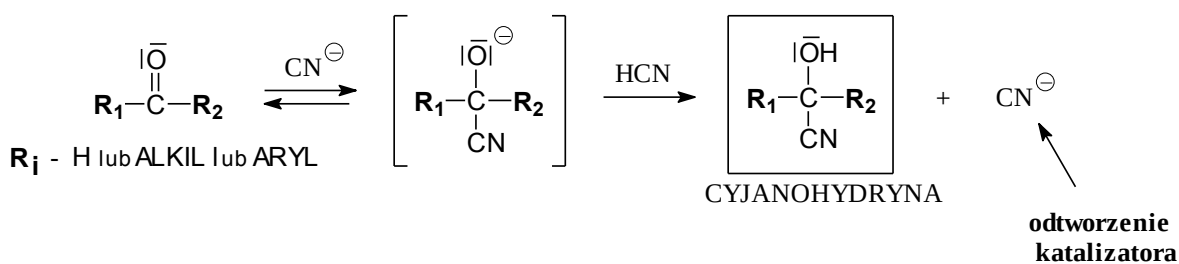
W środowisku obojętnym następuje atak cząsteczki wody na karbonylowy atom węgla. Tworzy się zwiter-jon (jon obojnaczy), który stabilizuje się następnie przez przegrupowanie protonu.

W środowisku kwaśnym następuje protonowanie karbonylowego atomu tlenu (co zwiększa deficyt elektronów na atomie węgla grupy karbonylowej), po czym następuje atak cząsteczki wody na karbonylowy atom węgla. Tworzy się kation oksoniowy, który stabilizuje się przez eliminację protonu.

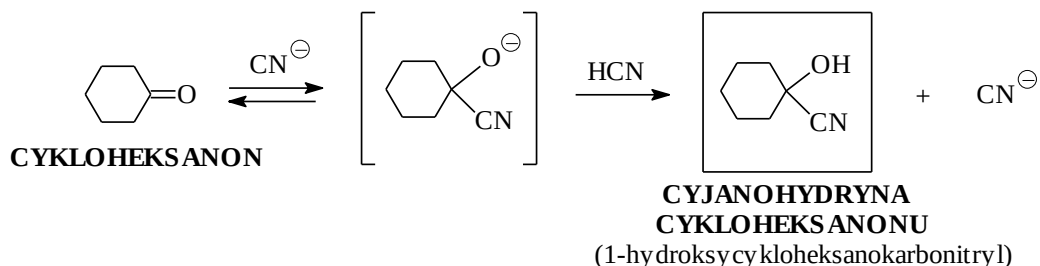
1b. Addycja cyjanowodoru (wobec zasady) – tworzą się CYJANOHYDRYNY

MECHANIZM Addycja nukleofilowa CYJANOWODORU

Reakcja jest katalizowana anionami CYJANKOWYMI (zamiast anionów cyjankowych można dodać wodorotlenku, który reagując z cyjanowodorem wytwarza jony cyjankowe). W reakcji tworzą się addukty zwane CYJANOHYDRYNAМИ



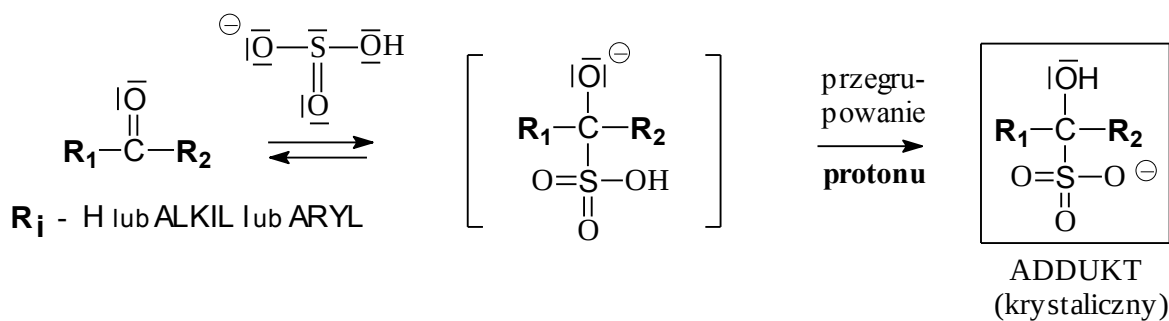
PRZYKŁAD:



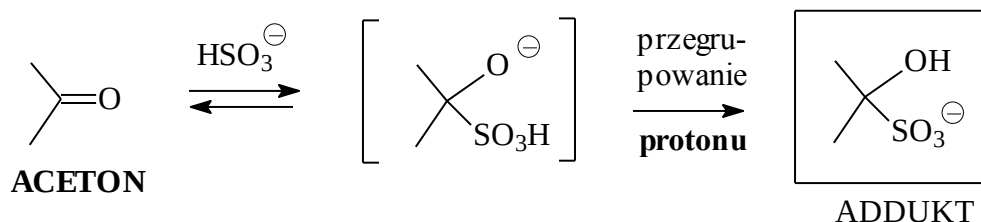
Komentarz: W pierwszym etapie następuje atak anionu cyjankowego na karbonylowy atom węgla. Tworzy się anion typu alkoholowego, który reaguje następnie z cząsteczką cyjanowodoru tworząc cyjanohydrynę z jednoczesnym odtworzeniem katalizatora (anionu cyjankowego). Tworzące się w tej reakcji cyjanohydryny można hydrolizować do α -hydroksykwasów (jest to jedna z metod ich otrzymywania)

1c. Addycja wodorosiarczyny sodu – tworzy się krystaliczny ADDUKT (hydroksysulfonian)

MECHANIZM Addycja nukleofilowa NaHSO₃ (wodorosiarczyny sodu))



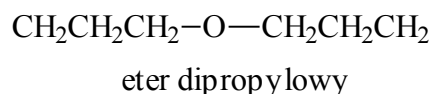
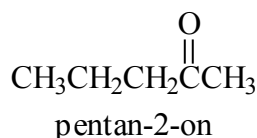
PRZYKŁAD:



Komentarz: W pierwszym etapie następuje addycja anionu wodorosiarczynowego do karbonylowego atomu węgla. W wyniku czego tworzy się anion typu alkoholanowego, który stabilizuje się przez przegrupowanie protonu tworząc bardziej trwały anion sulfonianowy.

Reakcja ta przebiega jedynie dla prostych aldehydów i ketonów (zawierających przy grupie karbonylowej grupę metylową lub metylenową). Tworzący się w reakcji krystaliczny addukt można łatwo rozłożyć do wyjściowego związku karbonylowego (np. pod działaniem roztworu węgla sodu) i dlatego reakcja ta bywa wykorzystywana **do wyodrębniania** prostych związków karbonylowych z mieszanin i ich **oczyszczania** (mieszaninę zawierającą związek karbonylowy wytrząsa się ze stężonym roztworem wodorosiarczyny sodu a następnie odsącza wydzielony krystaliczny addukt, po czym rozkłada się go do wyjściowego związku karbonylowego).

Reakcja ta bywa też wykorzystywana **w chemii analitycznej** jako REAKCJA PROBÓWKOWA do odróżniania niektórych aldehydów i ketonów od innych grup związków organicznych. Przykładowo można za jej pomocą odróżnić pentan-2-on (keton) od np. eteru dipropylowego.

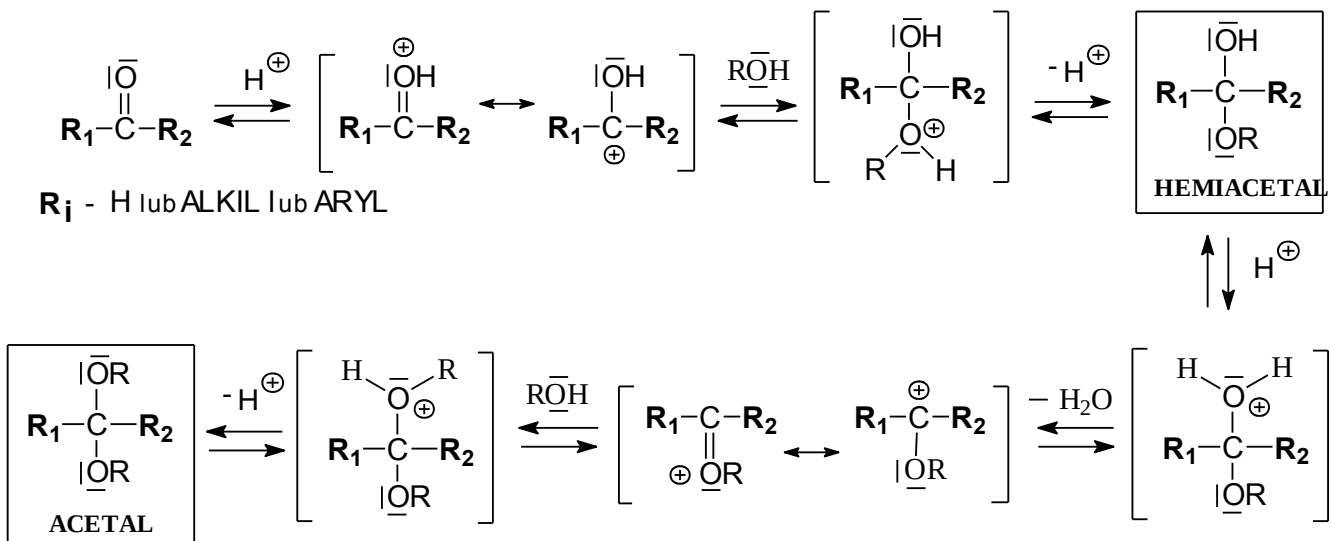


pierwszy z powyższych związków **wytrąci krystaliczny addukt** w trakcie wytrząsania ze stężonym roztworem wodorosiarczyny sodu, podczas, gdy drugi z nich nie wytrąci osadu.

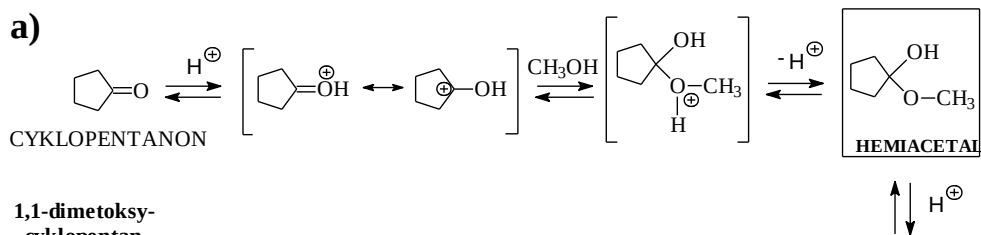
1d. Addycja alkoholi – tworzą się HEMIACETALE i ACETALE

MECHANIZM Reakcja z ALKOHOLAMI

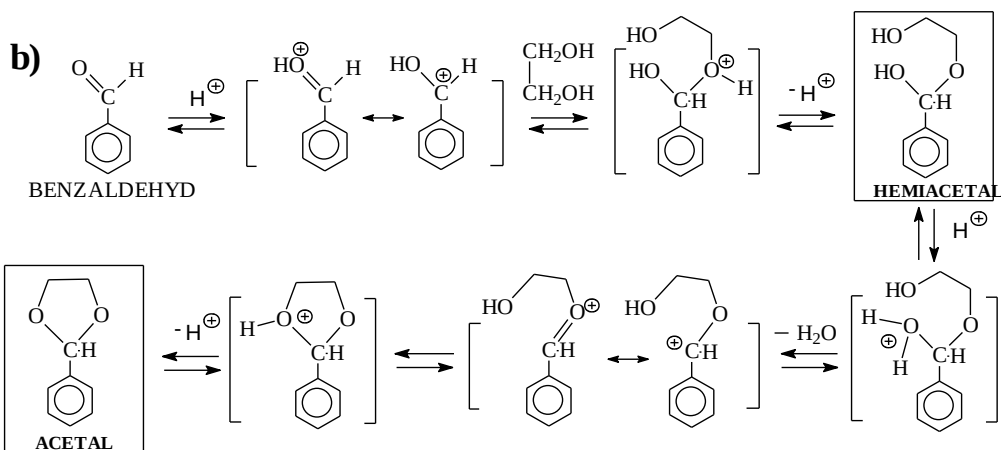
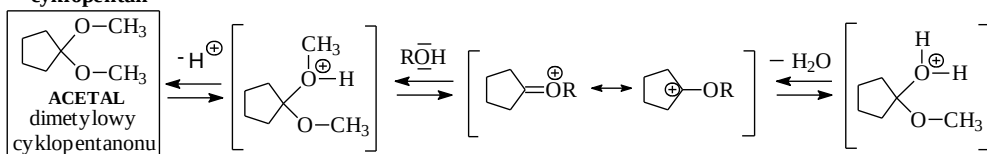
Reakcja **jest katalizowana** MOCNYM kwasem i przebiega w warunkach bezwodnych (używa się suchego chlorowodoru, którym nasycą się alkohol używany do reakcji). W reakcji z jedną cząsteczką alkoholu tworzą się nietrwałe na ogół addukty zwane HEMIACETALAMI, zaś po reakcji z drugą cząsteczką alkoholu – trwałe produkty zwane ACETALAMI



PRZYKŁADY:



1,1-dimetoksy-cyklopentan



Komentarz: W pierwszym etapie następuje protonowanie karbonylowego atomu tlenu, co powoduje zwiększenie deficytu elektronowego na karbonylowym atomie węgla. W wyniku ataku nukleofila (cząsteczki alkoholu) na atom węgla grupy karbonylowej, tworzy się kation oksoniowy, który po eliminacji protonu przechodzi w HEMIACETAL. Kolejne protonowanie hydroksylowej grupy hemiacetalu prowadzi do kationu oksoniowego, który po eliminacji cząsteczki wody tworzy mezomeryczny kation. Kation ten reaguje z kolejną cząsteczką alkoholu tworząc kation oksoniowy, który po eliminacji protonu przechodzi w ACETAL

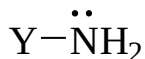
Reakcja ta jest katalizowana kwasem i jest ODWRACALNA. Aby przesunąć równowagę tej reakcji na korzyść produktów stosuje się jako katalizator BEZWODNY (suchy) HCl oraz wiąże się powstającą w reakcji wodę za pomocą środków suszących (np. bezwodnych soli tworzących hydraty).

Hemiacetale są na ogół bardzo NIETRWAŁE (**Uwaga!** trwałe hemiacetale tworzą **cukry**). Natomiast acetale są trwałe w środowisku obojętnym i zasadowym. Ponieważ łatwo jest

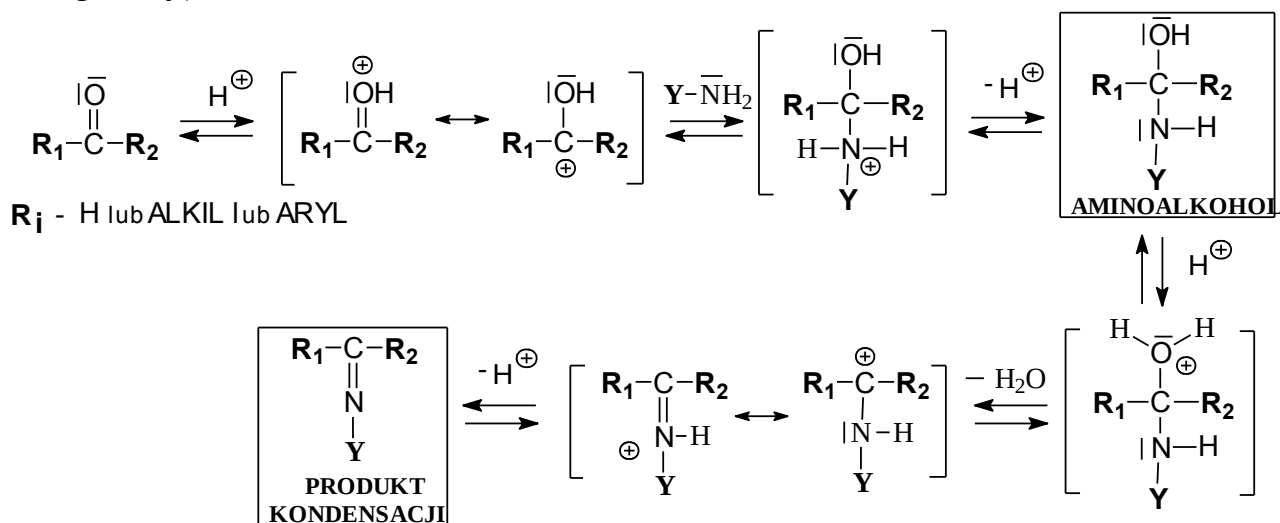
przeprowadzić je z powrotem w wyjściowe związki karbonylowe (pod działaniem wodnego roztworu kwasu) reakcja ta jest używana do ZABEZPIECZANIA GRUPY KARBONYLOWEJ.

1e. Addycja amin, hydrazyny i ich pochodnych połączona z eliminacją cząsteczki wody (reakcja KONDENSACJI) – tworzenie ZASAD SCHIFFA oraz pochodnych krystalicznych (HYDRAZONÓW, fenylohydrazonów, *p*-nitrofenylohydrazonów, 2,4-dinitrofenylohydrazonów, azyn, OKSYMÓW, SEMIKARBAZONÓW)

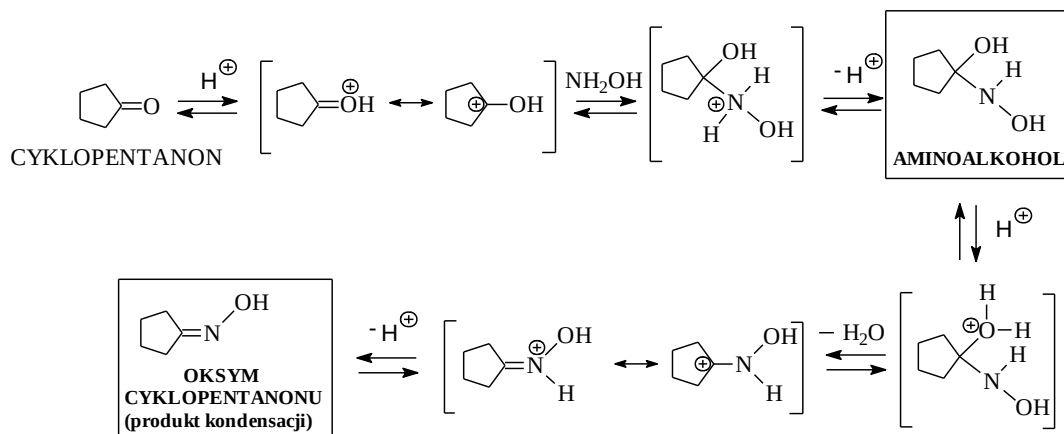
MECHANIZM Reakcja z AMINAMI i pochodnymi HYDRAZYNY



Reakcja **jest katalizowana** SŁABYM kwasem (mocny kwas wiązałby aminę, uniemożliwiając przebieg reakcji)

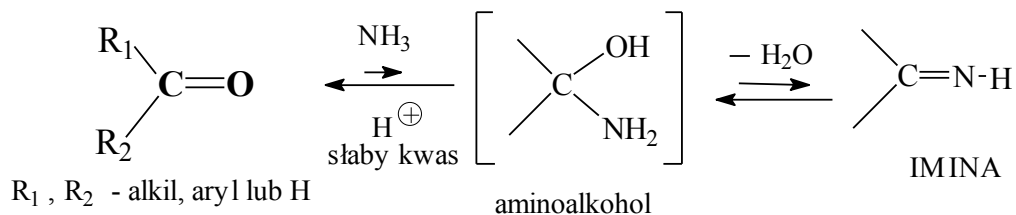


PRZYKŁAD:



Komentarz: W pierwszym etapie następuje protonowanie karbonylowego atomu tlenu, co powoduje zwiększenie deficytu elektronowego na karbonylowym atomie węgla. W wyniku ataku nukleofila (cząsteczki aminy) na atom węgla grupy karbonylowej, tworzy się kation amoniowy, który po eliminacji protonu przechodzi w nietrwały AMINOALKOHOL. Kolejne protonowanie hydroksylowej grupy aminoalkoholu prowadzi do kationu oksoniowego, który po eliminacji cząsteczki wody tworzy mezomeryczny kation. Kation ten stabilizuje się następnie przez eliminację protonu tworząc ostateczny PROFUKT KONDENSACJI.

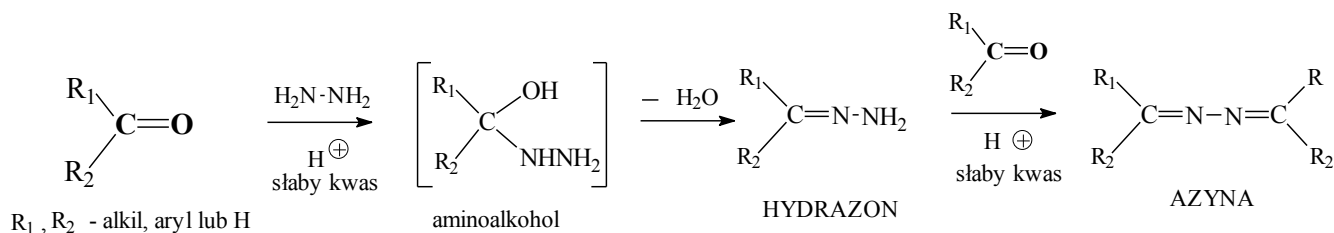
Reakcja z AMONIAKIEM jest odwracalna i jej równowaga przesunięta jest zdecydowanie w lewo



Natomiast w reakcji z POCHODNYMI AMONIAKU można otrzymać różnorodne produkty:

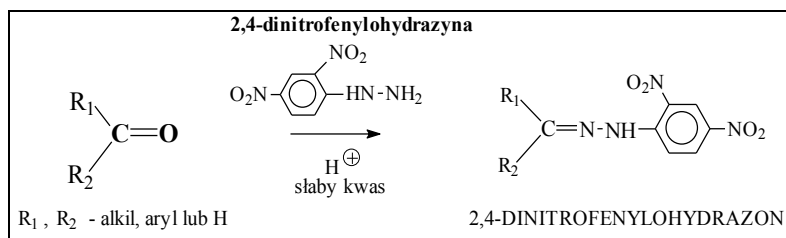
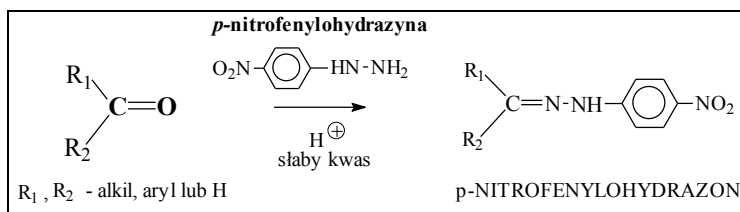
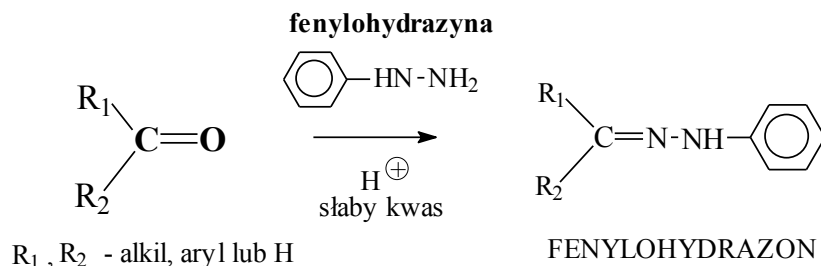
Reakcja z HYDRAZYNĄ (tworzą się HYDRAZONY i AZYNY)

Hydrazyna zawiera dwie grupy NH₂ więc może reagować z dwoma cząsteczkami związku karbonylowego. W reakcji tej początkowo tworzy się produkt zwany HYDRAZONEM, a następnie tworzy się AZYNA



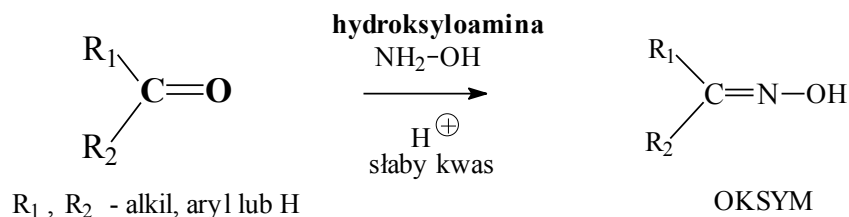
Reakcja z pochodnymi hydrazyny (FENYLOHYDRAZYNĄ oraz jej nitropochodnymi)

W reakcji tej powstają FENYLOHYDRAZONY lub ich nitropochodne, które są **krystaliczne** i dawniej miały zastosowanie do szybkiej identyfikacji związku karbonylowego (temperatury topnienia tych pochodnych dla różnych aldehydów i ketonów są tabelaryzowane i wykonanie dwóch poniższych pochodnych a następnie zmierzenie ich temperatury topnienia pozwalało na identyfikację związku karbonylowego)



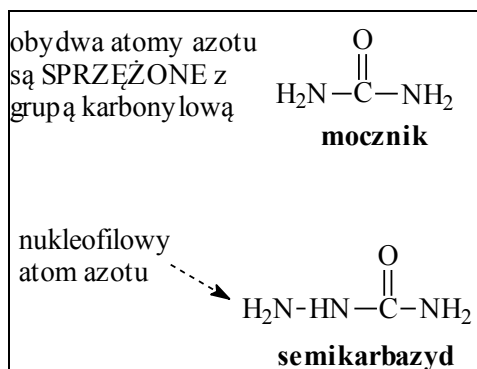
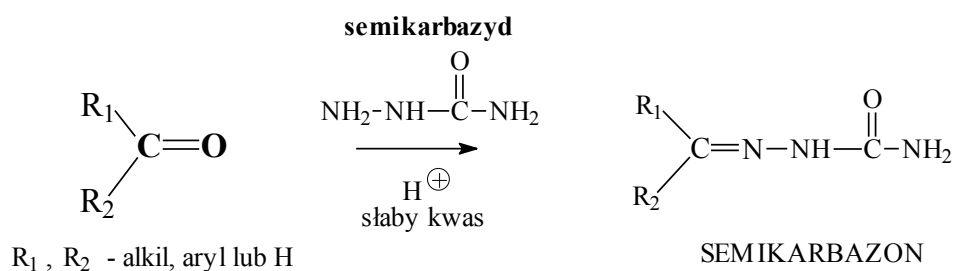
Reakcja z HYDROKSYLOAMINĄ (tworzą się OKSYMY)

OKSYMY (ciekłe lub krystaliczne) mają zastosowanie w syntezie – np. do otrzymywania amin



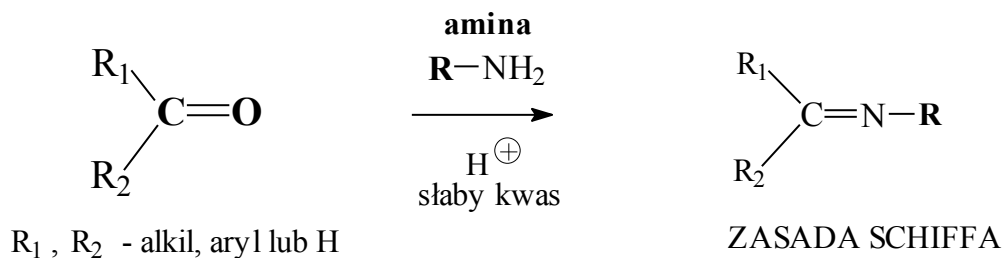
Reakcja z SEMIKARBAZYDEM (tworzą się SEMIKARBAZONY)

W reakcji tej powstają krystaliczne SEMIKARBAZONY, które również miały zastosowanie w identyfikacji związków karbonylowych



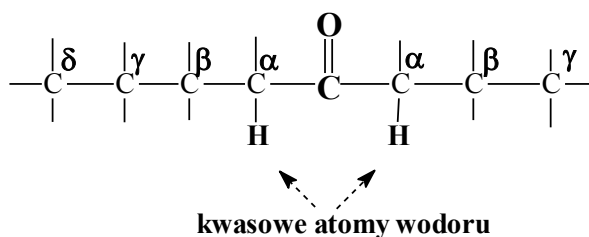
Reakcja z AMINAMI (tworzą się ZASADA SCHIFFA)

Produkty tej reakcji (ZASADY SCHIFFA) są wykorzystywane w syntezie amin.



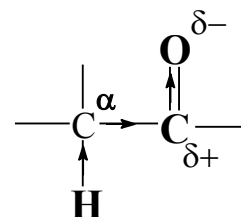
2. C-H-kwasowość aldehydów i ketonów zawierających atomy wodoru przy węglu α . Wartości pK_a .

W alifatycznych aldehydach i ketonach atomy wodoru przy węglu α (o ile węgiel ten nie jest czwartorzędowy) wykazują znacznie większą kwasowość od pozostałych atomów wodoru obecnych w łańcuchu.

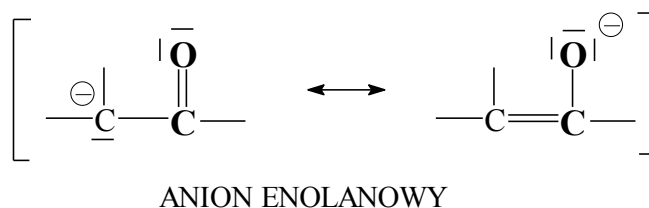


Kwasowość tę można tłumaczyć w dwojaki sposób: a) w oparciu o budowę związku karbonylowego
b) w oparciu o stabilizację anionu

- a) kwasowość atomów wodoru przy **węglu α** spowodowana jest INDUKCYJNYM WPLYWEM POLARNEJ GRUPY KARBONYLOWEJ. Powoduje on zmniejszenie gęstości elektronowej w obrębie wiązania C–H, co skutkuje wzrostem kwasowości atomu wodoru



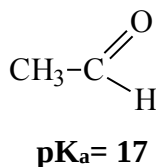
- b) anion utworzony w wyniku oderwania atomu wodoru przy **węglu α** jest LEPIEJ STABILIZOWANY (niż aniony utworzone w wyniku oderwania atomów wodoru od dalszych atomów węgla) ponieważ **ma budowę rezonansową** (ładunek ujemny jest tu zdelokalizowany)



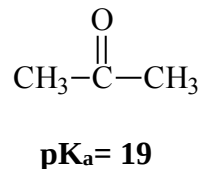
Zagadnienie kwasowości atomu wodoru wiązania C–H określa się jako **C–H-kwasowość**. (mówimy, że aldehydy i ketony posiadające atomy wodoru przy węglu α są **C–H-kwasami** – tzn. posiadają znaczące własności kwasowe).

Dla typowych (prostych) aldehydów i ketonów posiadających atomy wodoru przy węglu α
 $pK_a = 17 - 22$

aldehyd octowy

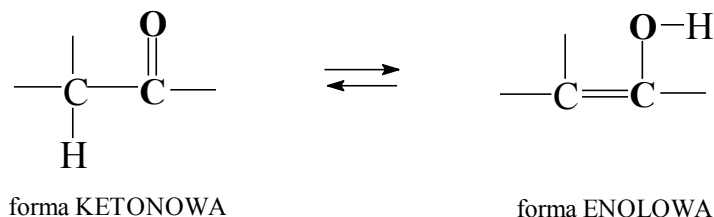


aceton

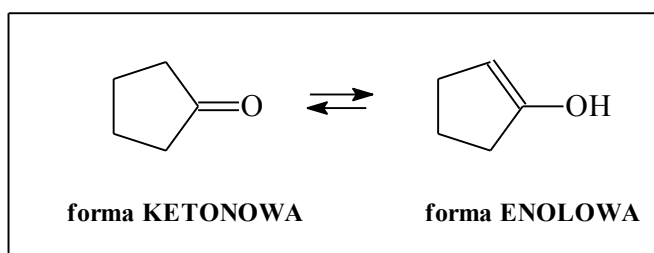
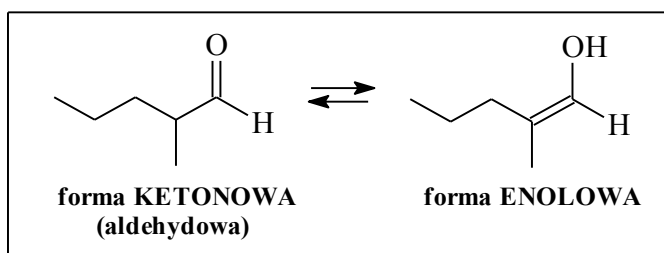
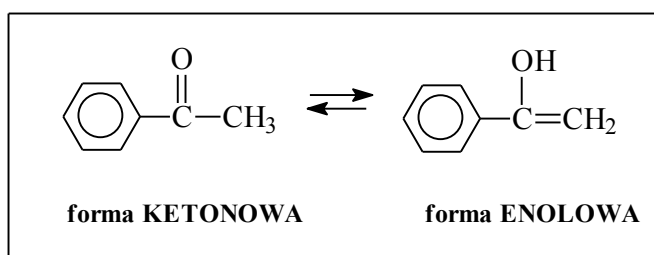
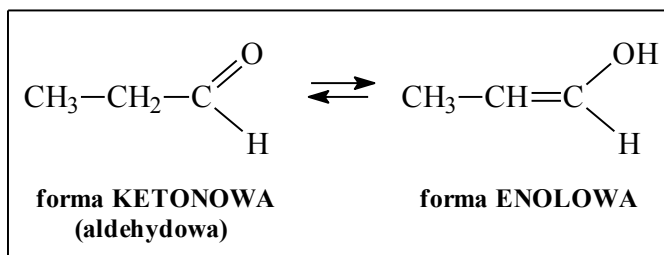


3. RÓWNOWAGA KETONOWO-ENOLOWA (ENOLIZACJA), Własności nukleofilowe enoli

Aldehydy i ketony zawierające atomy wodoru przy węglu α istnieją w stanie równowagi z formami ENOLOWYMI. Jest to równowaga TAUTOMERYCZNA zwana **równowagą ketonowo-enolową** lub **tautomerią ketonowo-enolową**



Przykłady:



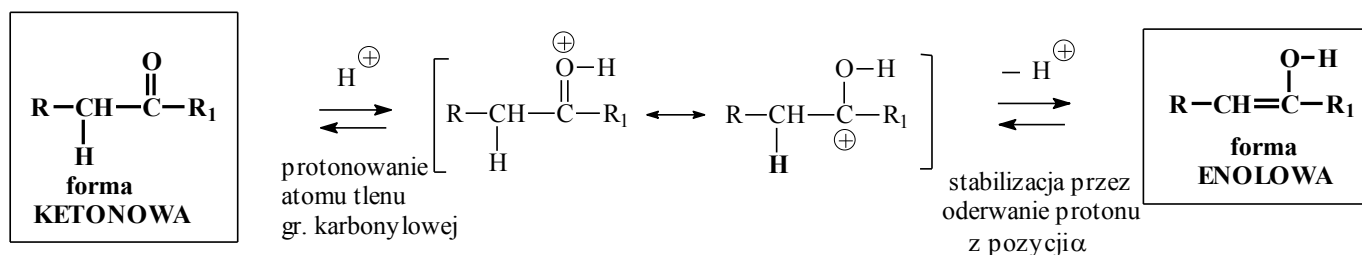
Dla typowych aldehydów i ketonów **zawartości form enolowych są BARDZO MAŁE**. Zawartość formy enolowej znacząco **WZRASTA** dla związków karbonylowych zawierających dodatkowe grupy elektronoakceptorowe, które stabilizują układ enolu.

Związek KARBONYLOWY	Zawartość formy ENOLOWEJ [%]
CH_3-CHO	$6 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CHO}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CHO}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{CHO}$	9,1
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	$6 \cdot 10^{-7}$
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_3$	$1,1 \cdot 10^{-6}$

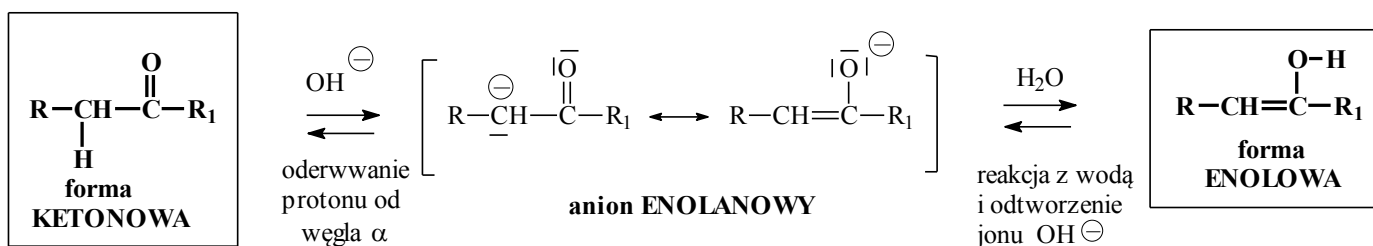
Związek KARBONYLOWY	Zawartość formy ENOLOWEJ [%]
CYKLOPENTANON	$1 \cdot 10^{-6}$
CYKLOHEKSANON	$4 \cdot 10^{-5}$
CH_3-COOEt	0
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOEt}$	8,4
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	80
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	89,2

Proces enolizacji jest powolny i może być przyspieszany poprzez dodatek KWASU lub ZASADY.

ENOLIZACJA katalizowana **kwasem**:

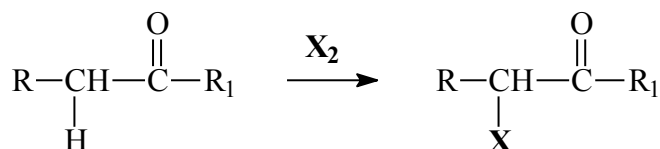


ENOLIZACJA katalizowana **zasadą**:



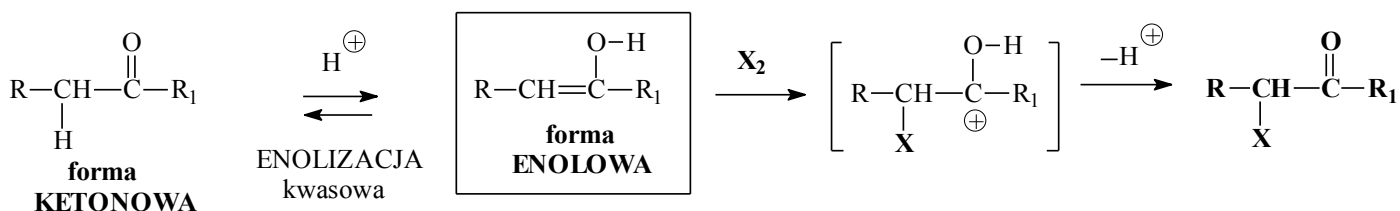
4. Halogenowanie w pozycji α .

Reakcja halogenowania w pozycji α przebiega ogólnie następująco:

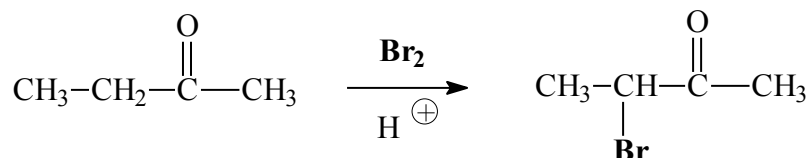


Może być ona katalizowana **kwasem** lub **zasadą**

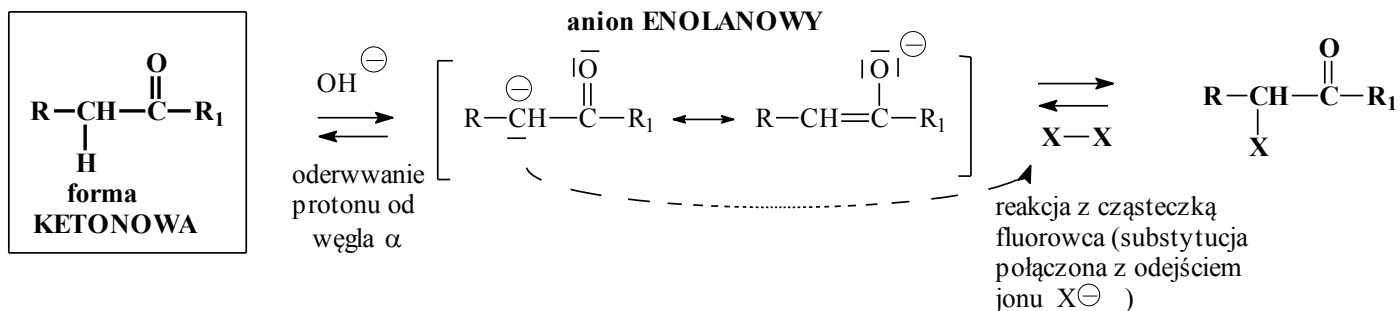
4a W środowisku KWAŚNYM



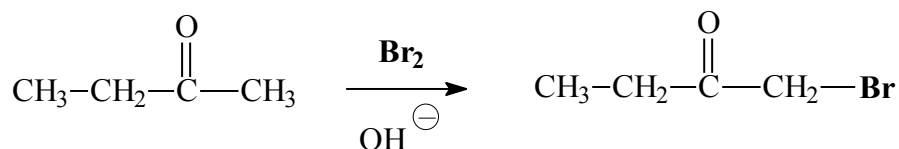
Reakcja przebiega łatwiej na węglu O WYŻSZEJ RZĘDOWOŚCI (ze względu na większą trwałość przejściowego ENOLU)



4b W środowisku ZASADOWYM

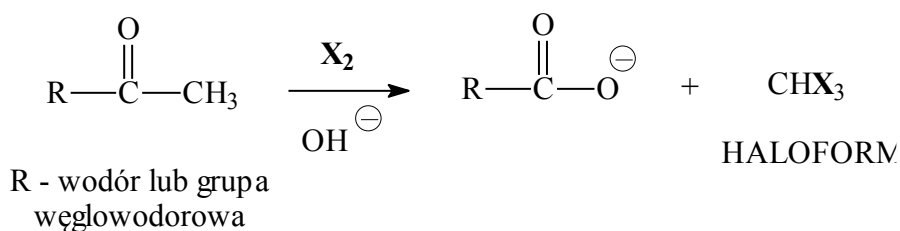


Reakcja przebiega łatwiej na węglu O NIŻSZEJ RZĘDOWOŚCI (ze względów sterycznych)

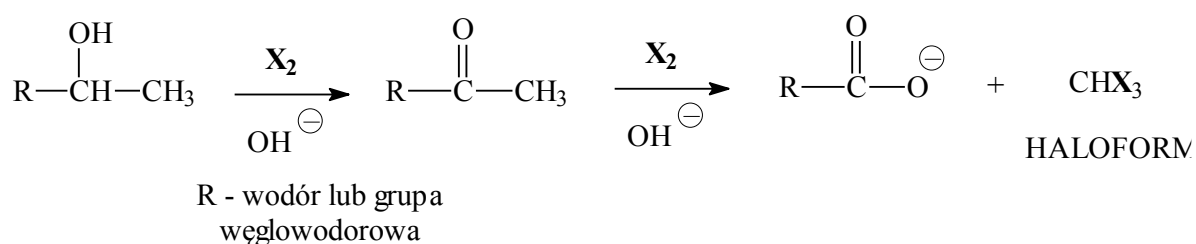


4c REAKCJA HALOFORMOWA

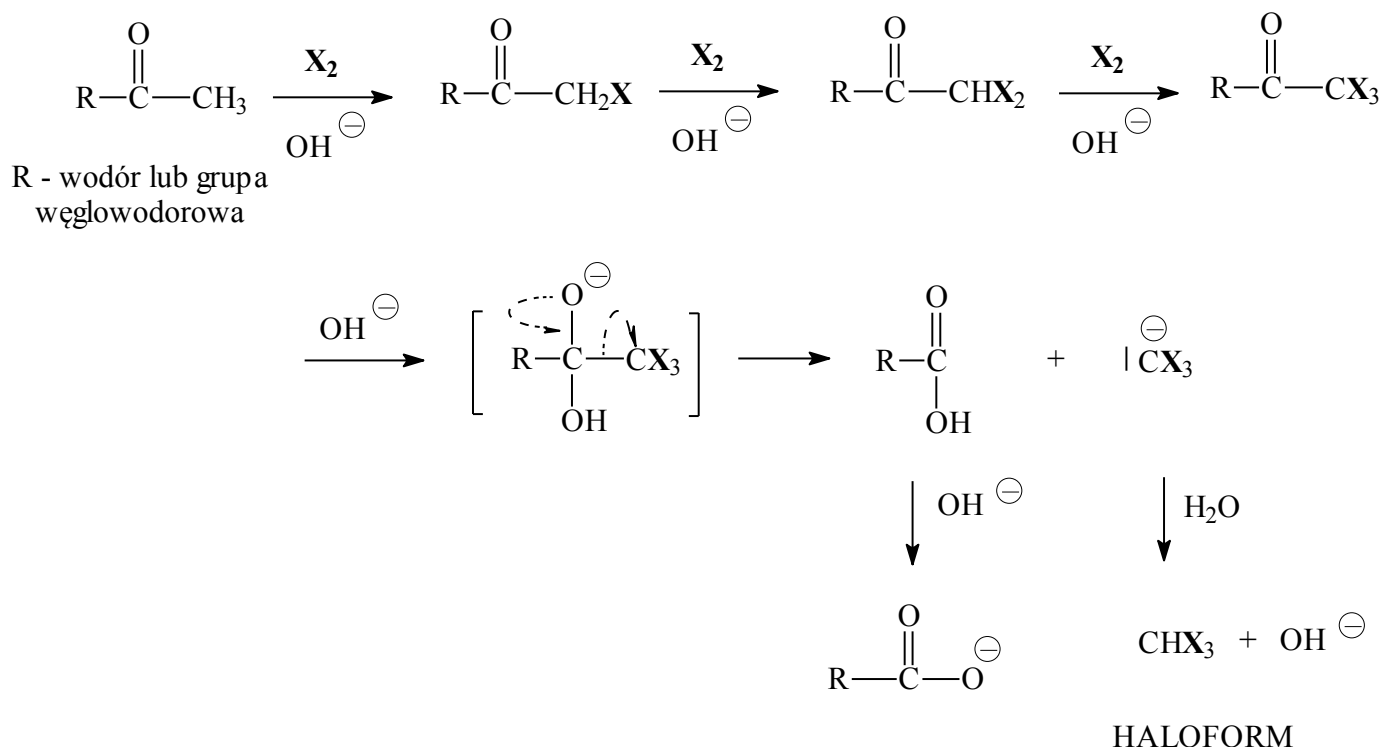
Jest to reakcja ALDEHYDU OCTOWEGO lub METYLOKETONÓW z fluorowcem w środowisku zasadowym. Tworzy się HALOFORM i sól kwasu o skróconym (o jeden atom węgla) łańcuchu węglowym.



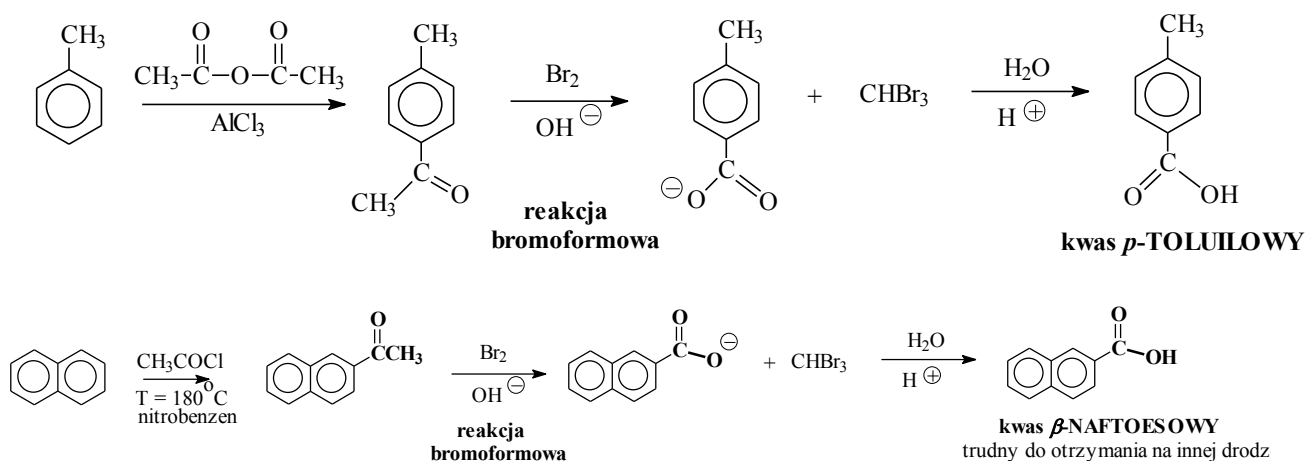
Reakcji tej mogą ulegać również ALKOHOLE, które w wyniku utleniania tworzą **aldehyd octowy** (czyli ETANOL) lub **metryloketony** (tzw metylokarbinole II-rzędowe)



MECHANIZM:



Reakcja haloformowa używana jest w syntezie kwasów karboksylowych np.:



Reakcja JODOFORMOWA używana jest jako tzw. REAKCJA PROBÓWKOWA do szybkiego odróżniania metyloketonów lub aldehydu octowego a także metylokarbinoli II-rzędowych oraz etanolu od innych związków. **Efekt wizualny** w tej reakcji jest **wytrącanie się żółtego osadu jodoformu**.

Przykładowo, za pomocą próby jodoformowej można odróżnić od siebie następujące pary związków:

- a) etanol i propan-1-ol
- b) etanol i metanol
- c) pentan-2-ol i pentan-3-ol

- d) acetofenon i propiofenon
- e) acetaldehyd i propan-1-ol
- f) heksan-2-on i heksan-3-on

W przypadku każdej z wymienionych wyżej par, pierwszy związek strąca żółty osad jodoformu, natomiast drugi z tych związków nie daje w tej reakcji żadnego efektu.

5. Reakcje UTLENIANIA

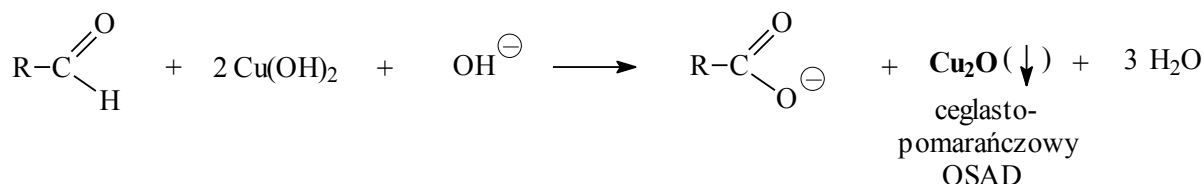
ALDEHYDY **łatwo ulegają** utlenieniu nawet pod wpływem łagodnych utleniaczy (np. sole miedzi).

KETONY **nie ulegają** utlenieniu w typowych warunkach

5a ALDEHYDY. Próba TROMERA i próba TOLLENSA

Aldehydy ulegają utlenieniu do kwasów karboksylowych nawet pod wpływem łagodnych utleniaczy (tlen z powietrza, sole miedzi i sole srebra).

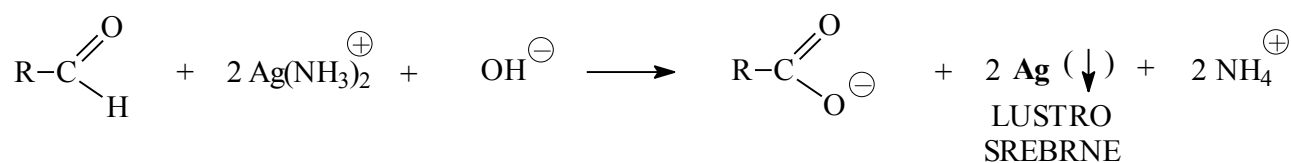
ALDEHYDY **reagują** z SOLAMI MIEDZI(II) w **środ. zasadowym**. W trakcie reakcji powstaje ceglastopomarańczowy **osad tlenku miedzi(I)** a aldehyd utlenia się do jonu karboksylanowego. Jest to tzw. **próba TROMERA**.



Reakcja ta jest wykorzystywana w chemii analitycznej (jako tzw. **reakcja probówkowa**) do szybkiego odróżniania **aldehidów od ketonów** lub od wielu innych grup związków. **Efekt wizualny** w tej reakcji jest wydzielanie się ceglasto-pomarańczowego osadu.

Do celów analitycznych wygodnie jest używać przygotowanego wcześniej i łatwego w operowaniu odczynnika zawierającego zasadowy roztwór soli miedzi. Wodorotlenek miedzi(II) jest galaretowatym jasnoniebieskim osadem. Tak więc sporządza się roztwór, w którym miedź kompleksowana jest za pomocą jonów winianowych. Jest to tzw. ODCZYNNIK FEHLINGA

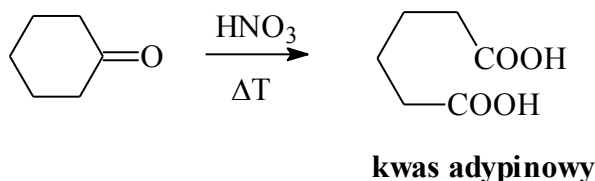
ALDEHYDY **reagują** z AMONIAKALNYM ROZTWOREM SOLI SREBRA. W trakcie reakcji powstaje **lustro srebrne** a aldehyd utlenia się do jonu karboksylanowego. Jest to tzw. **próba TOLLENSA**.



Reakcja ta jest wykorzystywana w chemii analitycznej (jako tzw. **reakcja probówkowa**) do szybkiego odróżniania **aldehidów od ketonów** lub od wielu innych grup związków. Efekt wizualny w tej reakcji jest tworzenie lustra srebrnego.

5b KETONY

Utlenianie może przebiegać jedynie w ostrych warunkach i przebiega z rozpadem wiązania C-C przy grupie karbonylowej

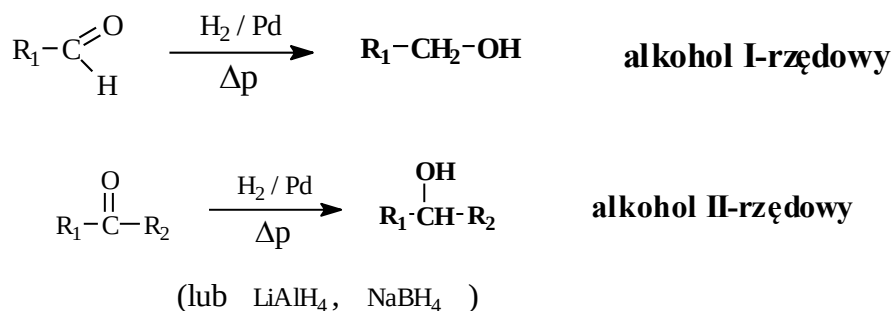


kwas adypinowy jest ważnym surowcem w przemyśle włókien i tworzyw sztucznych.

6. REDUKCJA

Wiązanie C=O (energia wiązania 750 kJ/mol) ulega redukcji trudniej niż wiązanie C=C (energia wiązania 611 kJ/mol)

Redukcja katalityczna wodorem pod niedużym ciśnieniem. Z aldehydów tworzą się alkohole I-rzędowe, zaś z ketonów - alkohole II-rzędowe. Redukcja ta może też być dokonywana za pomocą **LiAlH₄** (LAH) lub **NaBH₄**



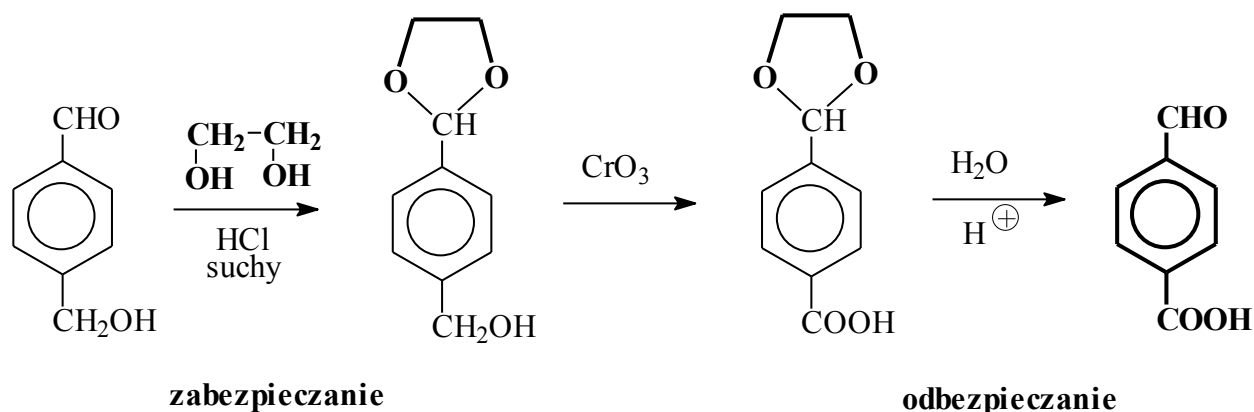
7. Reakcje z pentachlorkiem fosforu (PCl₅)

Alkohole reagują z pentachlorkiem fosforu tworząc geminalne dichloropochodne.



8. Zabezpieczanie grupy karbonylowej

W syntezie organicznej można w sposób odwracalny zabezpieczać i odbezpieczać grupę karbonylową przeprowadzając ją w grupę acetalową (którą bardzo łatwo z powrotem przeprowadzić w grupę karbonylową w wyniku hydrolizy rozcieńczonym kwasem). Przykładem może być tu następująca synteza:



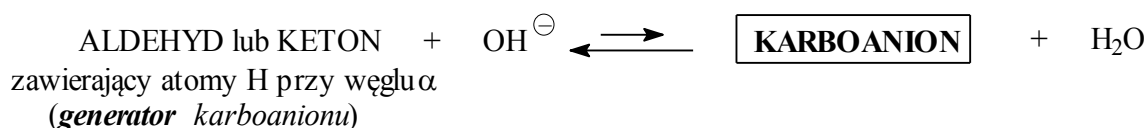
9. KONDENSACJA ALDOLOWA

KONDENSACJA ALDOLOWA jest reakcją między dwoma cząsteczkami zawierającymi gr. karbonylową:

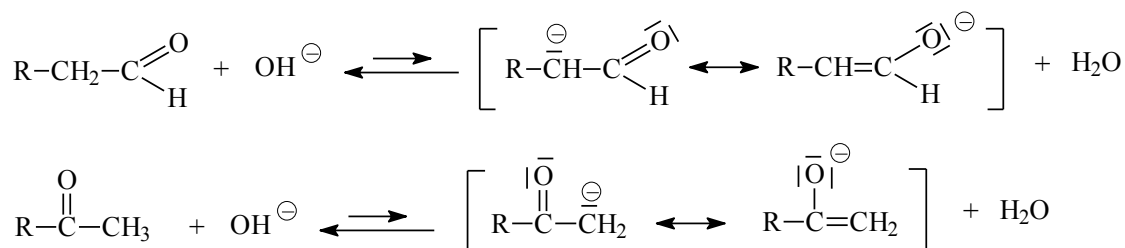
- a) **Pierwsza cząsteczka:** ALDEHYD lub KETON zawierający atomy wodoru przy węglu α (*generator karboanionu*)
b) **Druga cząsteczka:** dowolny ALDEHYD (*akceptor karboanionu*).

Przebiega ona w obecności jonów wodorotlenowych (w wodnych roztworach wodorotlenków), które pełnią rolę KATALIZATORA tej reakcji. Reakcja jest szybka i przebiega w temperaturze pokojowej. Ogólny schemat reakcji jest następujący:

Etap I (*generowanie karboanionu*):



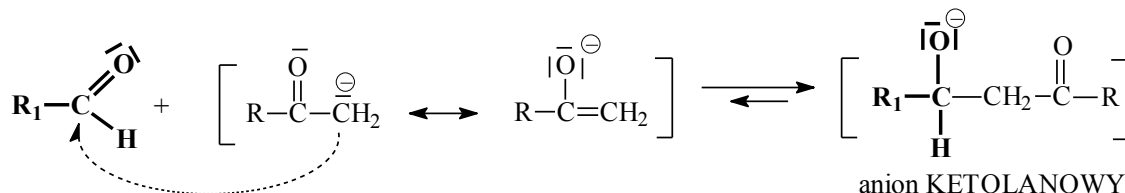
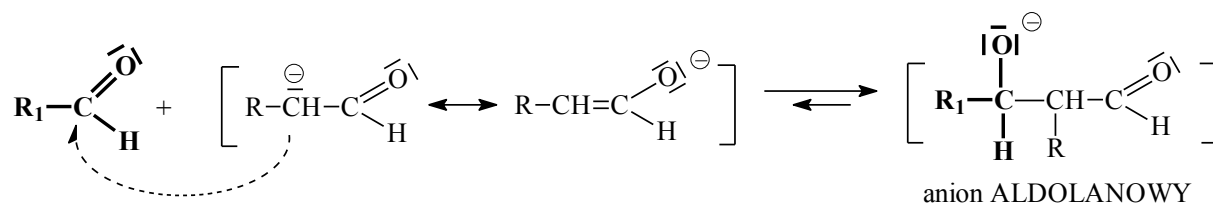
Przykłady:



Etap II (*addycja karboanionu do aldehydu*):

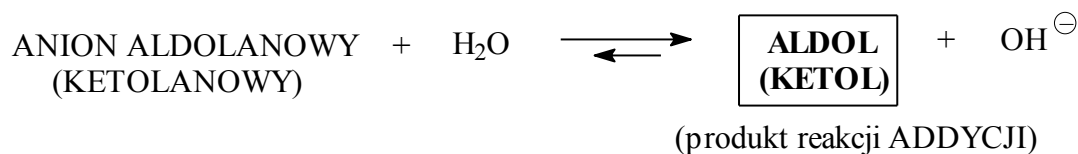


Przykłady:

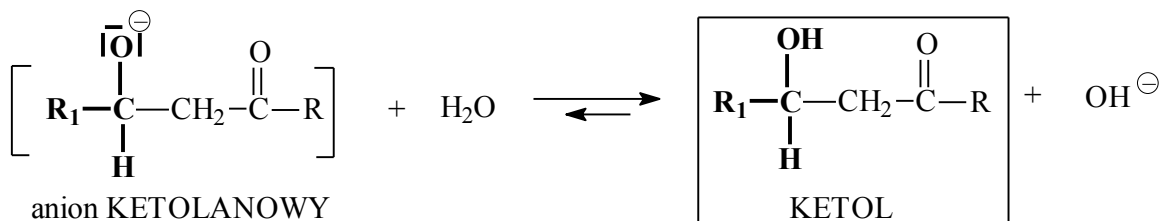
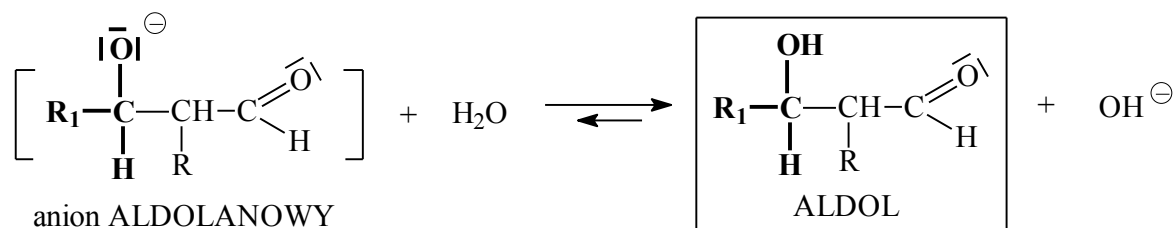


Ważna uwaga! W przypadku użycia KETONU zamiast ALDEHYDU równowaga tego etapu przesunięta jest W LEWO, dlatego dla samych ketonów reakcja kondensacji aldolowej NIE PRZEBIEGA!

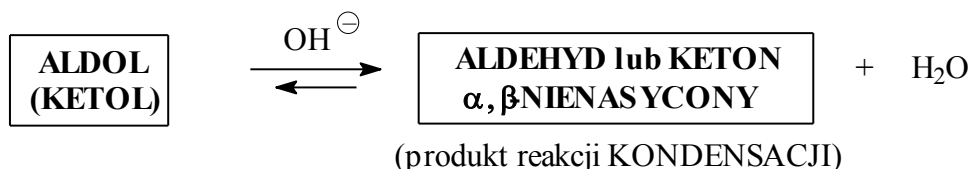
Etap III (*addycja karboanionu do aldehydu*) – odtworzenie KATALIZATORA:



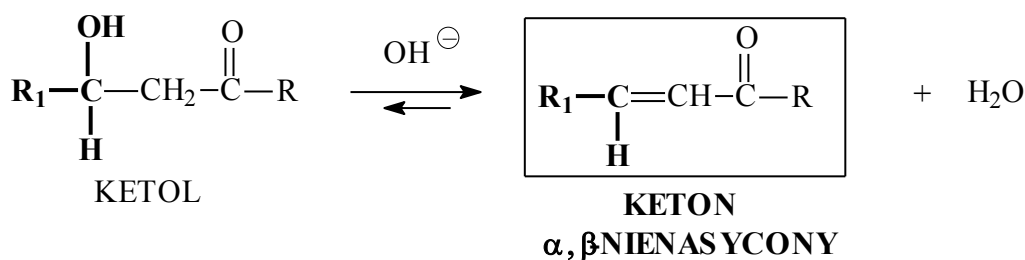
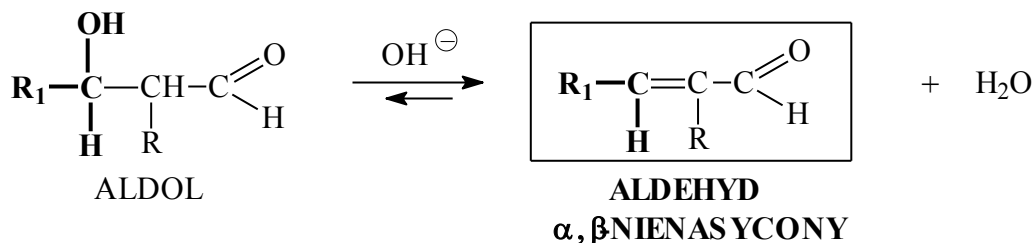
Przykłady: (grubym drukiem zaznaczony jest fragment pochodzący z AKCEPTORA karboanionu)



Etap IV (dehydratacja):



Przykłady:

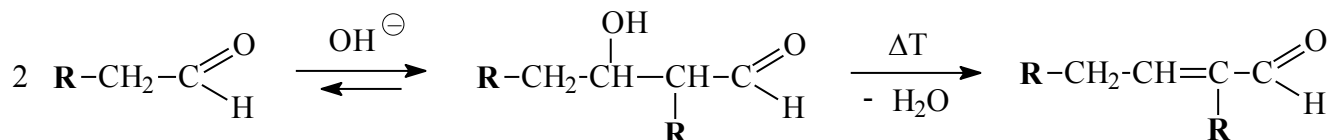


Ważna uwaga! Etap ten zachodzi samorzutnie tylko w przypadku, gdy akceptorem karboanionu (Etap II) jest aldehyd **AROMATYCZNY** (tzn., gdy tworzące się wiązanie podwójne jest sprzężone z układem aromatycznym). W pozostałych przypadkach dehydratacja przebiega dopiero w podwyższonej temperaturze (PO PODGRZANIU)

Przykłady reakcji KONDENSACJI ALDOLOWEJ

KONDENSACJA PROSTA – z użyciem jednego aldehydu zawierającego atomy wodoru przy węglu α

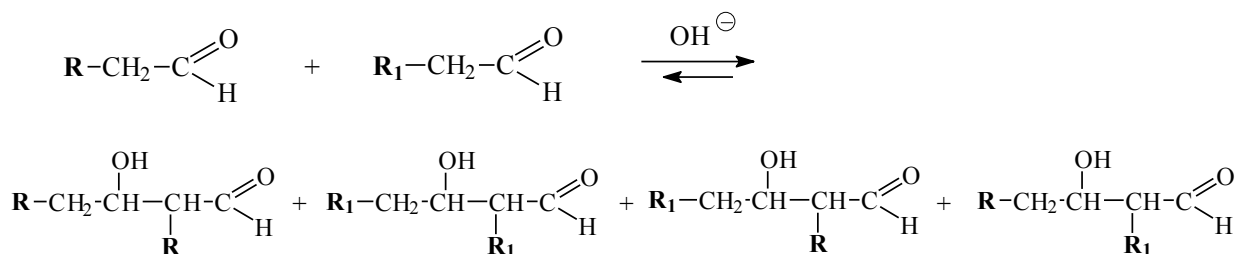
Bezpośrednio po reakcji (w temp. pokojowej) tworzy się produkt typu ALDOLU, natomiast po podgrzaniu przebiega dehydratacja i tworzy się ALDEHYD α, β -NIENASYCONY



KONDENSACJA KRZYŻOWA – z użyciem dwóch RÓŻNYCH związków karbonylowych (aldehydu oraz aldehydu lub ketonu zawierającego atomy wodoru przy węglu α)

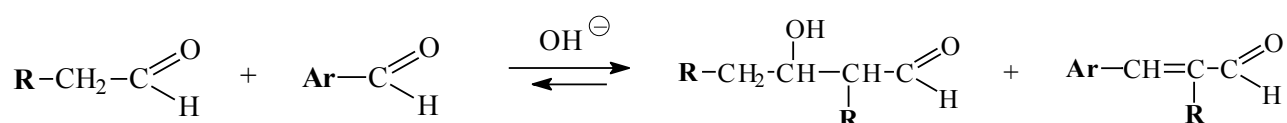
1. Kondensacja dwóch aldehydów zawierających atomy wodoru przy węglu α

Obydwa aldehydy mogą być tu zarówno generatorami, jak i akceptorami karboanionu. Tworzą się CZTERY PRODUKTY i dlatego reakcja ta nie ma znaczenia praktycznego.



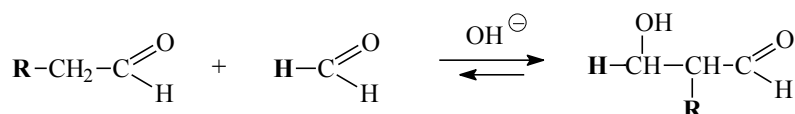
2. Kondensacja aldehydu zawierającego atomy wodoru przy węglu α z ALDEHYDEM AROMATYCZNYM

Tylko jeden aldehyd może być tu generatorem karboanionu, ale obydwa aldehydy mogą być jego akceptorami. Tworzą się DWA PRODUKTY (z których jeden jest aldehydem α,β -nienasyconym) i dlatego reakcja ta nie ma znaczenia praktycznego

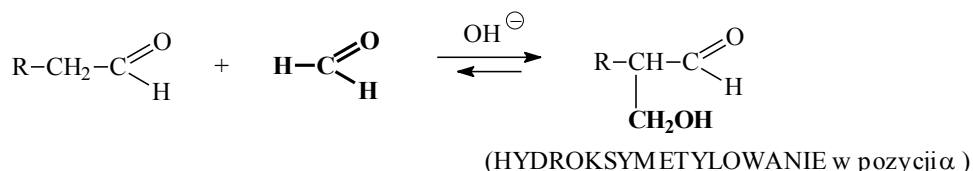


3. Kondensacja aldehydu zawierającego atomy wodoru przy węglu α z FORMALDEHYDEM

Tylko jeden aldehyd może być tu generatorem karboanionu, zaś akceptorem jest - ze względu na małe przeszkody steryczne - głównie formaldehyd. Tworzy się JEDEN PRODUKT.

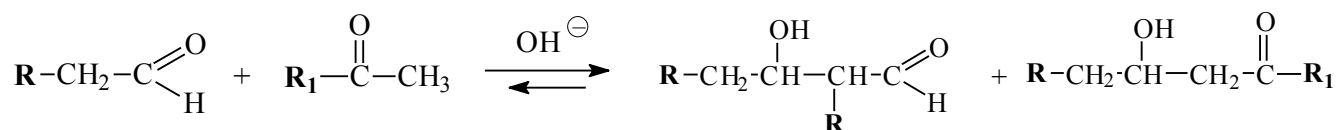


Inny zapis tej samej reakcji:



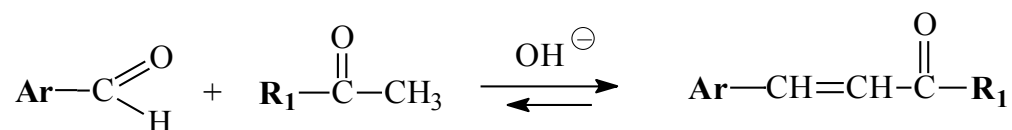
4. Kondensacja ketonu zawierającego atomy wodoru przy węglu α z ALDEHYDEM zawierającym atomy wodoru przy węglu α

Generatorem karboanionu może być zarówno aldehyd jak i keton, zaś akceptorem - jedynie aldehyd. Tworzą się DWA PRODUKTY i dlatego reakcja ta nie ma znaczenia praktycznego

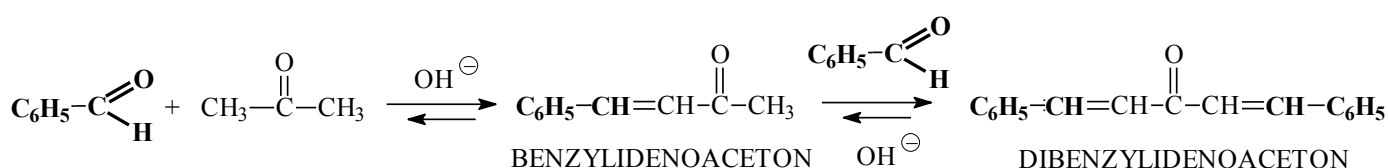


5. Kondensacja **ketonu** zawierającego atomy wodoru przy węglu α z ALDEHYDEM AROMATYCZNYM

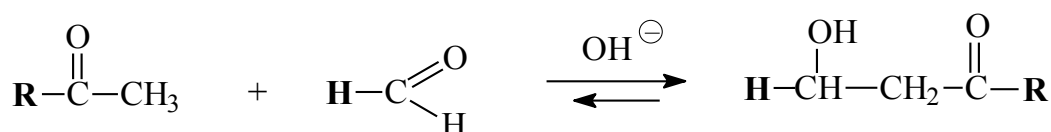
Tylko keton może być tu generatorem karboanionu, zaś akceptorem - jedynie aldehyd. Tworzy się JEDEN PRODUKT (keton α,β -nienasycony)



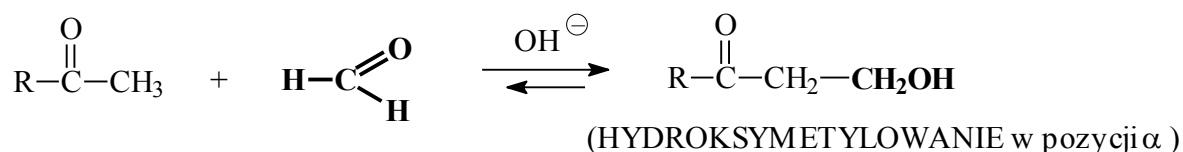
Ważnym przykładem tego typu kondensacji jest reakcja acetonu z benzaldehydem. W zależności od proporcji reagentów i warunków reakcji (reakcja w środ. wodnym lub wodno-alkoholowym) tworzy się BENZYLIDENOACETON (**bezbarna ciecz**) lub DIBENZYLIDENOACETON (**kryształy o żółtej barwie**)



6. Kondensacja **ketonu** zawierającego atomy wodoru przy węglu α z FORMALDEHYDEM
Tylko keton może być tu generatorem karboanionu, zaś akceptorem - jedynie formaldehyd. Tworzy się JEDEN PRODUKT.

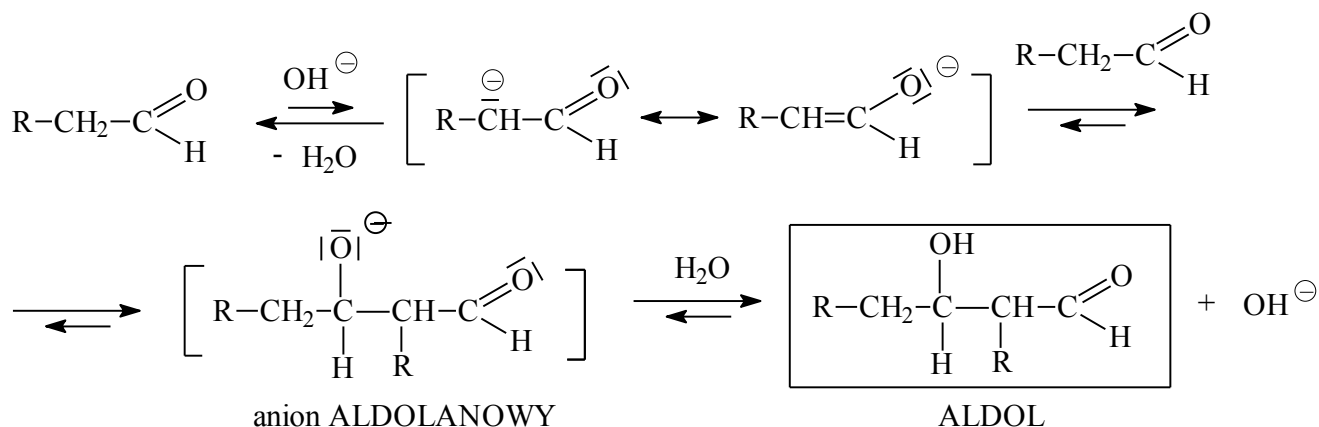


Inny zapis tej samej reakcji:

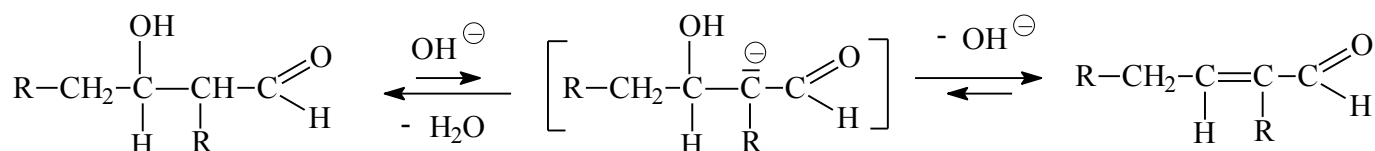


MECHANIZM Kondensacja aldolowa ALDEHYDÓW zawierających atomy wodoru przy węglu α

Etap tworzenia ALDOLU:

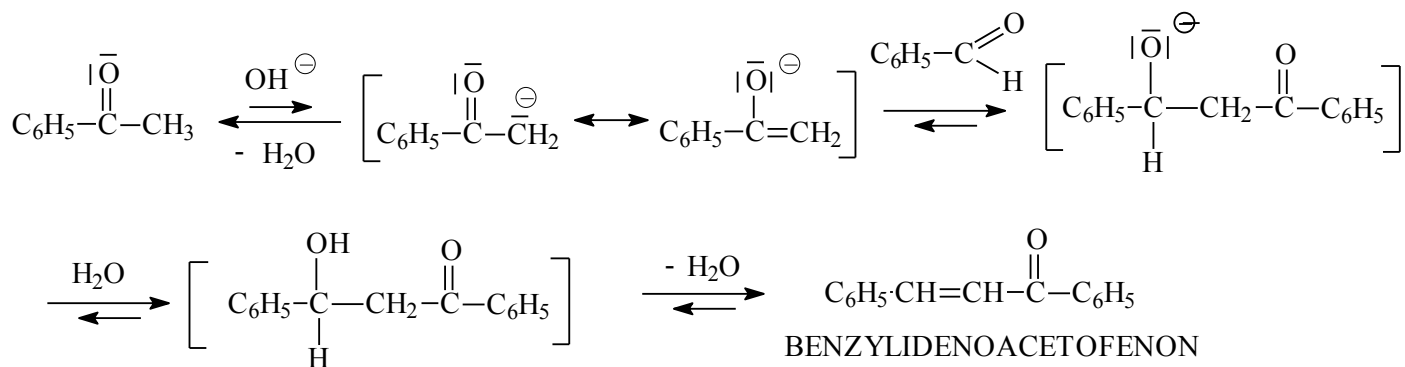


Etap DEHYDRATACJI:



Komentarz: Anion OH^- odrywa proton w pozycji α cząsteczki aldehydu i tworzy się mezomeryczny karboanion. Karboanion ten atakuje następną cząsteczkę aldehydu tworząc anion aldolanowy, który pod wpływem wody przechodzi w ALDOL. W podwyższonej temperaturze zachodzi proces odwodnienia aldolu do ALDEHYDU α,β -NIENASYCONEGO

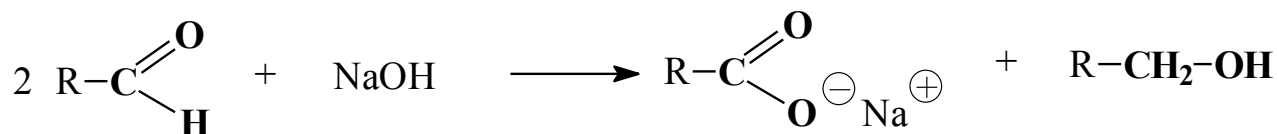
MECHANIZM Kondensacja aldolowa BENZALDEHYDU z ACETOFENONEM



Komentarz: Anion OH^- odrywa proton w pozycji α cząsteczki acetofenonu i tworzy się mezomeryczny karboanion. Karboanion ten atakuje następną cząsteczkę benzaldehydu tworząc anion ketolanowy, który pod wpływem wody przechodzi w KETOL ulegający samorzutnemu odwodnieniu do BENZYLIDENOACETOFENONU

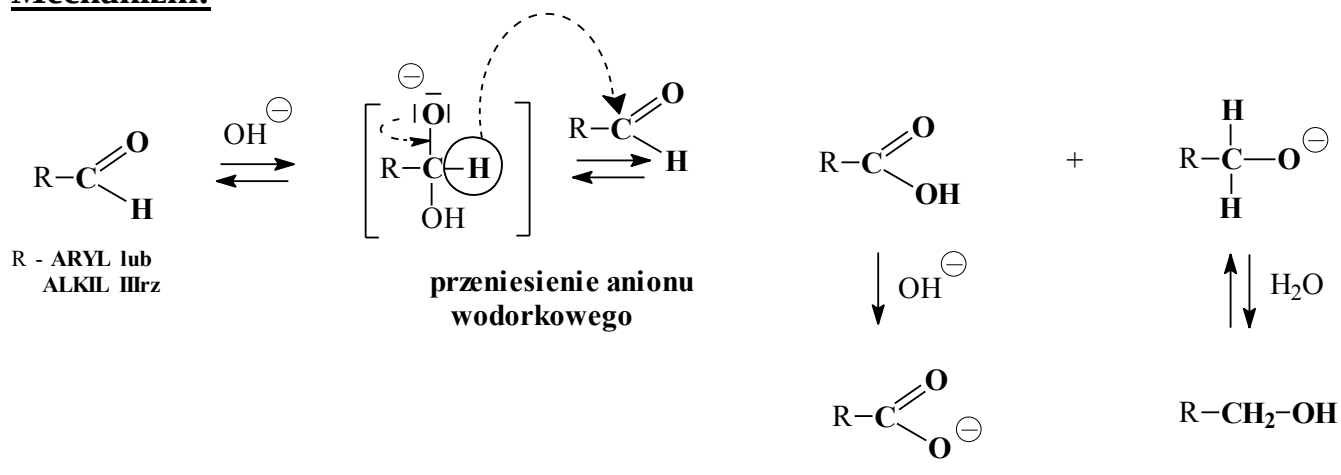
10. REAKCJA CANNIZZARO

ALDEHYDY nie zawierające atomów wodoru przy węglu α ulegają – pod wpływem roztworu NaOH reakcji DYSPROPORCJONACJI, w wyniku której tworzą się: **alkohol pierwszorzędowy** oraz **sól kwasu karboksylowego**. Reakcja przebiega w ostrzejszych warunkach niż kondensacja aldolowa (stosuje się większe stężenie NaOH (50%) oraz podwyższoną temperaturę).

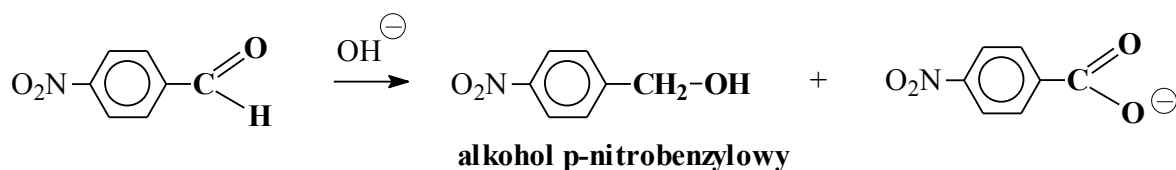


R - ARYL lub
ALKIL III rz

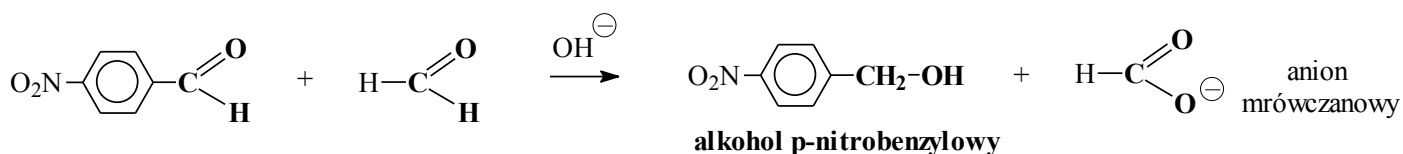
Mechanizm:



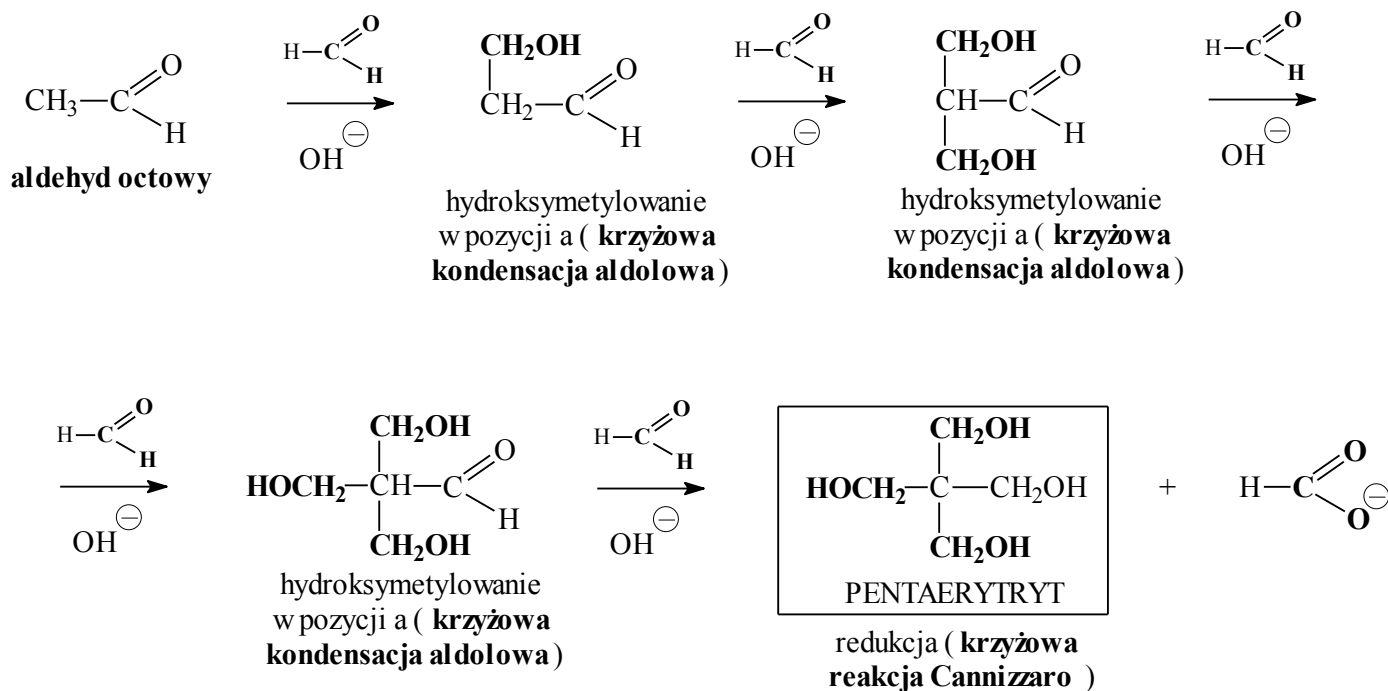
Reakcję tę stosuje się W SYNTEZIE ORGANICZNEJ do redukcji takich aldehydów, których ze względu na inne podstawniki obecne w cząsteczce **nie można** redukować katalitycznie lub za pomocą wodorków. Można na przykład tą metodą redukować aldehyd *p*-nitrobenzoesowy.



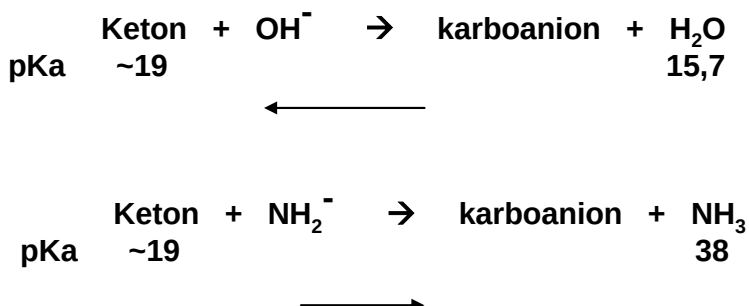
W reakcji tej jednak traci się połowę substratu (ponieważ ulega ona utlenieniu do karboksylanu). Niedogodność tę można usunąć stosując tzw. **krzyżową reakcję Cannizzaro**, w której obok zredukowanego aldehydu używa się FORMALDHYDU. Formaldehyd łatwiej przyłącza anion wodorkowy (z względu na steryczne) i dlatego ulega w tej reakcji utlenieniu.



Bardzo spektakularnym połączeniem krzyżowej kondensacji aldolowej i krzyżowej reakcji Cannizzaro jest przemysłowa synteza pentaerytrytu – z aldehydu octowego i formaldehydu: Reakcja jest czteroetapowa, ale etapy te przebiegają jeden po drugim w jednym naczyniu reakcyjnym.



11. Alkilowanie ketonów



Pod wpływem anionów hydroksylowych wytwarza się tylko znikoma ilość anionów enolanowych. Dodanie mocniejszej zasady zwiększa ilość tych jonów. Należy użyć mocnej zasady i słabego nukleofila aby zmniejszyć możliwość przebiegu konkurencyjnej reakcji substytucji nukleofilowej do grupy karbonylowej. Tę rolę może spełniać diizopropylamidek litu (LDA). Wytworzony anion może wziąć udział w reakcji substytucji nukleofilowej z pierwszorzędowymi fluorowcopochodnymi.

